
VOLUMETRIC ANALYSIS

Volumetric analysis

Titrimetry

- volumetric analysis = titrimetry = titrations
- measured volume of titrant (from burette) is added to titrand (with added indicator) in Erlenmeyer flask to endpoint of titration = equivalence point)



B – titrant (reagent), A – titrand (analyte)

- endpoint determination
 - visual (indicators) subjective method
 - instrumental (measurand = phys-chem.met.), objective met.
- fast chemical reaction (reaching equilibrium)

Classification of titration methods

- methods based on:
 - 1) combination of ions
 - 2) transfer of electrons
- 1)
 - neutralization = acid-base titrations
 - acidimetry (titrant = acid))
 - alkalimetry (titrant = hydroxide, base)
 - precipitation titration – argentometry (Ag^+)
 - complexometric titration
 - chelatometry (H_2Y^{2-})
 - mercurimetry (Hg^{2+})

Classification of titration methods

2)

□ oxidimetric titrations

- manganometry (MnO_4^-)
- cerimetry (Ce^{4+})
- dichromatometry ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)
- bromatometry (BrO_3^-)
- iodometry (I_2)

□ reductometric titrations

- titanometry (Ti^{3+})
- chromometry (Cr^{2+})
- iodometry ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-})

Volumetric vessels

- volumetric cylinder (ČSN 704117, 704118) volume calibrated for emptying
- volumetric flask (ČSN 704106) calibrated for volume included in the flask up to the mark „IN“
- pipettes (ČSN 704119, 704120) emptying (15 sec) do not blow out!!!
 - graduated
 - non-graduated
 - piston pipettes, micropipettes
- burettes (ČSN 704130) outpouring (30-60 sec)
 - parallax error, calibrated beginning with „zero“

Calibration of volumetric vessels

- volume calibrated at 20°C
- correction is necessary for different temperature
- change of concentration of solution is $\pm 0,02\%$ rel. at $\Delta t = \pm 1^\circ\text{C}$
- glass dilatation

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot [1 + \alpha \cdot (t_2 - t_1)]$$

$$V_t = V_{20} \cdot [1 + \alpha \cdot (t - 20)]$$

$$\alpha = 2,65 \cdot 10^{-5} \quad [\text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1}]$$

KS – Kavalier Sázava

Checking calibration – for accurate determination

- procedure: at a given temperature and atmospheric pressure in the laboratory we find mass by weighing H₂O required to fill the container to the mark or to empty the container
- actual weight is compared with tabulated value

Checking calibration

- table value – indicates, depending on temperature, mass of water filling volume of 1000 cm³ at 20° C and 760 torr
- this table value includes:
 - correction for water dilatation with temperature
 - correction for air buoyancy (flask, weight)
 - specific mass of air, corrected for temperature and content of H₂O vapor (50%)
 - correction for thermal dilatation of glass
- table value applies at 760 torr and identical temperature of water and air; if pressure differs from 760 torr, and temperature of H₂O differs from that of air, then correction:
$$\Delta V = m \left[(760.0 - p) \cdot 1.4 + (t_{rz} - t_{H_2O}) \cdot 4 \right] \cdot 10^{-6} \quad [\text{cm}^3]$$

Example

- what is accurate volume of 250 cm³ volumetric flask at 20°C, if water mass (17°C) in flask filled to the mark is 249.12 g? Air temperature is 21°C; barometric pressure is 771 torr.

- Solution:

tables indicate that $V = 250 \text{ cm}^3$ at 20°C corresponds to $997.631/4 = 249.408 \text{ g}$ of water at 17°C; at the same temperature of air and at pressure 760 torr.

Correction for air pressure and air temperature reads:

$$\begin{aligned}\Delta V &= 249.408 [(760 - 771) \cdot 1.4 + (21 - 17) \cdot 4] \cdot 10^{-6} = \\ &= 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \quad - \text{negligible}\end{aligned}$$

Example

- for correct volume confining in flask, water should have mass

$$249.41 \text{ g} \dots\dots 250 \text{ cm}^3$$

however, it was found

$$249.12 \text{ g} \dots\dots x \text{ cm}^3$$

$$\Delta = -0.29 \text{ g} \approx 0.29 \text{ cm}^3$$

- real volume of flask at 20°C is $250 - 0.29 =$
 249.71 cm^3

How the table values \underline{m} for calibration of vessels are calculated ?

- Example: calculate amount of H₂O necessary to weigh at 760 torr at water/air temperature 23°C, 50% humidity, in order to fill volume 1000 cm³ at 20°C and 760 torr?
- Solution
 - 1) mass of 1000 cm³ H₂O at 23°C from tables →

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(23^\circ\text{C}) = 0.997533 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \rightarrow \underline{m_1 = 997.533 \text{ g}}$$

How the table values \underline{m} for calibration of vessels are calculated ?

2) we find m_2 of brass weight necessary for weighing of $1000 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ at 23°C on air; we tare empty flask, fill with H_2O and weigh:

ARCHIMEDES' LAW:

$$m_1 - \rho_{\text{air}} \cdot 1000 = m_2 - \rho_{\text{air}} \cdot \frac{m_w}{\rho_w}$$

$$\rho_w = 8.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad \text{brass}$$

How the table values \underline{m} for calibration of vessels are calculated ?

- Dry air specific mass at 23°C from tables :
1.19227 · 10⁻³ g · cm⁻³. Water vapor pressure at 23°C is 21.086 torr. At 50% air humidity is half ≈ 10.534 torr. Partial pressure of dry air is 760 - 10.534 = 749.466 torr

$$\rho_{\text{air}(749)} = \rho_{\text{air}(760)} \frac{749,466}{760} = \underline{1.17574 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

How the table values \underline{m} for calibration of vessels are calculated ?

Tables: saturated water vapor mass in 1 cm³ at 23°C is 2.062 · 10⁻⁵g

$$50\% \text{ humidity} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ i.e. } 1,032 \cdot 10^{-5} \text{ g} \rightarrow \rho_{\text{air}}(23^\circ, 50\% \text{ hum.}, 760 \text{ torr}) = \\ = (1,17574 \cdot 10^{-3} + 1,032 \cdot 10^{-5}) \text{ g/cm}^3 = \underline{\rho_{\text{air}} = 1,1860 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

Now we calculate \underline{m}_2

$$m_2 = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(23^\circ) \cdot 1000 - \rho_{\text{air}} \cdot 1000}{1 - \rho_{\text{air}} / \rho_w} = \\ = \frac{997,533 - 1000 \cdot 1,186 \cdot 10^{-3}}{1 - 1,186 \cdot 10^{-3} / 8,4} = 996,508 \text{ g}$$

corresponds to volume 1000 cm³ H₂O at 23°C

How the table values m for calibration of vessels are calculated ?

3) Flask 1000 cm³ (20°C) has at (23°C) volume given by glass dilatation:

$$V_{23} = V_{20} [1 + \alpha(t - 20)] = 1000 [1 + 2.65 \cdot 10^{-5} \cdot (23 - 20)] = \\ = \underline{1000.080 \text{ cm}^3}$$

i.e. to m_2 value it is necessary to add

$$\Delta m = 0.080 \cdot 0.99753 = 0,080\text{g} \rightarrow$$

$$\rightarrow m = m_2 + \Delta m = \underline{996.588\text{g}}$$

Result: 1000 cm³ at 20°C and 760 torr corresponds to 996,588 g H₂O 23°C, weighed at 23°C and 760 torr and 50% humidity.

Preparation of solution at a given concentration

- 1) weighing (watch glass, ground-glass weighing bottle, weighing boat)
- 2) quantitative transfer into volumetric flask after dissolution in beaker (using glass rod, funnel, do not stain the joint of the ground-glass flask)
- 3) tempering of the flask and solution,
- 4) mixing (volume contraction)
- 5) filling up to the mark
- 6) mixing
- 7) transfer of solution into the storage bottle

Pipetting

- 1) Suck solution into a clean pipette (standard, sample), rinse the inner wall of the pipette, drop the solution into the waste (do not drop it back into the storage bottle!) better to pour a small amount to a small beaker and rinse pipette using this separated solution.
- 2) Suck the solution into the rinsed pipette up to the mark, dry the pipette tip with filter paper, adjust meniscus to the mark, insert pipette into the vessel (flask) so that the tip touches the the wall of the neck.
- 3) Let the solution flow out loose, empty, wait 15-20 sec and pipette tip wipe of the neck wall, do not blow out!!!
- 4) Finally, rinse the pipette with distilled water and place it into stand

Titration

- 1) burette is filled using funnel 2 cm above the 0 mark after the funnel is put aside, titrant solution is run off by stopcock or clamp to zero mark, read the bottom of meniscus, check if air bubbles are not present
- 2) titrand solution pour into beaker or Erlenmeyer flask, add indicator, mix by swirling with beaker in left hand, by right hand control the stopcock to deliver titrant
- 3) before the endpoint rinse the walls of the titration beaker or flask with distilled water from the wash bottle and finish titration dropwise
- 4) wait 20-30 sec (flowing of titrant from wall of beaker) and read out the volume of titrant consumption, estimate 0.01ml
- 5) repeat with aliquotes 2x, 3x (titration proceeds faster)
- 6) Calculate mean value of titrant consumption and result.

