

TITRIMETRIJA (VOLUMETRIČNE METODE ANALIZE)

- Titracija: Koncentracijo določimo z merjenjem volumna reagenta z znano koncentracijo!
- Retitracija (titriramo presežek!)

Standardne raztopine (raztopine, s katerimi titriramo)

- Raztapljanje čistih substanc
- Standarizacija (titracija)

Primarni standardi (zahteve):

- najvišja možna čistota
- obstojnost (atmosfera!)
- nehogroskopičnost
- cena
- čim večja molekulska masa

Standardne raztopine za titracijo

Lastnosti standardnih raztopin:

Standardna raztopina mora imeti naslednje lastnosti:

- časovna obstojnost (nekaj mesecev)
- reakcija s komponento, ki jo določamo mora biti hitra!
- reakcija mora biti popolna!
- reakcijo moramo definirati s kemijsko enačbo
- mogoča mora biti določitev končne točke titracije

Titracije

- Končna točka titracij : Ekvivalentna točka titracij

Ugotavljanje končne točke titracij:

1. Sprememba barve:

- Reagent
- Komponenta, ki jo določamo
- Indikator

2. Sprememba različnih fizikalnih lastnosti

- Električni potencial
- Prevodnost
- Temperatura
- Lomni količnik
- Barva
-

Vrste titracij

- Nevtralizacijske titracije
- Obarjalne titracije
- Kompleksometrične titracije
- Oksidacijsko reduksijske titracije

Koncentracijske enote:

- p vrednosti: $-\log(x) = pX$
- Titer
- normalnost

Titracijske krivulje

Primeri

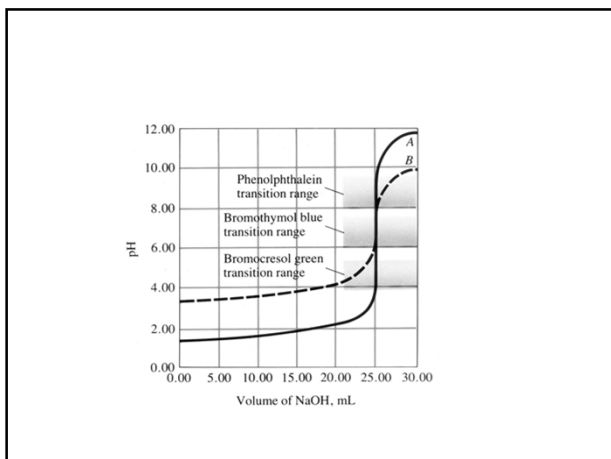
- Titracija močnih kislin ali baz
- Titracije šibkih kislin ali baz
- Obarjalne titracije
- Titracije večbaznih kislin

Titracije močnih kislin ali baz

Primeri

- 50 ml 0,1 M HCl titriramo z 0,1 M NaOH
- 50 ml 0,1 M NaOH titriramo z 0,1 M HCl

Izračunajte pH po dodatku 10; 40; 49; 49,9; 50; 50,1; 51 in 60 ml reagenta in skicirajte titracijsko krivuljo!

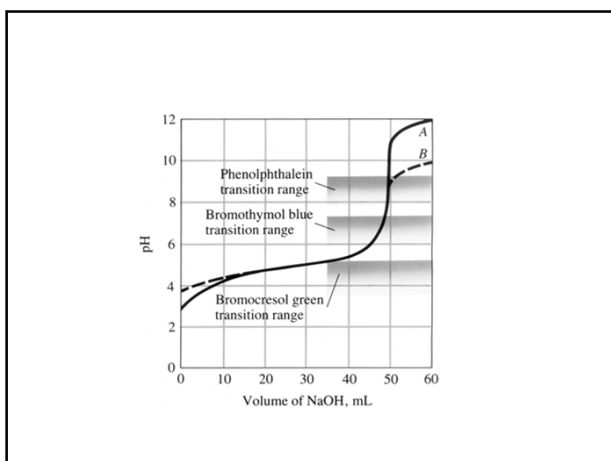


Titracija šibkih kislin ali baz

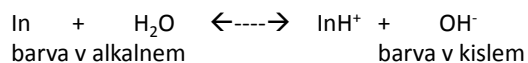
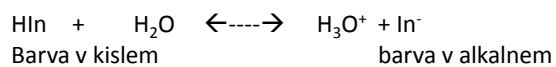
• Primer:

