

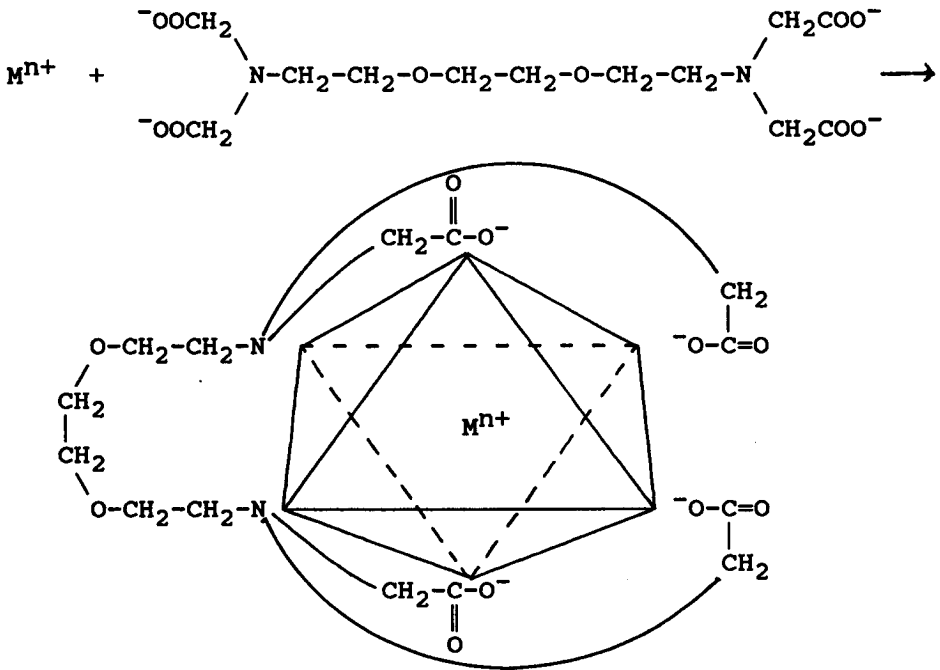
Ruimtelijke ordening bij titraties met chelaten

Inleiding

Bij de titratie van metalen met chelaten, wordt algemeen aangenomen dat één chelaation reageert met één metaalion waarbij het chelaat als een insect rond het metaal kruipt.

De meest logische ruimtelijke structuur zet het metaalion in het midden van een octaëder met aan de hoekpunten enerzijds stikstofatomen die een dative binding aangaan met het metaalion en anderzijds de negatief geladen zuurstofatomen van de carboxylaten. De overblijvende ladingen worden door een alkalimetaalion geneutraliseerd.

Reactie van een metaalion met ethyleenglycolbis(β-amino-ether)-N-N'-tetra-acetaat (EGTA of Z^4).



Als we de twee stikstofatomen als voornaamste 'bindingsagenten' beschouwen is het niet moeilijk om hiervan krabbescharen te maken die een prooi vastnemen zoals een krab een prooi stevig vastpakt. De naam chelaat is zoals in het Griekse woordenboek kan gevonden worden, een afleiding van Cheilei en dit betekent *krabbeschaar*.

Het metaalion is dus vastgegrepen zoals de prooi van de krab, al zouden we moeten we over een insect spreken, want volgens het model komen er zes 'bindingspoten' voor.

In elk geval is het metaal langs alle zijden ingesloten, waardoor de stabiliteit van dit complex verklaard wordt.

Tot nog toe bestaan er geen aanwijzingen dat dit model in een waterige oplossing niet zou bestaan. Steeds titreert men 1 mol EGTA met 1 mol metaalion, in waterig midden wel te verstaan.

Chelaattitraties in niet waterig midden

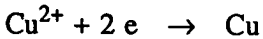
Net zoals bij zuur-base-titraties, zijn chelaattitraties uit te voeren in niet waterig midden.

Wanneer metalen in olie zijn opgelost is het niet meer dan logisch om deze rechtstreeks in olie te bepalen en olie is geen water.

Wolf Oil Hemiksem moet regelmatig 'afgewerkte olie' onderzoeken op metalen. Afgewerkte olie is olie die ongeveer 10 000 kilometer in een of andere moter heeft meegedraaid. Koper kan niet teruggevonden worden in deze verbruikte olie, maar om EGTA-titraties met autotitrator en aanverwante toestellen te bepalen gebruikt men een koperelektrode. Aan de onbekende moet een minieme hoeveelheid koperionen toegevoegd worden.

Voor de titratie begint is de spanning van de koperelektrode evenredig met de koperionenactiviteit.