Expressing of solution concentration

- Content of constituent in solution: SI since 1.1. 1980 norm, standard ČSN 011300:
 - in units of amount of substance [mol], [mmol]
 - in concentration
 - chemical amount [mol.dm⁻³] ≈ M [mol.l⁻¹]
 - mass [g.l⁻¹], [g.dm⁻³], [mg.l⁻¹]
 - volume [l.l⁻¹], [dm.dm⁻³]
 - by fractions
 - amount of substance [mol.mol⁻¹] → dimensionless
 - mass [kg.kg⁻¹] → dimensionless, x 100 = [%]
 - volume [dm³.dm⁻³] → dimensionless, x 100 = [%]

Expressing of solution concentration

- Definition of substance amount: **1 MOLE** – The mole is defined as the amount of substance that contains an equal number of elementary entities as there are atoms in 0.012 kg of the isotope (nuclide) $^{12}_6\text{C}$. This number is called Avogadro's number and has the value $6.02214179(30) \times 10^{23}$. It is the numerical value of the Avogadro constant which has the unit 1/mol, and relates the molar mass of an amount of substance to its mass.
- **Elementary particles**: atom, molecule, ion, electron, fraction of atom, ion, molecule, which corresponds to 1 electron or H (chemical equivalent) also multiple...

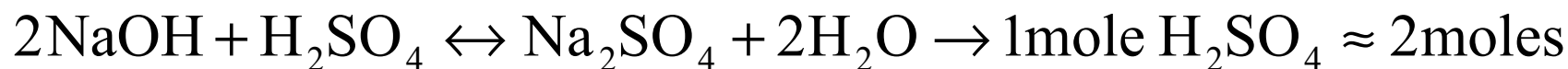
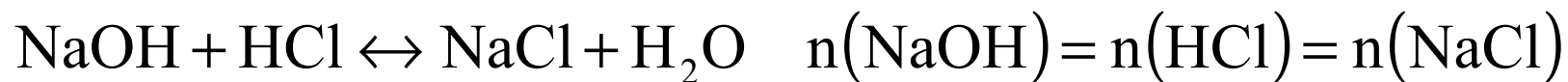
$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

e.g.: 1 mol ($\text{H}_2\text{SO}_4 / 2$)

Expressing of solution concentration

- Unit substance amount has extensive properties: 1 mole :
 - Molar mass – numerically = relative molar mass
formula: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1 \text{ mol} \approx 98.08 \text{ g H}_2\text{SO}_4$
 - Molar volume $M/\rho = V_m \text{ (dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$
 $V_m (\text{H}_2\text{O}), 25^\circ\text{C}$, je 18.07 cm^3
 - Charge (1 mole of ions $\text{Cu}^{2+} \approx 1.93 \cdot 10^5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ratios of substance amounts in equivalence point



NaOH → ratio of substance amounts in equivalence is

$$n(\text{NaOH}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 : 1$$

$$n(\text{NaOH}) = 2n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

or: n moles of NaOH ≈ n moles of chemical equivalents ($\text{H}_2\text{SO}_4/2$) ≈ is equivalent to 1 mole of H^+

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4 / 2)$$

milimol ≈ mmol – at titrations more suitable

1000 ml 0.1 M HCl ≈ 0.1 mol HCl → 1 ml contains 0.1 mmol

Substance amount expressed in mmol in given volume is

$$c_A (\text{mmol} \cdot \text{ml}^{-1}) \cdot V(\text{ml}) = n_A (\text{mmol})$$

Calculation of concentration change at titration

$$c = \frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{n_1 - n_2}{V_1 + V_2}$$

Example: 100 ml 0.1 M HCl + 90 ml 0.1 M NaOH

$c(\text{HCl}) = ?$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{100 \cdot 0.1 [\text{mmol HCl}] - 90 \cdot 0.1 [\text{mmol NaOH}]}{190} =$$
$$= \frac{1}{190} = 0.0053 \text{ mmol} \cdot \text{ml}^{-1} = \underline{0.0053 \text{ M HCl}}$$

Result of analysis

- Mass units % (m/m, m/v, v/v)

$$\text{ppm} = 10^{-4} \%, \text{ppb} = 10^{-7} \%$$

(pars per million; pars per billion)

- Concentration in mol.l⁻¹, mg.l⁻¹

$$x(\%) = (m_A / z) \cdot 100 = \frac{n_A \cdot M_A}{z} \cdot 100 \quad z \dots \text{sample weight}$$

- aliquote of sample – aliquote volume V_a of total $V_0 \rightarrow$

$$x(\%) = (m_A / z) \cdot \frac{V_0}{V_a} \cdot 100 \quad (m_A \text{ is in } V_a)$$

Stoichiometric relations and equivalence ratios at titrations

a) def. fractions atoms, ions, molecules, corresponding to 1 chem. equivalent (1H^+ acid-base reactions, 1e^- redox.)

$$1\text{mol e}^- \cong 1\text{mol}\left(\frac{\text{KMnO}_4}{5}\right) \cong 1\text{mol}\left(\frac{\text{Fe}^{2+}}{1}\right) = 1\text{mol}\dots\left(\frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{2}\right)$$

$$\text{solution KMnO}_4; c(\text{KMnO}_4 / 5) = 0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \approx [(158.04 / 5) \cdot 0.1]$$

$$\text{grams KMnO}_4 \text{ in 1 liter of solution, } M(\text{KMnO}_4) = 158.04\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

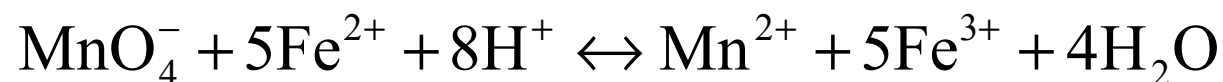
$$\underline{1\text{ml cont. } 0.1\text{mmol} (\text{KMnO}_4 / 5) \approx 0.1\text{mmol}(\text{Fe}^{2+}) \approx}$$

$$\approx \underline{0.1\text{mmol}} (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \underline{2}) \rightarrow 1\text{ml } 0.1\text{M} (\text{KMnO}_4 / 5) \approx$$

$$\approx 5.58 \text{ mg Fe}^{2+} \approx 6.30\text{mg H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Stoichiometric relations and equivalence ratios at titrations

b) Substance amount in moles of entire molecules, atoms, ions; formulation of stoichiometric relation by chemical equation



$$n(\text{MnO}_4^-) : n(\text{Fe}^{2+}) = 1 : 5$$

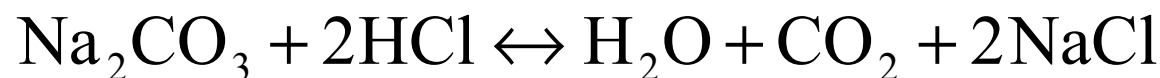
titrant: $c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol.l}^{-1}$

$$1\text{ml } 0,02\text{M KMnO}_4 \cong 0.02\text{mmol KMnO}_4 \cong 0,1\text{mmol Fe}^{2+}$$

$$\approx 5.58\text{mg Fe}^{2+}$$

Calculations of titration determinations according to a), b)

Determination of CO₂ in anhydrous Na₂CO₃ titr.
0.1M HCl using methyl orange indicator



$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{chem.equiv.}) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3 / 2) = 52.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{CO}_2) = 44.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{chem.equiv.}) = M(\text{CO}_2 / 2) = 22.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Determination of CO₂ in anhydrous Na₂CO₃ titr. 0.1M HCl with m.o.

- procedure: 600.0 mg Na₂CO₃ → V₀ = 100 ml; V_a = 10 ml added vol. to equiv. point V_{equiv} = 10.5 ml HCl; c_{HCl} = 0.11 mol.l⁻¹
- a) 1 mol chem. equiv. ≅ 1 mol H⁺ ≅ 1 mol HCl ≅ 1 mol (CO₂ / 2) ≅ 1 mol (Na₂CO₃ / 2) i.e.:

1 ml 0.1 M HCl contains 0.1 mmol HCl, reacts with 0.1 mmol (Na₂CO₃/2) ≈ 5,29 mg Na₂CO₃, corresp. 0.1 mmol (CO₂/2) ≈ 2.2 mg CO₂ → **calculation:**

1ml 0.11 M HCl ≈ 0.11 mmol HCl ≈ 0.11 mmol (CO₂ / 2)
in 10 ml of aliquot is at titrant consumption 10.5 ml HCl:

$$10.5 \cdot 0.11 \text{ mmol (CO}_2 / 2)$$

Determination of CO₂ in anhydrous Na₂CO₃ titr. 0.1M HCl with m.o.

in 100 ml of original sample solution is:

$$10.5 \cdot 0.11 \cdot 10 \text{ mmol CO}_2 / 2 \quad M(\text{CO}_2 / 2) = 22.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

in sample weighed portion is:

$$10.5 \cdot 0.11 \cdot 10 \cdot 22.00 \cdot 10^{-3} \text{ g CO}_2 = 0.2541 \text{ g CO}_2$$

$$x\% = \frac{0,2541}{0,6000} \cdot 100 = \underline{42,35\%}$$

$$x(\%) = \frac{V_{\text{equiv}} \cdot c_T \cdot \frac{V_0}{V_a} \cdot M(\text{chem.equiv.}) \cdot 10^{-3}}{m} \cdot 100$$

$$V_{\text{equiv}}, V_0, V_a \text{ [ml]}; c_T \text{ [mol} \cdot \text{l}^{-1} = \text{mmol} \cdot \text{ml}^{-1}\text{]}; m \text{ [g]};$$

$$M(\text{chem.equiv.}) \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}; M(\text{chem.equiv.}) \cdot 10^{-3} \text{ [g} \cdot \text{mmol}^{-1}\text{]}$$

Determination of CO₂ in anhydrous Na₂CO₃ titr. 0.1M HCl with m.o.