Titrimo 50 ml 0,1 M šibke kisline ($K_a = 10^{-5}$) z 0,1 M NaOH

Izračunajte pH po dodatku 10; 40; 49; 49,9; 50; 50,1; 51 in 60 ml NaOH in skicirajte titracijsko krivuljo!



Indikatorji



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_a$$

$$\frac{[\text{InH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{In}]} = K_b$$

INDIKATORJI

Barva v kislem:

$$\frac{[\text{HIn}^-]}{[\text{In}]} \geq \frac{10}{1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \geq K_a * (10/1)$$

Barva v alkalnem:

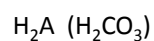
$$\frac{[\text{HIn}^-]}{[\text{In}^-]} \leq \frac{1}{10}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < K_a * (1/10)$$

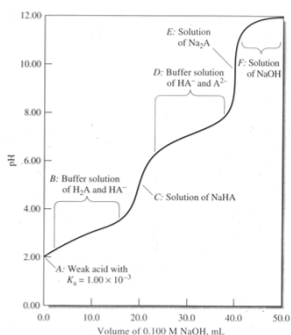
- pH (barva v kislem): = $-\log(K_a * 10) = \text{p}K_a + 1$
- pH (barva v alkalnem) = $-\log(K_a/10) = \text{p}K_a - 1$

Območje indikatorja : $\text{p}K_a \pm 1$

Titracija večbaznih kislin z močno bazo

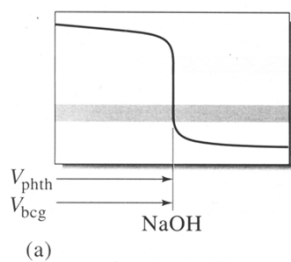


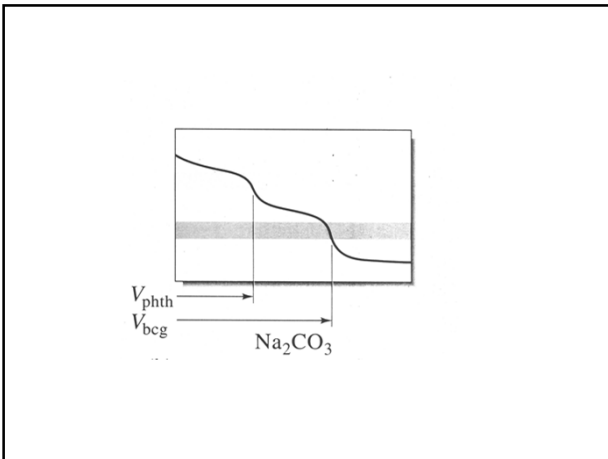
Titracijska krivulja pri titraciji dvobazne šibke kisline z močno bazo