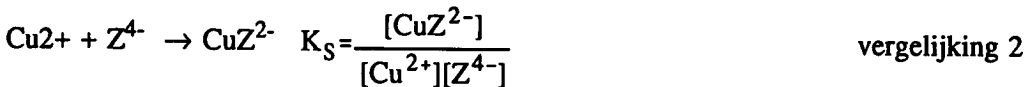
De eerste druppel EGTA titreert de koperionen tot een stabiel complex, zodat de koperelektrode een potentiaal meet die uitsluitend afhangt van de chelaatactiviteit.



$$U = U_0 + U_N \log [\text{Cu}^{2+}] \quad \text{vergelijking 1}$$

met U_N de Nernst slope : 29,58 mV voor koperionen.

Door de titratie met het chelaat EGTA (symbool Z^4^-) ontstaat een stabiel complex



$$U = U_0 + U_N \log [\text{Cu}^{2+}] = U_0 + U_N \log \frac{[\text{CuZ}^{2-}]}{K_S [Z^{4-}]} \quad \text{vergelijking 3}$$

Na het ontstaan van het complex is $[\text{CuZ}^{2-}]$ een constante, zodat U alleen afhangt van $[Z^4^-]$.

Het is niet meer dan logisch eerst het gedrag van koper ten opzichte van EGTA te onderzoeken, alvorens andere metalen met EGTA-titraties op het spoor te komen.

Bij deze studie viel de keuze van het oplosmiddel op een mengsel van *isopropylalkohol* (*2-propanol*), *dimethylsulfoxide* en *chloorbenzeen*. Isopropylalkohol en dimethylsulfoxide zijn als mengsel oplosbaar in chloorbenzeen.

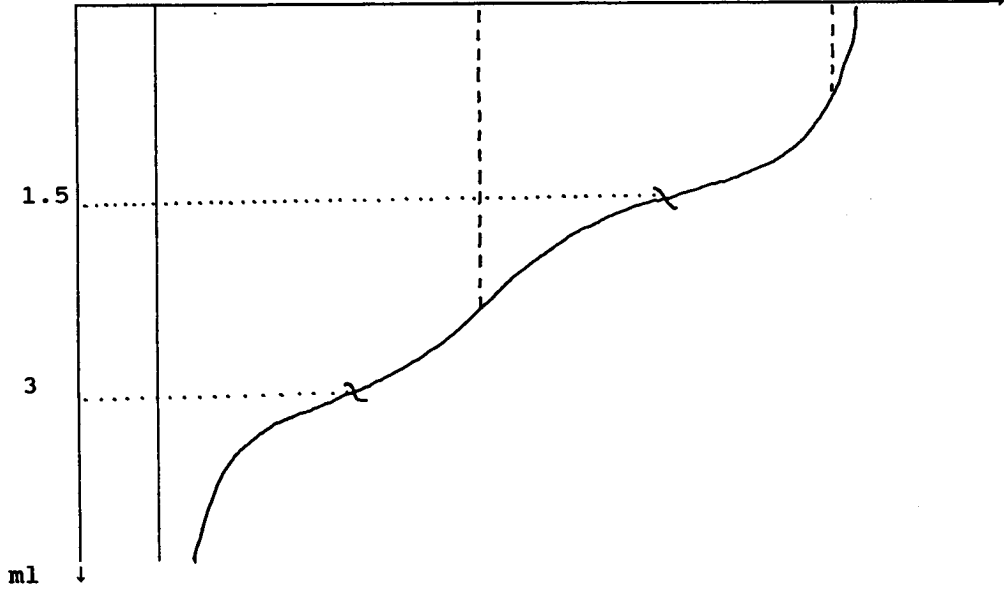
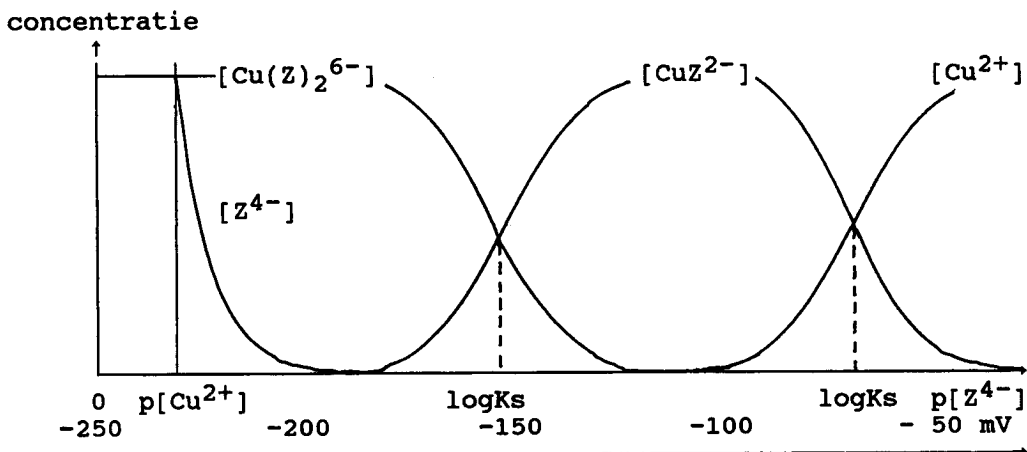
In feite zit het zo: chloorbenzeen is het beste oplosmiddel om metalen in minerale oliën te bepalen. Dimethylsulfoxide heeft een hoge diëlektriciteitsconstante en isopropylalcohol zorgt ervoor dat dimethylsulfoxide oplost in chloorbenzeen.