- b) 1 mol Na₂CO₃ ≈ 2 mol HCl ≈ 1 mol CO₂

ratio of substance amounts (moles) in equivalence

$$n(\text{CO}_2) : n(\text{HCl}) = 1 : 2$$

1 ml 0.1 M HCl contains 0.1 mmol HCl, reacts with 0.05 mmol Na₂CO₃ i.e. 5.29 mg Na₂CO₃, formed 0.05 mmol CO₂ (2.20 mg)

$$x(\%) = \frac{V_{\text{equiv}} \cdot c_T \cdot \frac{n_A}{n_T} \cdot \frac{V_0}{V_a} \cdot M(A) \cdot 10^{-3}}{m} \cdot 100$$

n_A/n_T – ratio of substance amount of titrand A and titrant T when reaching point of equivalence

Determination of titer of titrant solution (standardization)

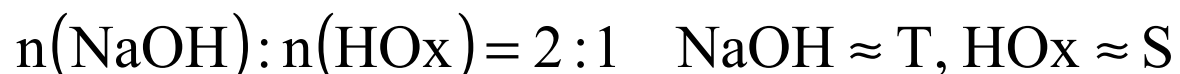
Primary standard

- 1) purity at least 99,99 %
- 2) defined and known composition
- 3) quantitative stoichiometric reaction with standardized titrant (standard solution)
- 4) stable and constant composition of primary standard on air and by drying
- 5) easily soluble in water
- 6) large equivalent mass

Titer determination

- 1) larger volume of primary standard solution is prepared and repeated titrations of its aliquots are performed
- 2) for each titration individual weighed portion of primary standard is prepared and dissolved – titrated individual sol.

Ex.: standardization of solution of NaOH by oxalic acid



$$c_{\text{T}} = \frac{n_{\text{T}}}{V_{\text{T}}}; c_{\text{T}} = \frac{(n_{\text{T}} / n_{\text{s}})_{\text{equiv}} \cdot V_{\text{s}} \cdot c_{\text{s}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{T}}} \cdot 1000 \left[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \right]$$

c_{T} – concentration of titrant the accurate concentration (titer) of which has to be determined (NaOH)

$(n_{\text{T}}/n_{\text{s}})_{\text{equiv}}$ – substance amounts ratio (molar ratio) in equivalence point

$V_{\text{s}}, c_{\text{s}}$ – volume and concentration of primary standard solution

V_{T} – consumption of titrant to point of equivalence

Titer determination

- factor of standard solution

$$f = \frac{V_{\text{theo}}}{V_{\text{T}}}$$

- Factor (~ 1) obtained as a ratio of theoretical titration consumption of solution to be standardized (as if it had accurate concentration), and actual titration consumption of solution to be standardized to reach equivalence point. By this factor the approximate concentration of titrant is multiplied to obtain accurate concentration.
- ex. ca 0.1 M NaOH, $f(\text{NaOH}) = 1.0156 \rightarrow \underline{c(\text{NaOH}) = 0.1 \times 1.0156 = 0.10156 \text{ mol.l}^{-1}}$
- Titration evaluation: 1. titration preliminary, 3x repeated, outlier value excluded statistically, titration is then repeated and average value is calculated using 3 values of consumption. Standard deviation – precision of determination

Acid-base titrations

- aqueous medium, non aqueous medium (CH₃)₂SO, EtOH, C₆H₆, HAc
- water– high value of dielectric constant → complete dissociation of electrolyte

Acid-base theory

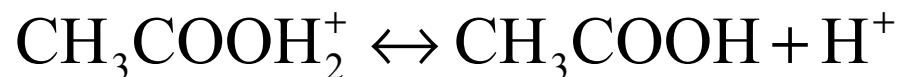
- 1) ARRHENIUS (1887)
- 2) BRÖNSTED, LOWRY (1923)

acid \leftrightarrow H⁺ + base (conjugated pair)

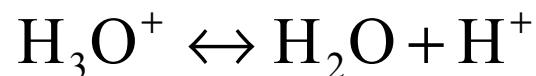


Acid-base titrations

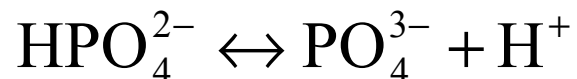
acid base



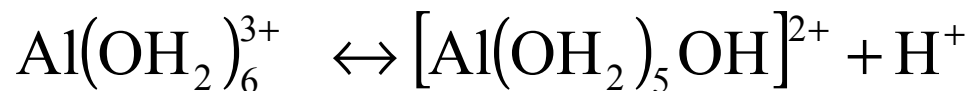
acetacidium



oxonium

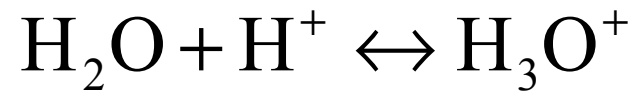


acid base



Acid-base titrations

- acid-base (protolytic) reactions – between 2 conjugated pairs
 - H^+ is not in solution alone



Acid-base titrations

- Strong acid is conjugated with weak base and vice versa



- solvents:

- amphiprotic (H_2O , MeOH, EtOH, HAc, NH_4Cl)
- protophilic (basic, increase acid strength; ether $\approx (\text{Et})_2\text{O}$, dioxane $\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_2$, DMF $\approx \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, DMSO $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)
- protogenic (acidic, decrease acid strength, HCl, HF)
- aprotic (benzene, tetrachlormethane)

Acid-base titrations

- amphiprotic solvents → autoprotolysis



$$\underline{K_{\text{HR}} = a(\text{H}_2\text{R}^+) \cdot a(\text{R}^-)}$$

Dissociation of acids and bases

- Dissociation of weak acid



$$K_a = \frac{a(B^-) \cdot a(H_3O^+)}{a(HB) \cdot \underline{a(H_2O)}} \Rightarrow K_a(HB) = \frac{a(B^-) \cdot a(H_3O^+)}{a(HB)}$$

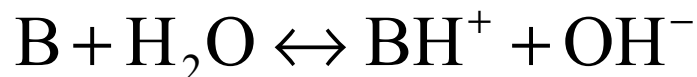
thermodynamic dissociation
acidity constant

$c \leq 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow a_B \rightarrow [B] \Rightarrow$ concentration constant

$$K_{HB} = \frac{[B^-] \cdot [H_3O^+]}{[HB]} \approx \frac{[B^-] \cdot [H^+]}{\underline{[HB]}} \quad \text{acidic dissociation constant of acid}$$

Dissociation of acids and bases

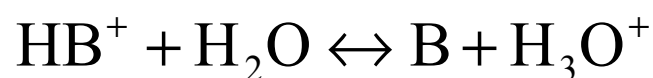
- Dissociation of weak base B



$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \quad \text{basic dissociation constant of base}$$

- characterization of acids and bases by acidic dissociation constant
- base – acidic dissociation constant of its conjugated acid

conjug. acid base



$$K_{BH^+} = \frac{[B] \cdot [H^+]}{[BH^+]}$$

$$K_B \cdot K_{BH^+} = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-] \cdot [B] \cdot [H^+]}{[B] \cdot [BH^+]} = [H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \text{ or } K_V$$

