Analizna kemija I

6. Obarjalne titracije

Obarjalne titracije

- Za obarjalne titracije lahko uporabimo večino reakcij, ki so uporabne v gravimetriji.

➢ **Argentometrične** titracije: titracije s standardno raztopino $AgNO_3$:

$$X^- + Ag^+ \leftrightarrow AgX_{(s)};\ K_t = \frac{1}{K_{sp}}$$

- Titracijsko krivuljo $pX = f(V_{AgNO_3})$ izračunamo iz enačbe za **električno nevtralnost**:

$$[Ag^+] + [Na^+] = [X^-] + [NO_3^-]$$

$$[Na^+] = C_{NaX}^V = \frac{C_{NaX}^0 V_{NaX}}{V_{NaX}+V_{AgNO_3}},\ [NO_3^-] = C_{AgNO_3}^V = \frac{C_{AgNO_3}^0 V_{AgNO_3}}{V_{NaX}+V_{AgNO_3}}$$

$$[Ag^+] + C_{NaX} = C_{AgNO_3} + [X^-] \Rightarrow [X^-] \approx C_{NaX} - C_{AgNO_3}$$

Primer: titracija 50 mL 0,0050 M NaBr z 0,010 M $AgNO_3$ ($K_{sp} = 5{,}2\ x\ 10^{-13}$)

$$Br^- + Ag^+ \leftrightarrow AgBr_{(s)};\ K_t = \frac{1}{[Br^-][Ag^+]} = \frac{1}{K_{sp}} = 1{,}92x\ 10^{12}$$

Ekvivalentna točka bo dosežena pri volumnu V_e, ko je $n(Br^-) = n(Ag^+)$

$$V_{Ag^+}^e = \frac{V_{Br^-}\ x\ C_{Br^-}}{C_{Ag+}} = \frac{50\ x\ 0{,}005}{0{,}01} = 25\ mL$$

$V = 0$ ⟹ $[Br^-]_0 = 0{,}005\ M; pBr = -\log 0{,}005 = 2{,}30$

$0 < V < 24{,}9$ mL ⟹ $[Br^-] = C_{NaBr} - C_{AgNO_3} + [Ag^+] \approx C_{NaBr} - C_{AgNO_3} = \frac{\Delta n_{Br^-}}{\sum V}$

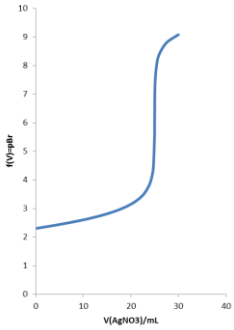
24,95 mL < V < 25,05 mL ⟹ $[Br^-] = \frac{\Delta n_{Br^-}}{\sum V} + \frac{K_{sp}}{[Br^-]}$

$V = V_e$ ⟹ $[Br^-] = [Ag^+] = (K_{sp})^{1/2} = 7{,}21\ x10^{-7}, pBr = pAg = 6{,}14$

$V > V_e$ ⟹ $[Ag^+] = C_{AgNO_3} - C_{NaBr} + [Br^-] \approx C_{AgNO_3} - C_{NaBr} = \frac{\Delta n_{Ag^+}}{\sum V}$

Titracija 50 mL 0,005 M NaBr z 0,010 M $AgNO_3$

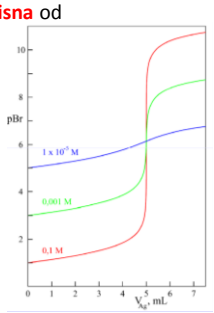
$V(AgNO_3)$	Delež titracije	[Br⁻]	*p*Br
0	0	0,005	2,301
1	0,04	0,00470588	2,327
2	0,08	0,00442308	2,354
23	0,92	0,00027397	3,562
24	0,96	0,00013514	3,869
24,5	0,98	6,7114E-05	4,173
24,75	0,99	3,3445E-05	4,476
24,975	0,999	3,3344E-06	5,477
25	1	7,2111E-07	6,142
25,1	1,004	3,9052E-08	7,408
25,5	1,02	7,852E-09	8,105
26	1,04	3,952E-09	8,403
30	1,2	8,32E-10	9,080



Vplivi na obliko titracijske krivulje

- Oblika titracijske krivulje **je odvisna** od
  - ➢ Konstante titracije
  - ➢ Koncentracije reaktantov
  - ➢ Topnostnega produkta

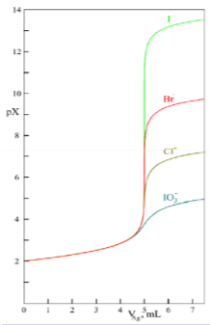
$$Br^- + Ag^+ \overset{K_t}{\rightarrow} AgBr_{(s)};$$
$$K_t = \frac{1}{[Br^-][Ag^+]} = \frac{1}{K_{sp}}$$



Titracija 0,1 M, 0,001 M in 10^{-5} M Br⁻

Vpliv K_{sp} na obliko titracijske krivulje

Spojina	K_{sp}
$AgIO_3$	$3{,}1 \times 10^{-8}$
AgCl	$1{,}82 \times 10^{-10}$
AgBr	$5{,}2 \times 10^{-13}$
AgI	$8{,}3 \times 10^{-17}$



Titracija 0,01 M NaX z 0,01 M $AgNO_3$

Kako določimo končno točko?