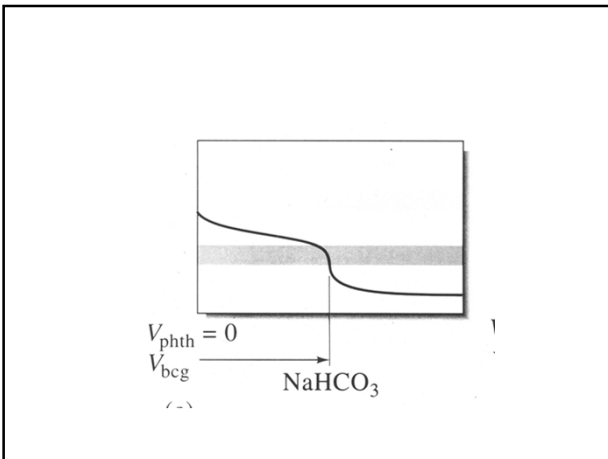


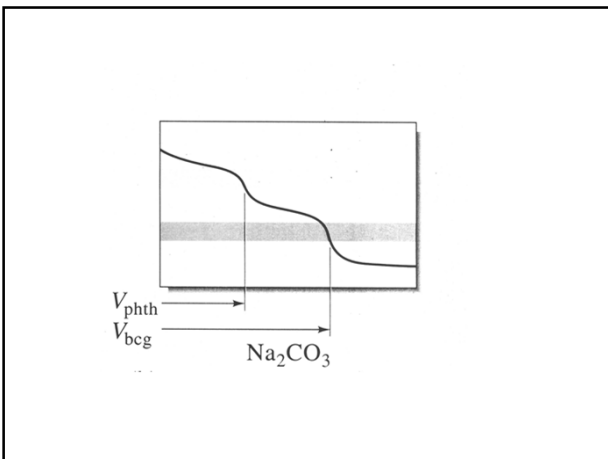
Titracija mešanice

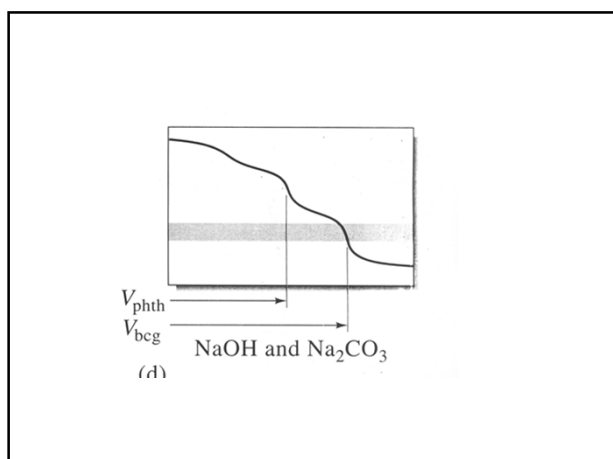
Primer:
 $NaOH, Na_2CO_3, NaHCO_3, H_2CO_3$

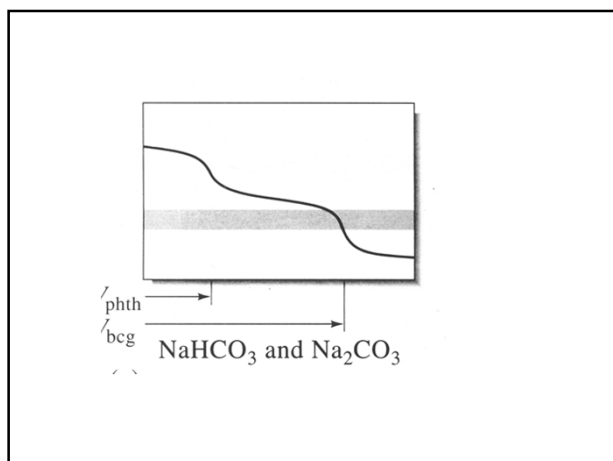








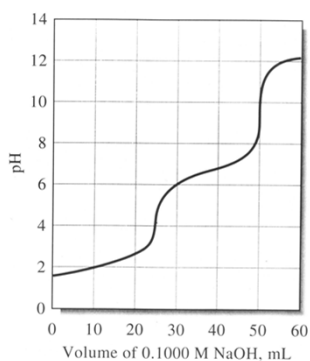


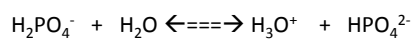


Titracija H₃PO₄

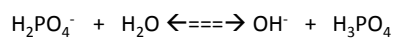
- $K_{a1} = 7,11 \times 10^{-3}$
- $K_{a2} = 6,32 \times 10^{-7}$
- $K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13}$

- Samo 2 ekvivalentni točki!