ionic product of water

$$pK_B + pK_{BH^+} = pK_V = pH + pOH = 14$$

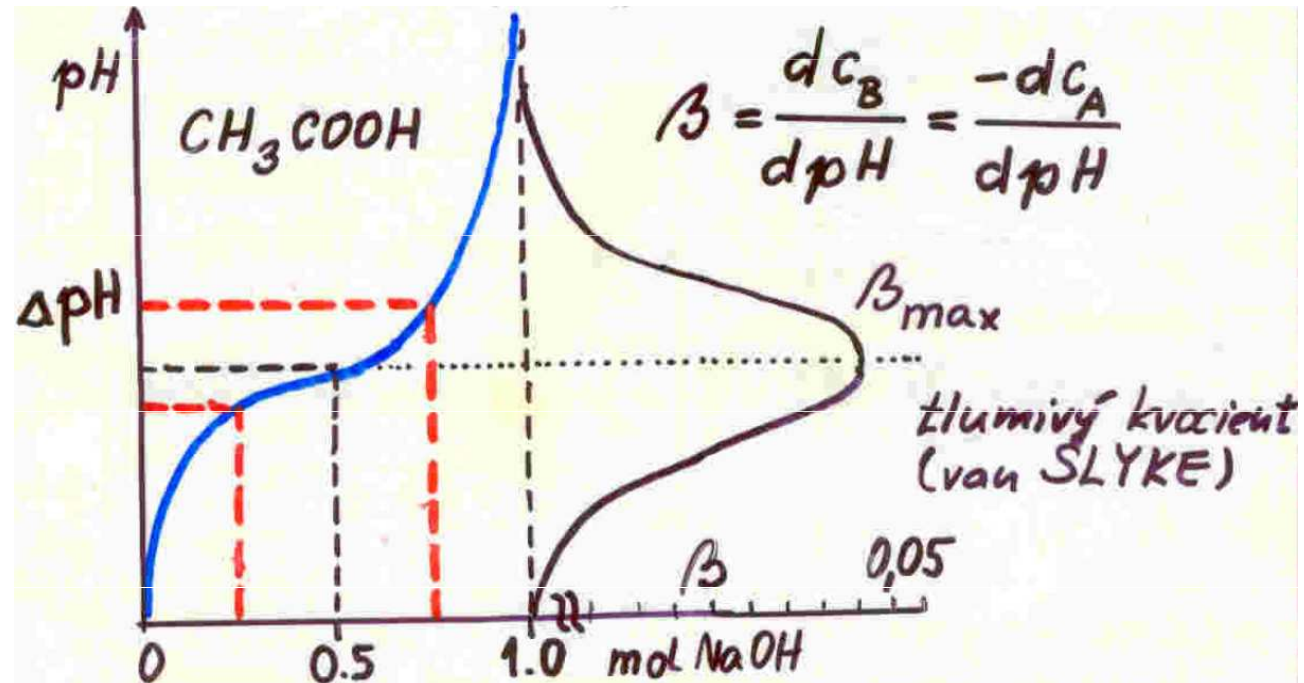
Example: $K_{NH_3} = 10^{-4,76}$, $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$

Buffer solution

- Contains:
 - weak acid and its conjugated base
 - weak base and its conjugated acid
- Added H^+ and/or OH^- cause only a small shift of equilibrium state of the system consisting of a weak acid and its salt $[\text{HA}] + [\text{A}^-]$ or a weak base and its salt $[\text{B}] + [\text{BH}^+]$, respectively \rightarrow small change of ratio

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{or} \quad \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Buffer solution – titration of weak acid with strong base



dc_B – addition of strong base, dc_A – addition of strong acid

- β is ratio of infinitesimal addition of concentration of strong base or acid to by this addition induced change $d(pH)$.
 - It is reciprocal value of the slope of $pH = f$ (addition of strong base (acid))

Buffer solutions

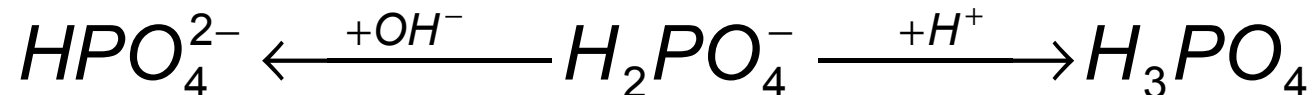
- Buffer quotient = buffer capacity β – number of moles of added acid/base necessary to induce pH change by unit
- Ex.: Acetate buffer: HAc/NaAc, $c(\text{HAc}) = c(\text{NaAc}) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} = 4,76$

addition NaOH acet. buffer	pH change	β
0,1 ml 0,1M-NaOH (tj. 0,01 mmol NaOH)	+ 0,0009	0,011
1 ml 0,1M-NaOH (tj. 0,1 mmol NaOH)	+ 0,009	0,011
10 ml 0,1M-NaOH (tj. 1 mmol NaOH)	+ 0,09	0,011
50 ml 0,1M-NaOH (tj. 5 mmol NaOH)	+ 0,47	0,011

Buffer solutions

■ Buffer solutions	pH (β_{\max})
$CH_3COOH + CH_3COONa$	4,75
$KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	5,6 – 8
$H_3BO_3 + Na_2B_4O_7$	7,0 – 9,24
$NH_3 + NH_4Cl$	9,24

■ ampholytes



Buffer solutions

- Preparation of buffer solutions

- a) by neutralization of weak acid by e.g. NaOH
of weak base by e.g. HCl

Ex.: 50 ml 0.4M – CH₃COOH + 50 ml 0.2M – NaOH ⇒
⇒ 100 ml buffer: c(CH₃COOH) = c(CH₃COONa) = 0.1M

- b) by mixing of equivalent amounts of weak acid and its salt with strong base or by mixing of weak base and its salt with strong acid

Ex.: 500 ml 0.2M – NH₄OH + 500 ml 0.2M – NH₄Cl ⇒
⇒ 0.1 mol NH₄Cl in 500 ml ≈ 5.35 g

pH calculations

- 1) strong acids and bases
- 2) weak acids and bases
- 3) hydrolysis of salts
 - of strong acid and weak base
 - of weak acid and strong base

pH calculations

■ 1) pH of strong acids and bases

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HB}} \quad \text{valid for } c_{\text{HB}} \in (10^{-3}; 5 \cdot 10^{-7} \text{ M})$$

$c_{\text{HB}} \leq 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ consider $[\text{H}^+]$ from water

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HB}} + [\text{OH}^-] = c_{\text{HB}} + K_{\text{V}} / [\text{H}^+] \Rightarrow 1 \text{ quad. equat. root}$$

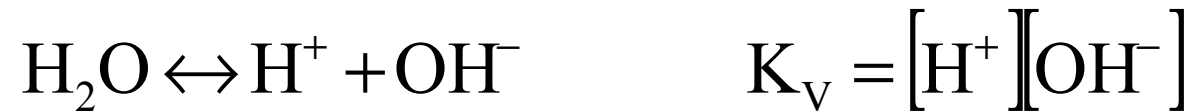
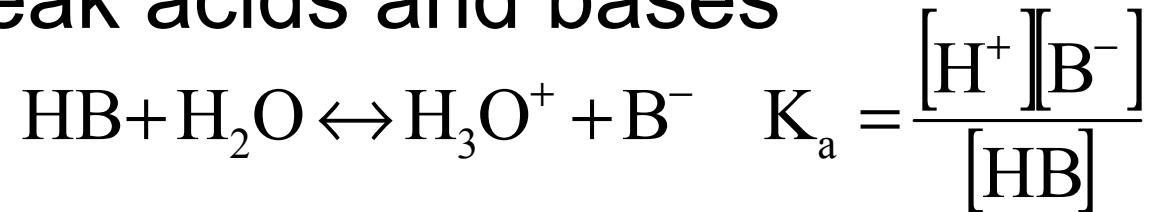
$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HB}}}{2} + \sqrt{\frac{c_{\text{HB}}^2}{4} + K_{\text{V}}} \quad \text{base : } [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{V}}}{c_{\text{B}}}$$

$c < 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dtto acid

pH calculations

■ 2) pH of weak acids and bases

□ acids



■ contrib.: $c_{\text{HB}} = [\text{HB}] + [\text{B}^-]; [\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] \Rightarrow$

$$\left. \begin{aligned} \Rightarrow [\text{B}^-] &= [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \\ [\text{HB}] &= c_{\text{HB}} - [\text{B}^-] \end{aligned} \right\} [\text{HB}] = c_{\text{HB}} - \underbrace{[\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}$$

■ from relation for dissoc. constant: $[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]}$

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HB}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \cdot K_a$$

pH calculations

- some contributions are negligible, we can omit:

$$[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]; c_{\text{HB}} \gg [\text{H}^+] \Rightarrow$$

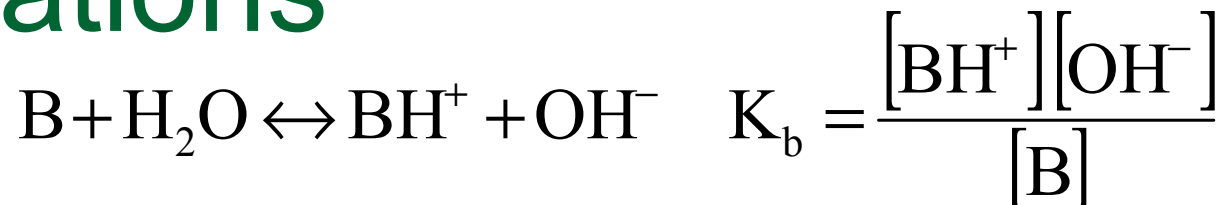
$$\underline{[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HB}}}} \quad \text{i.e.} \quad \underline{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c_{\text{HB}})}$$