- **Turbidimetrija** – raztopina se v ekvivalentni točki zbistri,
- Kemijski indikatorji,
- Instrumentalna indikacija.

$$Ag^+ + Ind \xrightarrow{K_{Ind}} AgInd; \quad K_{Ind} = \frac{[AgInd]}{[Ag^+][Ind]}$$

Blizu E.T. $\frac{[AgInd]}{[Ind]} = K_{Ind}[Ag^+] > 100$

Mohrova metoda

- Indikator $K_2CrO_{4(aq)}$ tvori z Ag^+ioni $Ag_2CrO_{4(s)}$
- Primarna reakcija
  $Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow AgCl;\ K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8\ x\ 10^{-10}$
- Indikatorska reakcija
  $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \leftrightarrow Ag_2CrO_4; K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$
- Ekvivalentna točka:

$$[Ag^+]_e = [Cl^-]_e = \sqrt{K_{sp(AgCl)}} = \sqrt{\frac{K_{sp(Ag_2CrO_4)}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

$$[CrO_4^{2-}]_{min} \geq \frac{K_{sp(Ag_2CrO_4)}}{K_{sp(AgCl)}}$$

Mohrova metoda – stranske reakcije

- Dimerizacija kromata v kislem

$$2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+ \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O$$

- Obarjanje srebrovih ionov v alkalnem

$$2Ag^+ + 2OH^- \leftrightarrow 2AgOH_{(s)} \leftrightarrow 2Ag_2O_{(s)} + H_2O$$
$$7 \leq pH_{opt} \leq 10$$

Volhardova metoda indikacije

- Titrant je standardna raztopina KSCN (NH_4SCN)
- Primarna reakcija
  $Ag^+ + SCN^- \leftrightarrow AgSCN;\ K_{sp} = [Ag^+][SCN^-] = 1{,}1\ x\ 10^{-12}$
- Indikatorska reakcija: kisla raztopina Fe^{3+} ionov (0,001 – 0,1 M)

$$Fe^{3+} + SCN^- \leftrightarrow Fe(SCN)^{2+};\ K_f = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 1{,}4\ x\ 10^2$$

- Uporaba : določanje Fe^{3+} ali indirektne titracije s presežkom Ag^+

$$xCl^- + yAg^+ \leftrightarrow xAgCl + (y-x)Ag^+$$
$$\Delta n(y-x) = n(SCN^-);\ Ag^+ + SCN^- \leftrightarrow AgSCN$$

- Motnje: izmenjalna reakcija – s(AgX) > s(AgSCN):
  $$AgCl_{(s)} + SCN^- \leftrightarrow AgSCN_{(s)} + Cl^-$$
- Rešitev: separacija oborine (filtracija), hidrofobna zaščita $AgCl_{(s)}$ (nitrobenzen)

Adsorpcijski indikatorji: metoda po Fajansu

- Princip: adsorpcija/desorpcija indikatorja na oborino v končni točki
- Indikator: ionizirano organsko barvilo (fluorescein (FL), eozin, dibromofluorescein,...)
  $$FLH + H_2O \leftrightarrow FL^- + H_3O^+;\ (pH > pKa + 1)$$
- Pred E.T. :
  $$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow AgCl_{(s)}\ \|\ Cl^{\delta-}_{ad} \Leftrightarrow FL^-_{ad}$$
  Odboj
- V ekvivalentni točki se presežni naboj $AgCl_{(s)}$ spremeni (iz – v +):
  $$AgCl_{(s)}\ \|\ Ag^{\delta+}_{ad} \Leftrightarrow FL^-_{ad}$$
  Privlak

Uporaba obarjalnih titracij

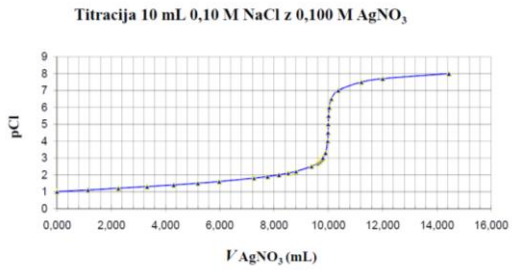
- Argentometrija: titrant AgNO3, standardiziramo ga gravimetrično, elektrogravimetrično, titrimetrično z NaCl (sušen na 550 °C)
- KSCN: primarni standard

Analit	Titrant	Indikacija
$Cl^-, Cl^-, I^-, SCN^-, CNO^-, SeO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, AsO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, C_2O_4^{2-}, S^{2-}$	$AgNO_3$	Mohr, Volhard, Fajans, potenciometrična (Ag/Ag^+), ISE
$Fe(SCN)_6^{4-}$	$AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$	potenciometrična (Ag/Ag^+), ISE
F^-	$La(NO_3)_2$ $Th(NO_3)_4$	F-ISE
SO_4^{2-}	$Ba(OH)_2$ $Pb(NO_3)_2$	Potencimetrična, amperometrična

Uporaba obarjalnih titracij

Analit	Titrant	Indikacija
PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$	$Ba(OH)_2$ $Pb(CH_3COO)_2$	Fajans, amperometrična
Zn^{2+}	$K_4Fe(SCN)_6$	Potenciometrična
Hg_2^{2+}	NaCl	Fajans (bromfenol modro)

Titracija klorida



Titracija jodida in klorida