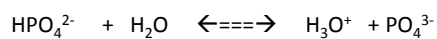


$$K_{a2} = 6,32 \times 10^{-8}$$

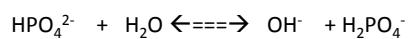


$$K_{b3} = K_w / K_{a1} = 1,41 \times 10^{-12}$$

$K_{a2} \gg K_{b3}$ Raztopina je kislina, zato jo titiramo z bazo!



$$K_{a3} = 4,5 \times 10^{-13}$$



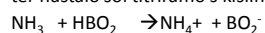
$$K_{b2} = K_w / K_{a2} = 1,58 \times 10^{-7}$$

$K_{b2} \gg K_{a3}$ Raztopina je bazična. Titiramo jo s kislino!

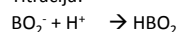
Primeri uporabe nevtralizacijskih titracij

Določevanje dušika po Kjeldahlu:

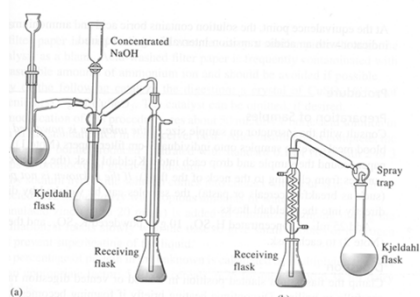
Princip: Vzorec (npr. organsko snov, ki vsebuje dušik) razkrojimo s kisljinami. Najpogosteje uporabimo žveplovo(VI) kislino. Nato dušik reduciramo z elementarnim Zn ali Dewardovo zlitino. Nato raztopino naalkalimo (dodatek NaOH) ter s segrevamo. Sproščeni NH_3 destiliramo in ga uvajamo v znano možino standardne raztopine kisline. Presežno kislino nato titriramo z NaOH. Amoniak lahko uvajamo tudi v raztopino šibke kisline (npr. HBO_2) ter nastalo sol titriramo s kislino



Titracija:



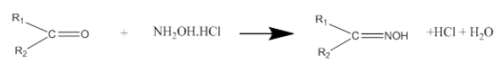
Destilacijski pripravi za določevanje dušika po Kjeldahlu



- Določevanje spojin, ki vsebujejo karboksilne ali sulfonilne skupine (titracija š. kisljin!)
- Določevanje aminov (titracija š. baze)
- Določevanje estrov:
Izvedemo saponifikacijo z dodatkom presežne baze
 $\text{R}_1\text{COOR}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{R}_1\text{COO}^- + \text{HOR}_2$
Presežno bazo nato titriramo z močno kislino!
- Določevanje spojin, ki vsebujejo hidroksilne skupine (R-OH)
Vzorcu dodamo anhidrid oetne kisline $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ in izvedemo naslednjo reakcijo:
 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOR} + \text{CH}_3\text{COOH}$
Nato dodamo vodo:
 $\text{CH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COOH}$
Izvedemo 2 titraciji:
1. titracija titracija dodanega anhidrida po reakciji z vodo
2. titracija titracija vzorca po dodatku anhidrida, izvedeni reakciji in dodatku vode.

- Določevanje aldehydov in ketonov:

1. Izvedemo reakcijo s hidroksilamin hidrokloridom (segrevanje!)



2. Titriramo sproščeno HCl

Obarjalne titracije

- Titracijske krivulje

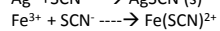
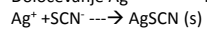
Končna točka titracije:

- Nastanek sekundarne oborine (Mohrova metoda); kloridni, bromidni ioni, kisle raztopine



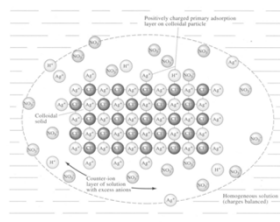
- Nastanek obarvanega kompleks (Vohardova metoda)