- if we neglect only

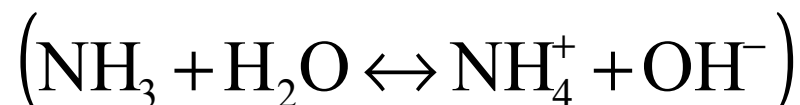
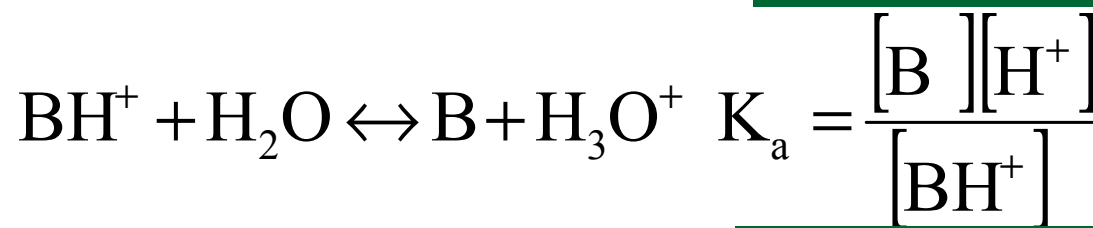
$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HB}} - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \cdot K_a \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+]^2 + K_a \cdot [\text{H}^+] - K_a \cdot c_{\text{HB}} = 0 \Rightarrow \underline{[\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c_{\text{HB}}}}$$

pH calculations



■ bases



■ contributions:

$$c_B = [\text{HB}^+] + [\text{B}]; [\text{OH}^-] = [\text{HB}^+] + [\text{H}^+] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{HB}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$\Rightarrow [\text{B}] = c_B - [\text{HB}^+] \Rightarrow [\text{B}] = c_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{B}]}{[\text{HB}^+]} = K_b \cdot \frac{c_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}$$

pH calculations

- we can omit: $\rightarrow [H^+] \ll [OH^-]$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_B - [OH^-]}{[OH^-]} \Rightarrow [OH^-]^2 + K_b \cdot [OH^-] - K_b \cdot c_B = 0$$

$$\underline{[OH^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b \cdot c_B}}$$

- we can omit: $\rightarrow [OH^-] \ll c_B$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_B}{[OH^-]} \Rightarrow \underline{[OH^-] = \sqrt{c_B \cdot K_b}} ; \underline{[H^+][OH^-] = K_v} \Rightarrow$$

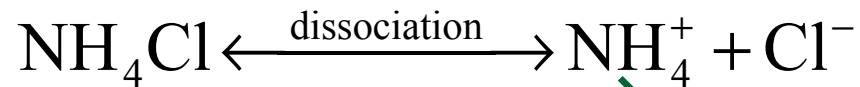
$$\Rightarrow [H^+] = \frac{K_v}{\sqrt{c_B \cdot K_b}} \Rightarrow \log [H^+] = \log K_v - \frac{1}{2} \log c_B - \frac{1}{2} \log K_b \Rightarrow \underline{pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log c_B)}$$

- criteria for simplification:

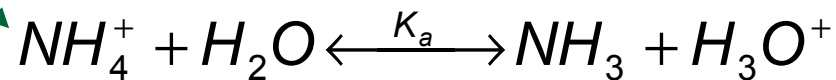
- $pH(\text{real}) - pH(\text{measured}) = \pm 0,02$
- $\log [H^+](\text{measured}) - \log [H^+](\text{real}) = \pm 0,02$
- $[H^+](\text{measured}) / [H^+](\text{real}) = 1,05 - 0,95 (\pm 5 \%)$

pH calculations

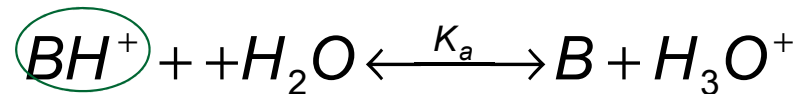
- 3) pH solutions of hydrolysed salts
 - salts of strong acids and weak bases



protolytic reaction



conjugate acid



- pH calculation: relation for: **pH of weak acid:**

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \approx \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_b} \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

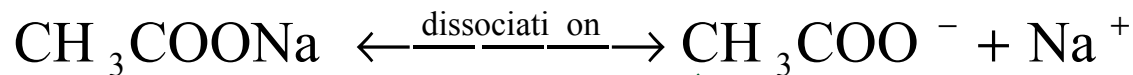
$$K_a \cdot K_b = K_v = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]; \quad \underline{[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c(\text{BH}^+)}}$$

$$c(\text{BH}^+) \text{ e.g. } c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_4\text{Cl}) = c(\text{salt}) \Rightarrow \underline{[\text{H}^+] = \sqrt{K_v \cdot K_b^{-1} \cdot c(\text{salt})}}$$

$$\Rightarrow \underline{\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_a - \log c(\text{salt})]} = \frac{1}{2} [14 - \text{p}K_b - \log c(\text{salt})]$$

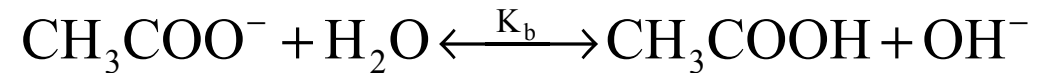
pH calculations

□ salts of weak acids and strong bases



protolytic reaction

conjugate base



■ pH calculation: relation for: **pH of weak base:**

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx \text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_a} \text{Ac}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$\underline{[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c(\text{B}^-)}} \quad c(\text{B}^-) \text{ e.g. } c(\text{Ac}^-) = c(\text{NaAc}) = c(\text{salt}) \Rightarrow$$

$$\underline{[\text{OH}^-] = \sqrt{K_a^{-1} \cdot K_v \cdot c(\text{salt})}} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} [14 + \text{p}K_a + \log c(\text{salt})]$$

pH calculations

■ pH of buffer solutions

□ in a suitable ratio mixed:

■ acid + conjugate base

■ base + conjugate acid

□ acid species balance $\longrightarrow c(\text{HB}) = [\text{HB}] + [\text{B}^-] \quad (1)$

H^+ balance $\longrightarrow [\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] \quad (2)$



□ base species balance $\longrightarrow c(\text{B}^-) = [\text{B}^-] + [\text{HB}] \quad (3)$

H^+ balance $\longrightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HB}] \quad (4)$



pH calculations

- substitution

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \quad (5)$$

for $[\text{B}^-]$ from (2) to (1) and from (1) is expressed $[\text{HB}]$:

$$[\text{HB}] = c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

for $[\text{HB}]$ from (4) to (3) and from (3) is expressed $[\text{B}^-]$:

$$[\text{B}^-] = c(\text{B}^-) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (7)$$

for $[\text{HB}]$ and $[\text{B}^-]$ substitute into (5) from (6) and (7):

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c(\text{B}^-) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \approx [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)} \quad (8)$$

$$c(\text{B}^-) = c(\text{salt}) \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{c(\text{acid})}{c(\text{salt})} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a - \log c(\text{HB}) + \log c(\text{B}^-) \quad (9)$$

HENDERSON EQUATION

- omitting $[H^+]$ and $[OH^-]$: buffer with **pH < 7**: if $[OH^-] < 5\%$ of $[H^+]$ and $[H^+] < 5\%$ of $c(HB)$ a také $[H^+] < 5\%$ z $c(B^-)$
- **alkaline buffers: pH > 7**: $[H^+] < 5\%$ of $[OH^-]$, $[OH^-] < 5\%$ of $c(B)$ and $[OH^-] < 5\%$ of $c(HB^+)$

$$[H^+] = \frac{K_v \cdot c(HB^+) - [H^+] + [OH^-]}{K_b \cdot c(B) + [H^+] - [OH^-]} \approx \frac{K_v \cdot c(HB^+)}{K_b \cdot c(B)} = \frac{K_v}{K_b} \cdot \frac{c(\text{salt})}{c(\text{base})}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_v - \text{p}K_b - \log c(HB^+) + \log c(B)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \log c(\text{salt}) + \log c(\text{base})$$

□ acid + salt: $\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c(HB)}{c(B^-)}$

□ base + salt: $\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log \frac{c(B)}{c(HB^+)}$

Titration curves

□ pH = f (volume of titrant)

- A titration curve is a curve in the plane whose x -coordinate is the volume of titrant added since the beginning of the titration, and whose y -coordinate is the concentration of the analyte at the corresponding stage of the titration (in an acid-base titration, the y -coordinate is the pH of the solution).

□ course of titration

- In an acid-base titration, the titration curve reflects the strength of the corresponding acid and base.
- For a strong acid and a strong base, the curve will be relatively smooth and very steep near the equivalence point. Because of this, a small change in titrant volume near the equivalence point results in a large pH change.
- If one reagent is a weak acid or base and the other is a strong acid or base, the titration curve is irregular and the pH shifts less with small additions of titrant near the equivalence point.

Titration curves

□ indicator selection

Indicator	Color on acidic side	Range of color change	Color on basic side
Methyl Violet	Yellow	0.0 – 1.6	Violet
Bromphenol Blue	Yellow	3.0 – 4.6	Blue
Methyl Orange	Red	3.1 – 4.4	Yellow
Methyl Red	Red	4.4 – 6.3	Yellow
Litmus	Red	5.0 – 8.0	Blue
Bromothymol Blue	Yellow	6.0 – 7.6	Blue
Phenolphthalein	Colorless	8.3 – 10.0	Pink
Alizarin Yellow	Yellow	10.1 – 12.0	Red

Titration curves

- Acid-base titrations depend on the neutralization between an acid and a base when mixed in solution.
- In addition to the sample, an appropriate indicator is added to the titration flask, reflecting the pH range of the equivalence point.
- The acid-base indicator indicates the endpoint of the titration by changing color.
- The endpoint and the equivalence point are not exactly the same because the equivalence point is determined by the stoichiometry of the reaction while the endpoint is just the color change from the indicator.
- Thus, a careful selection of the indicator will reduce the indicator error.