De EGTA wordt tienmaal meer geconcentreerd in water opgelost, zodat op het einde van de titratie bijna geen viercomponenten mengsel ontstaat.

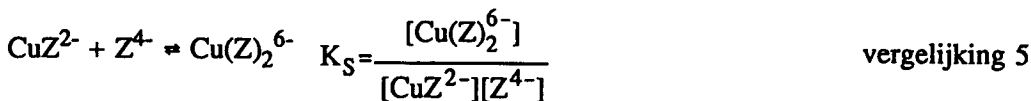
De titratie zelf werd uitgevoerd met een autotitrator van Mettler DL 21.

De titratie wordt gevolgd met een koper-selectieve elektrode Orion 94-29SC en een dubbele-junctie zilver-zilverchloride referentie-elektrode Orion 90-200.

Het resultaat geeft twee equivalentiepunten :



Het bovenste deel van de figuur wordt verkregen uit vergelijkingen 2,5 en 6 :



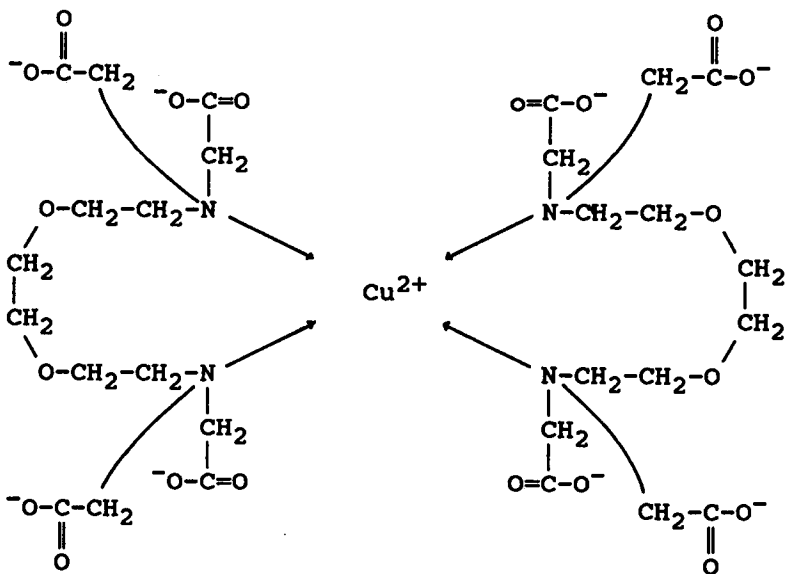
Nadere details hierover kan men vinden in 'Complexometrische titraties in grafieken' VCV-Tijdingen 1985 nr. 1.

De twee equivalentiepunten zijn te vinden op 1,50 en 3,00 ml.

De proef is herhaalbaar maar over het reproduceren is niets geweten.

Besluit

Het is dus zeker dat er twee chelaatmoleculen op het koperion komen. Dit betekent dat het beeld van de octaëder moet verlaten worden. Meest waarschijnlijk wordt een tetraëder of een planaire structuur gevormd, met aan de hoekpunten de stikstofatomen. Er komt dan een datieve sp^3 - of dsp^2 - binding voor tussen het koperion en de stikstofatomen.



In waterig midden komt deze structuur niet voor. Een mogelijke oorzaak zou kunnen zijn dat de $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ groepen door waterstofbruggen gebonden worden aan water, zodat deze uitsteeksels groter zijn en het metaalion afschermen van een tweede chelaation.

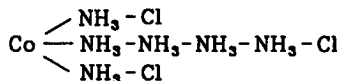
Tot nog toe werden geen twee equivalentiepunten waargenomen bij andere metaalionen. Eerlijkheidshalve moet vermeld worden dat er slechts twee ionen verder werden onderzocht (calciumionen en magnesiumionen).

Met dank aan de heer Slegers, hoofd van het labo van Wolf Oil Hemiksem, alwaar dit onderzoek werd uitgevoerd.

Walter Mertens
Analytische Chemie
KIHA

Nobelprijs voor de chemie (1913): Alfred Werner

In 1890 begon deze jonge Zwitserse organochemicus (1866-1919) enthousiast aan de studie van een cobaltcomplex, toen beschreven als



Hij ontwikkelde een theorie over de coördinatieve binding in 1893. Dit was een grote stap in het begrijpen van de natuur van anorganische verbindingen.

Hij was tevens de eerste om aan te tonen dat stereoisomerie niet alleen aan asymmetrische koolstof is toe te schrijven maar een algemeen verschijnsel is. Zijn bijdragen waren van grote betekenis voor de stereochemie rond stikstof en voor de structuur van transitietaalcomplexen.