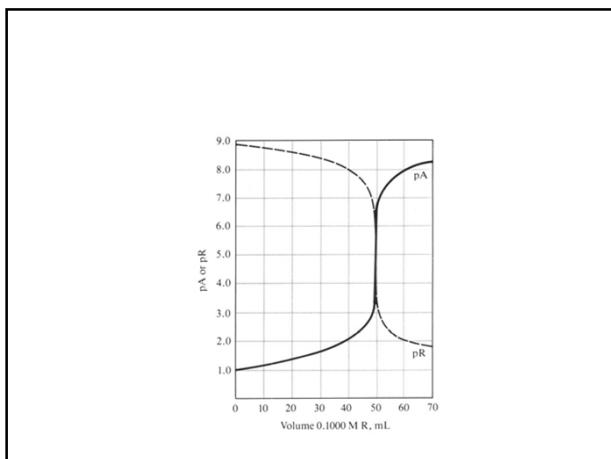
Določevanje Ag^+ - indirektno določevanje Cl^-

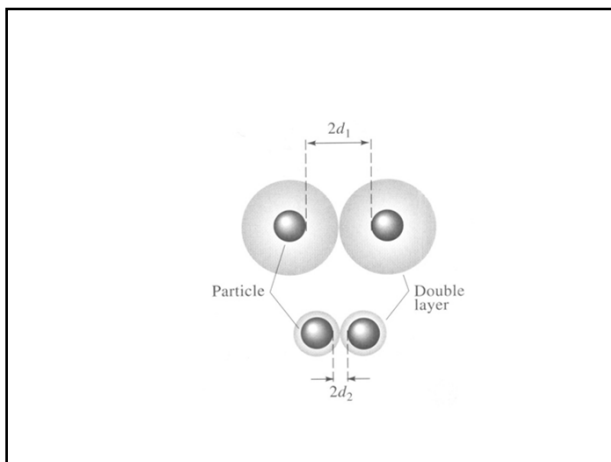


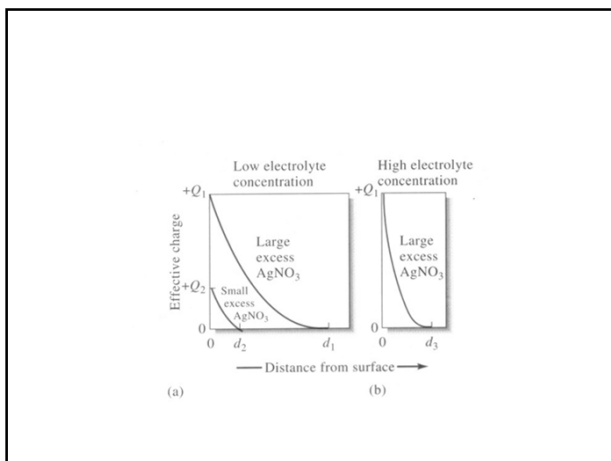
- Adsorpcijski indikatorji (Fajansova metoda)

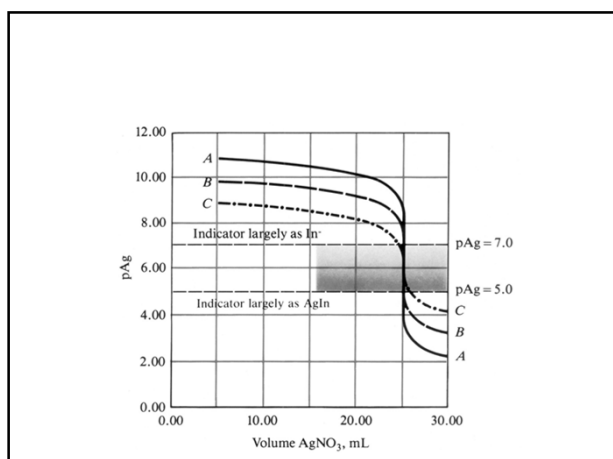
Kloridni ioni, $AgCl$, naboj oborine Adsorpcija fluoresceina!