Titration curves

- potentiometric titration
 - When more precise results are required, or when the reagents are a weak acid and a weak base, a pH meter or a conductance meter are used.
- calculation from theoretical relations

Titrační křivky

■ titrace silné kyseliny silnou zásadou

A) začátek titrace $[H^+] = c(HB)$

B) do ekvivalenčního bodu: $[H^+] = c'(HB) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}$

c_0 – konc. kyseliny, c – konc. hydroxidu

C) v bodě ekvivalence roztok obsahuje sůl silné kyseliny a silné zásady p **pH = 7** (pT)

D) za bodem ekvivalence: sůl + nadbytek hydroxidu

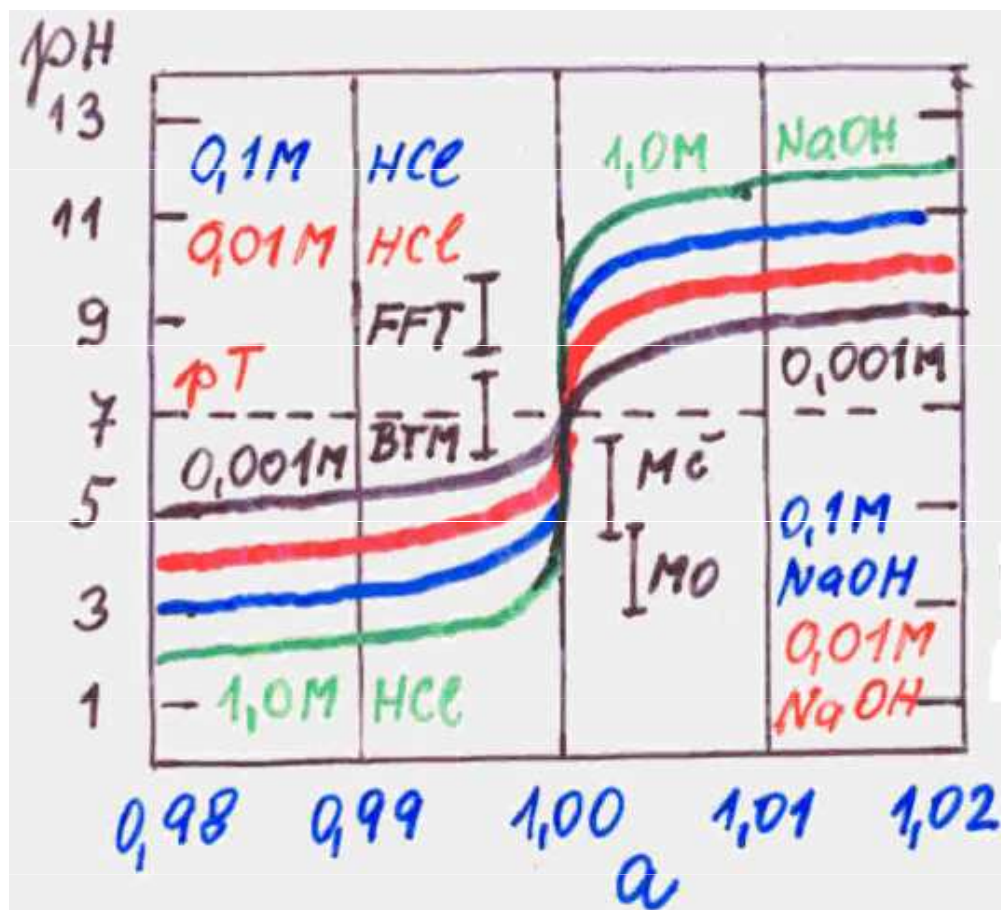
$$c(OH^-) = \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V} \quad [H^+] = \frac{K_v}{c(OH^-)}$$

Titrační křivky

- titrační křivka 100 ml 0,1M HCl; 0,1M NaOH

ml NaOH	pH	ml NaOH	pH
0,0	1,10	100	7,00
90,0	2,31	100,1	9,70
99,0	3,31	101,0	10,70
99,9	4,30	110,0	11,64

Titrační křivky



a – ekvivalentový zlomek

$$a = \frac{n(\text{hydroxid})}{n(\text{kyselina})}$$

indikátory

fenolftalein FFT pH 8,0 - 9,8

bromthymol. modř BTM pH 6,0 – 7,6

methylčerveň MČ pH 4,4 – 6,3

methyloranž MO pH 3,1 – 4,5

Titrační křivky

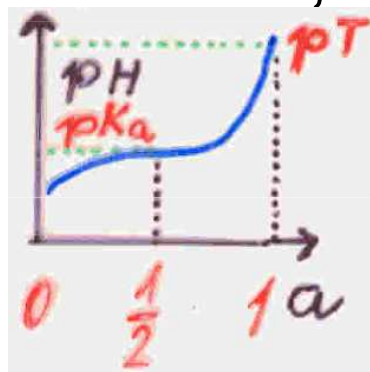
■ titrace slabé kyseliny silnou zásadou

A) začátek titrace: $pH = \frac{1}{2} [pK_a - \log c(HB)]$

B) do ekvivalenčního bodu: tlumivý roztok (sůl sl. kys. + silné zásady) $pH = pK_a + \log \left[\frac{c(B^-)}{c(HB)} \right]$

$$c(HB) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}; c(B^-) = \frac{V \cdot c}{V_0 + V} \Rightarrow \frac{c(B^-)}{c(HB)} = \frac{V \cdot c}{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}$$

$a = 0,50$ (50%-ní ztitrování)



$$c(B^-) = c(HB) \Rightarrow \underline{pH = pK_a}$$

$$\frac{d(a)}{d(pH)} \rightarrow \max \quad \frac{d(pH)}{d(a)} \rightarrow \min \quad (\text{max. tlumivá kapacita})$$

inflexní bod

Titrační křivky

- C)** v bodě ekvivalence: pouze sůl – protolyt \approx slabá zásada

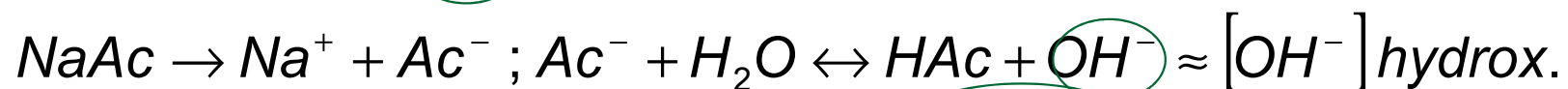
$$pT = pH = \frac{1}{2} [14 + pK_a + \log c(B^-)]$$

koncentrace soli

$$c(B^-) = \frac{V_0 \cdot c_0}{V_0 + V_{ekv}} = \frac{V_{ekv} \cdot c}{V_0 + V_{ekv}}$$

pT – titrační exponent
inflexní bod

- D)** za bodem ekvivalence: směs soli a slabé kyseliny a hydroxidu (NaAc + NaOH)



$$[OH^-]_{celk} = \left(\frac{K_v}{K_a} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{V_0 \cdot c_0}{V + V_0} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V + V_0}$$

převažuje

$$pH = pK_v - p(OH) = 14 - \log \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V + V_0}$$

Titrační křivky

■ titrace slabé zásady silnou kyselinou

$B \approx c(B) \approx c_0; V_0$ c, V – kyselina

A) začátek titrace: $pH = 14 - \frac{1}{2}[pK_b - \log c(B)]$

B) před bodem ekvivalence: $pH = 14 - pK_b + \log \frac{c(B)}{c(HB^+)}$
↑
HENDERSON

$$c(B) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V + V_0}; c(HB^+) = \frac{V \cdot c}{V + V_0} \Rightarrow \frac{c(B)}{c(HB^+)} = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V \cdot c}$$

$a = \frac{n(\text{kyselina})}{n(\text{hydroxid})}; a = 0,50 \approx 50\% - \text{ní ztitrování}$

max.tlumivá kapacita

ekvivalentový zlomek

$pH = 14 - pK_b$

inflexní bod

Titrační křivky

- C)** v bodě ekvivalence: $pT = pH = \frac{1}{2}[14 - pK_b - \log c(B)]$
pouze sůl – protolyt \approx slabá kyselina hydrolýza

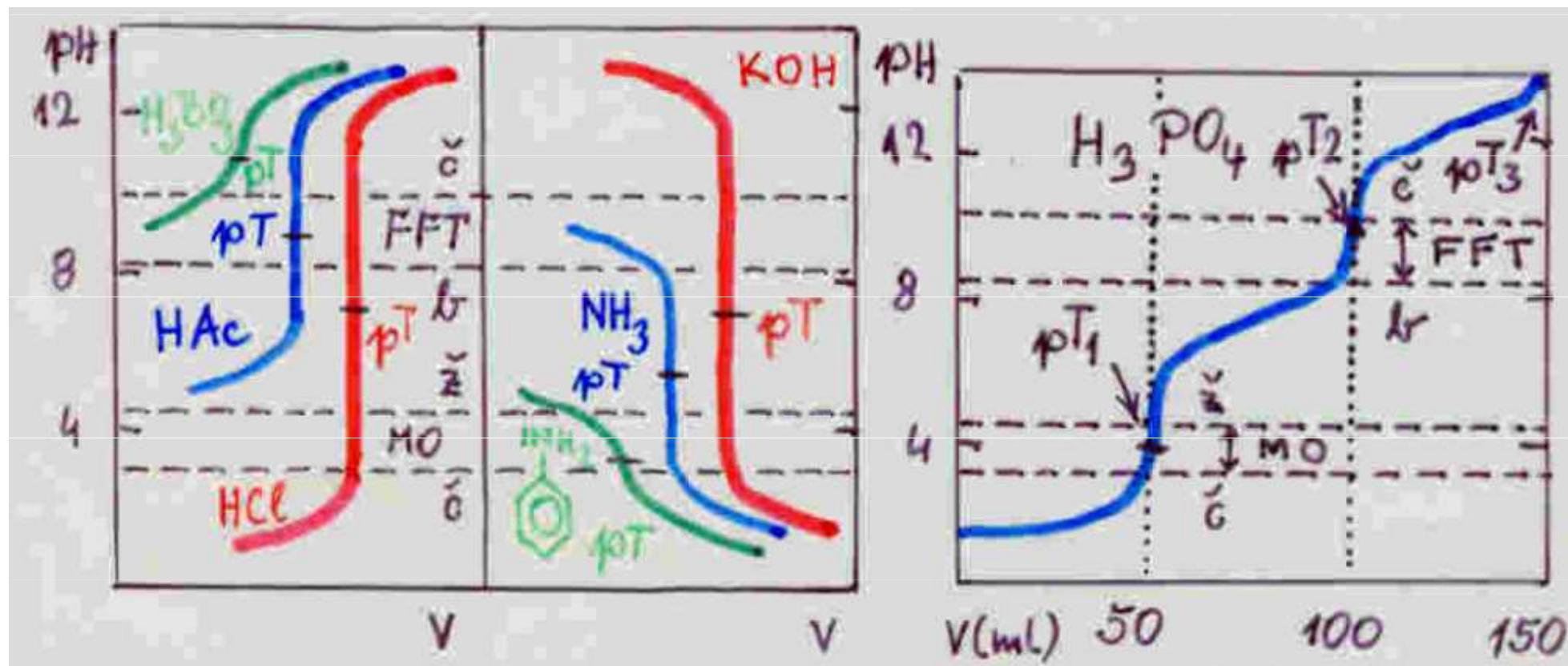
$$c(B) = \frac{V_0 \cdot c_0}{V_{ekv} + V_0} = \frac{V_{ekv} \cdot c_0}{V_{ekv} + V_0}$$

pT – titrační exponent
(inflexní bod)

- D)** za bodem ekvivalence: směs soli sl. zásady a sil. kyseliny

$$(NH_4Cl + HCl) \quad pH = -\log \left(\frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V + V_0} \right)$$

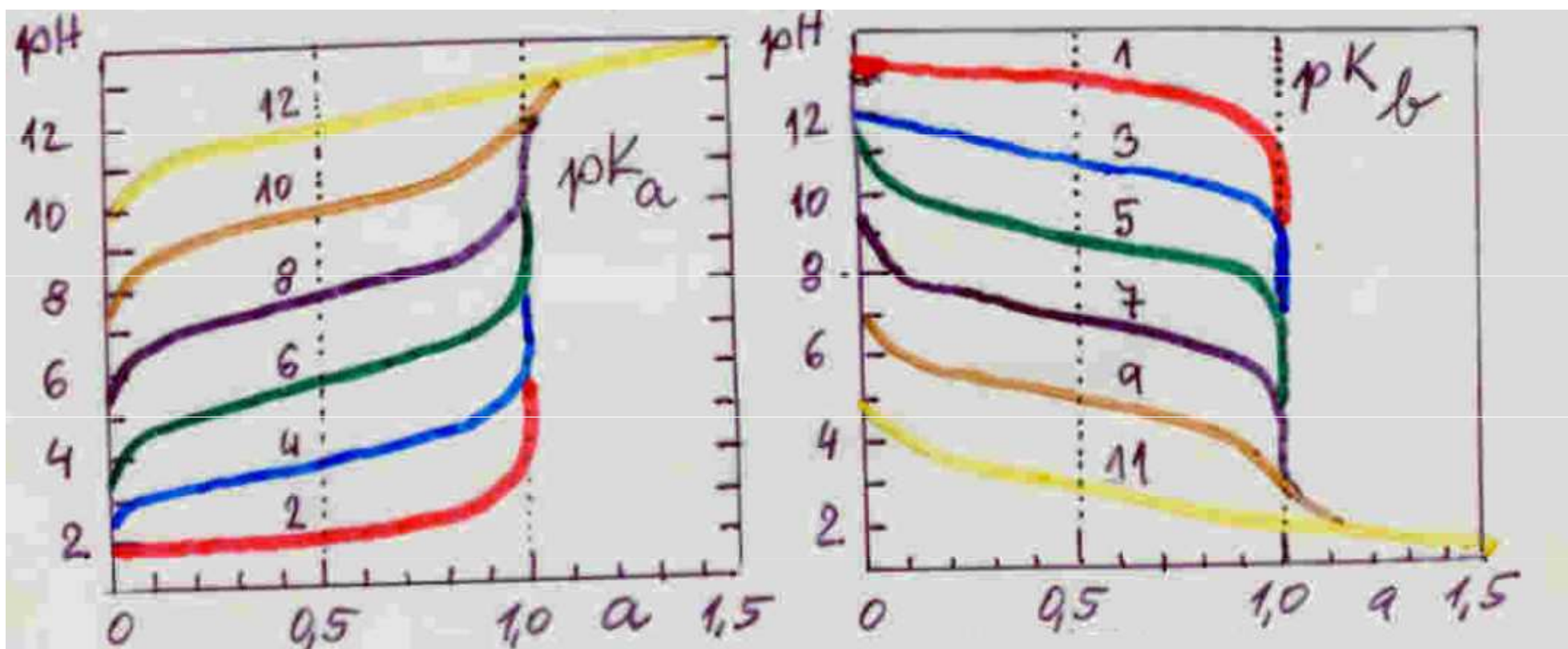
Titrační křivky



pK_a : HAc 4,76 pK_b : NH_3 4,76
 H_3BO_3 9,23 $C_6H_5NH_2$ 9,38

titrace 50 ml 0,1M H_3PO_4
 0,1M NaOH

Titrační křivky



$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

titrace slabých kyselin

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b$$

titrace slabých zásad

Titrační křivky

- titrační exponent $pT = -\log [H^+]_{ekv}$
 - silná kyselina + silná zásada:
 - 1) $pT = 7,00$
 - 2) pT nezávisí na: kyselině, bázi, koncentraci
 - slabá kyselina + silná zásada:
 - 1) $pT > 7$
 - 2) $pT = f(pK_a, c(HB))$ – přímo úměrné
 - silná kyselina + slabá zásada:
 - 1) $pT < 7$
 - 2) $pT = f(pK_b, c(B))$ – nepřímo úměrné

titrační kvocient $\Delta pH / \Delta V$ čím větší, tím přesnější

Logaritmické diagramy acidobazických titrací

■ titrace slabé kyseliny silnou zásadou $pK_a = 4,75$



□ 1) $H^+ : pH = -\log [H^+] \quad \underline{\log [H^+] = -pH}; k = -1$

□ 2) $OH^- : K_v = [H^+] \cdot [OH^-] \Rightarrow \underline{\log [OH^-] = \log K_v + pH}; k = +1$

1) + 2) \rightarrow průsečík $\log [H^+] = \log [OH^-] = -7$

Logaritmické diagramy acidobazických titrací

□ 3) $HA: K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$; $c = [HA] + [A^-] \Rightarrow [HA] = \frac{c \cdot [H^+]}{[H^+] + K_a}$

■ a) $[H^+] > K_a \Rightarrow \log [HA] = \log c = \log 0,05$

$\log [HA] = -1,30$ - rovnoběžka s osou pH

■ b) $[H^+] < K_a \Rightarrow \log [HA] = \log c + pK_a - pH = -1,30 + 4,75 - pH$