Kompleksometrične titracije

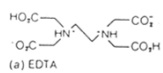
Kelati:

Ligandi (donorji elektronskih parov)

Kovinski ioni (akceptorji elektronskih parov)

- Koordinacijske vezi!

Pomemben ligand: EDTA (etilen-diamino očetna kislina (6 vezni ligand!))



$M^{n+} + L^{4-} \rightleftharpoons ML^{(n-4)-}$; $K_{st} = \frac{[ML^{(n-4)-}]}{[M^{n+}][L^{4-}]}$.

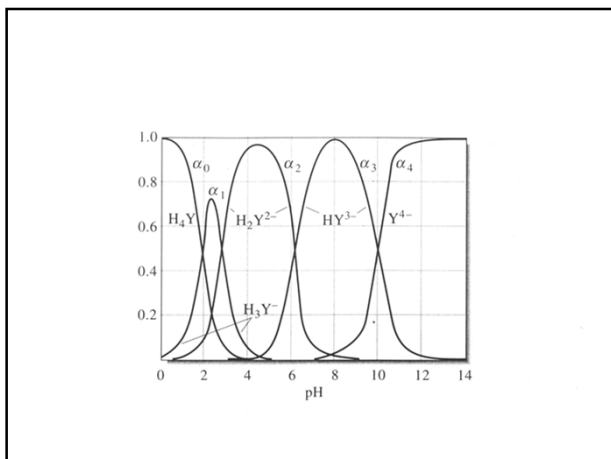
Konstante stabilnosti nekaterih kovinskih-EDTA kelatov

Ion	log K_{st}	Ion	log K_{st}
Tl ⁺	6,54	Zn ²⁺	16,50
Ag ⁺	7,32	Pb ²⁺	18,04
Ba ²⁺	7,86	Ni ²⁺	18,62
Mg ²⁺	8,79	Cu ²⁺	18,80
Ca ²⁺	10,69	Hg ²⁺	21,70
Fe ²⁺	14,32	Cd ²⁺	23,4
Al ³⁺	16,3	Fe ³⁺	25,1
Co ²⁺	16,31	Bi ³⁺	27,8
Cd ²⁺	16,46	Zr ⁴⁺	29,5

Prost ligand L⁴⁻ ima izrazite **bazične** lastnosti

$$\alpha_{L^{4-}} = \frac{[L^{4-}]}{C} = f(\text{pH});$$

C je celokupna koncentracija nevezane EDTA



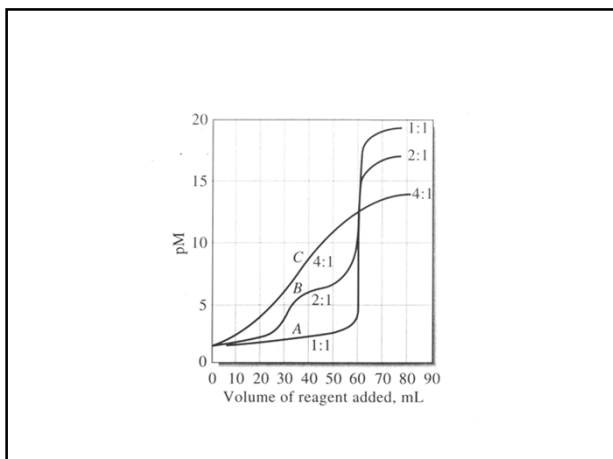
Pogojne konstante stabilnosti (konstante pri določenem pH !)

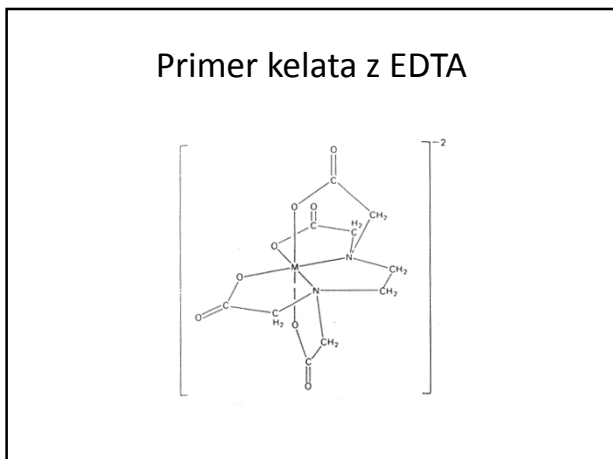
$MY^{n-4} \rightleftharpoons M^{n+} + Y^{4-}$ $K_{nest} = 1/K_{st}$

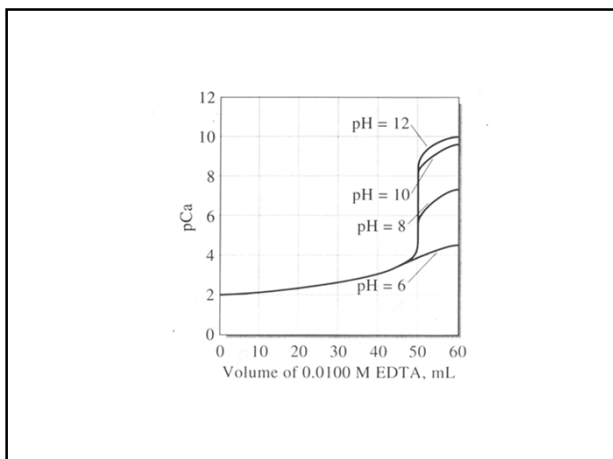
$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} \cdot [EDTA]$

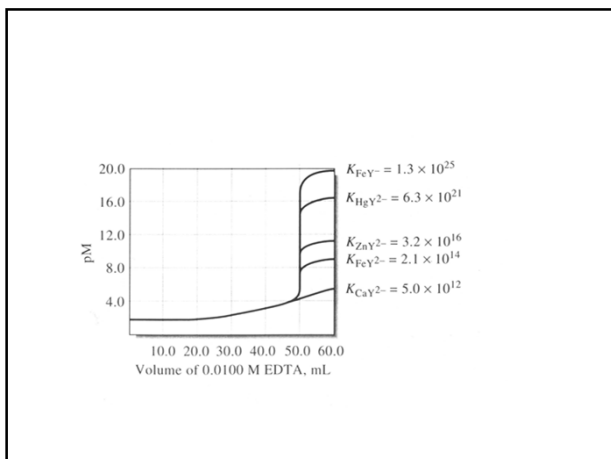
$$K_{nest} = \frac{1}{K_f} = \frac{[M^{n+}][Y^{4-}]}{[MY^{n-4}]} = \frac{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}{[MY^{n-4}]}$$

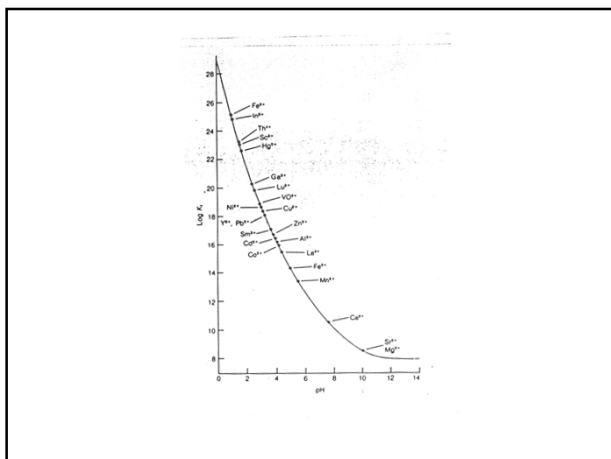
$K'_{MY} = \alpha_{Y^{4-}} \cdot K_f$ (pogojna konstanta stabilnosti!)





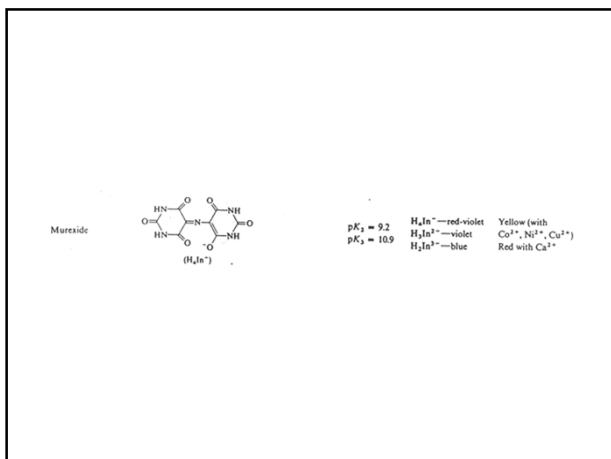


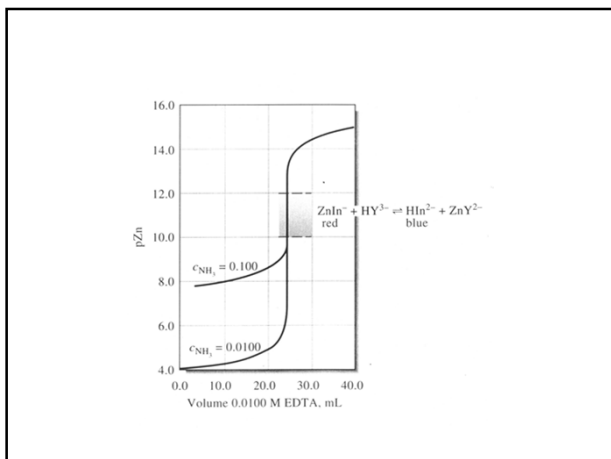


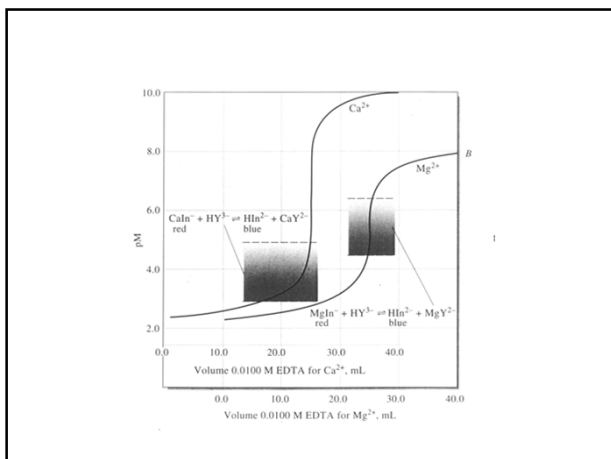


Indikatorji pri kompleksometričnih titracijah

<p>Eriochrome black T</p> <p style="text-align: center;">(H_2In^{2-})</p>	<p> $pK_1 = 6.3$ $pK_2 = 11.6$ </p>	<p> H_2In^{2-} — red HIn^{3-} — blue In^{3-} — orange </p> <p style="text-align: right;">Wine-red</p>
<p>Murexide</p> <p style="text-align: center;">(H_4In^0)</p>	<p> $pK_2 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$ </p>	<p> H_4In^0 — red-violet H_3In^{1-} — violet H_2In^{2-} — blue </p> <p style="text-align: right;"> Yellow (with $Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$) Red with Ca^{2+} </p>





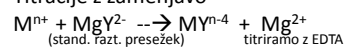


Načini titracij z EDTA

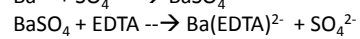
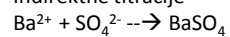
Direktna titracija

Retitracija (presežek EDTA titriramo s standardno raztopino kovinskih ionov)

Titracije z zamenjavo



Indirektna titracije



Presežek EDTA titriramo s standardno raztopino kov. ionov!