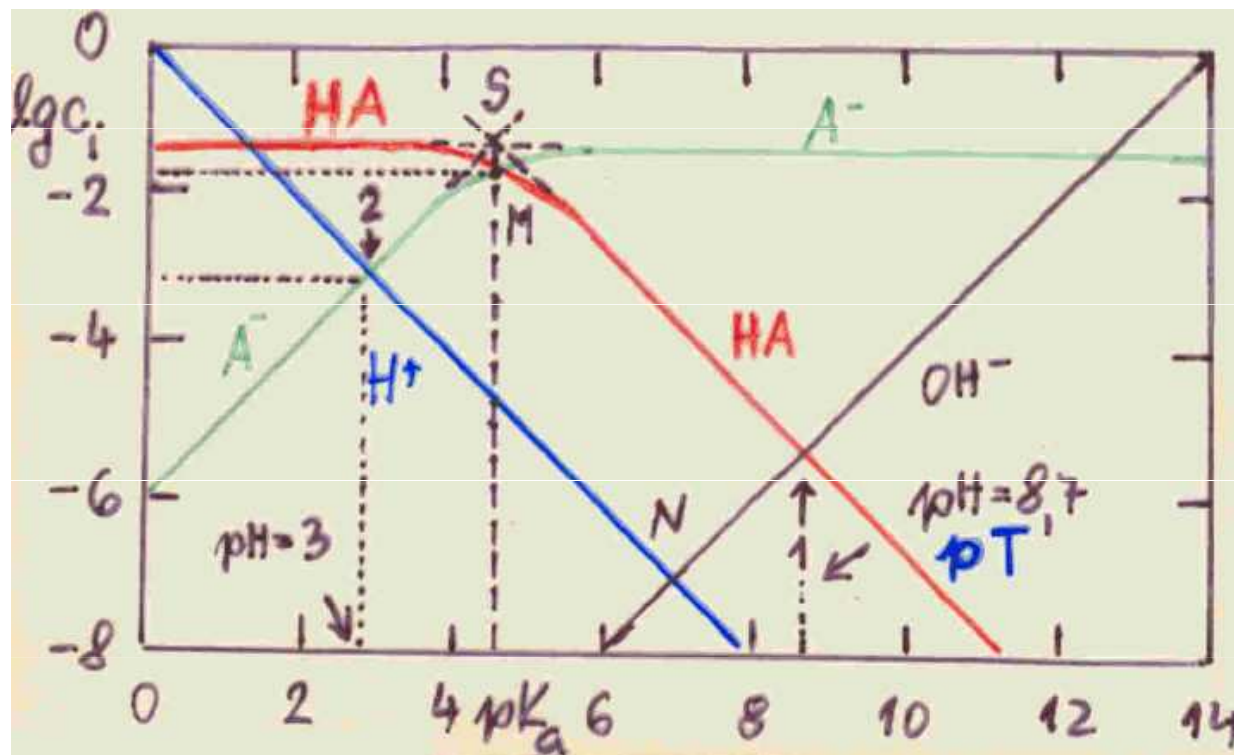
$\Rightarrow \log [HA] = 3,45 - pH$ $k = -1$

□ 4) $A^- : [A^-] = \frac{K_a \cdot c}{[H^+] + K_a}$

■ a) $[H^+] > K_a \Rightarrow \log [A^-] = \log K_a + \log c + pH = -6,05 + pH$ $k = +1$

■ b) $[H^+] < K_a \Rightarrow \log [A^-] = \log c = -1,30$ - rovnoběžka s pH

Logaritmické diagramy acidobazických titrací



systemový bod:

$$[HA] = [A^-] \quad pH = pK_a$$

0,05M CH₃COOH

bod M: skutečný průsečík

$$[HA] = [A^-] = \frac{c}{2};$$

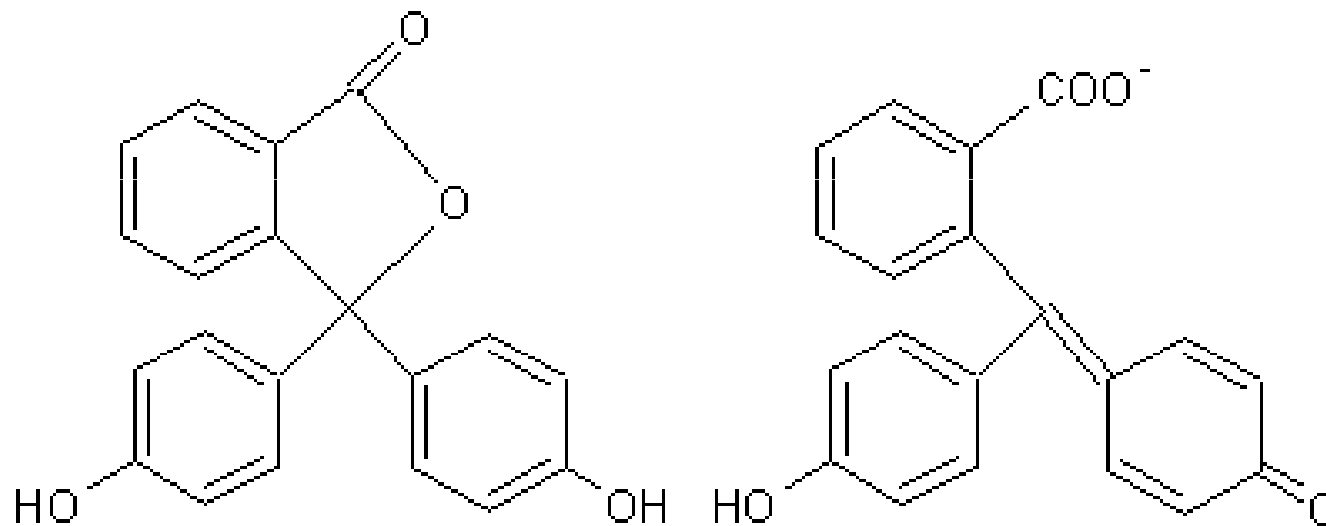
$$\log [HA] = \log [A^-] = \log c - 0,3$$

2) → pH čisté 0,05M HAc $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

1) → pH čistého 0,05M octanu Na $[H^+] + [HA] = [OH^-]$

Acidobazické indikátory

- slabé kyseliny nebo zásady – organické sloučeniny
 - ▣ **ftaleiny**



FENOLFTALEIN

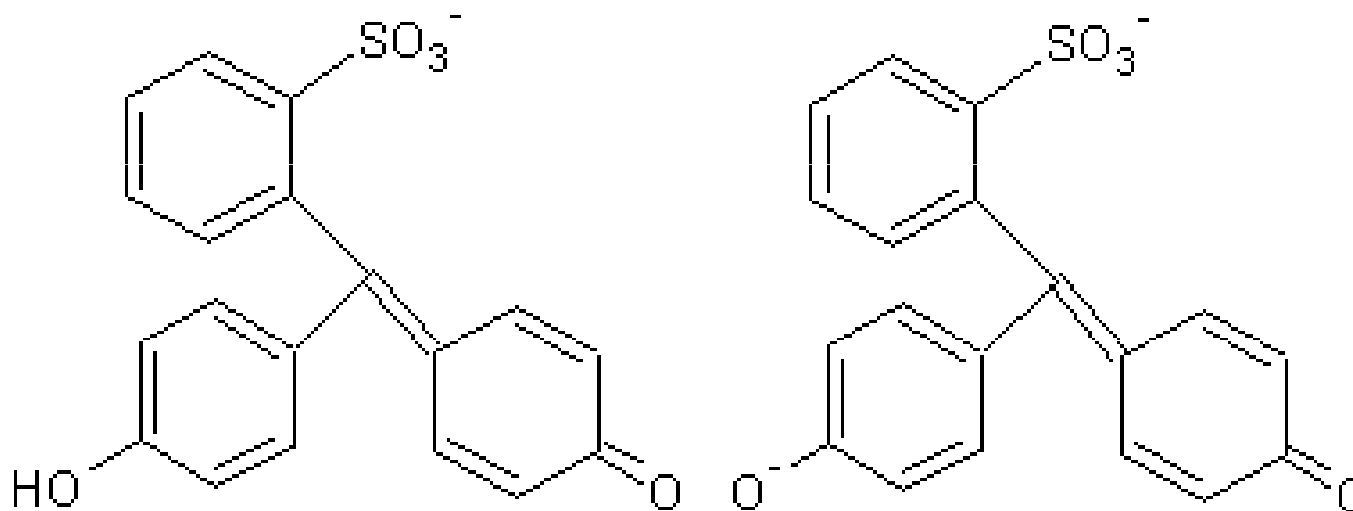
forma H₂-Ind
bezbarvá (lakton)

forma Ind²⁻
červená

jednobarevný

Acidobazické indikátory

■ sulfoftaleiny



FENOLOVÁ ČERVENĚ

forma H-Ind⁻

žlutá

forma Ind²⁻

červená

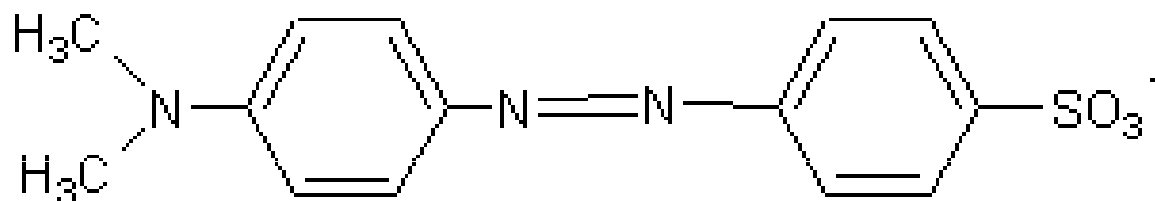
dvojbarevný

Acidobazické indikátory

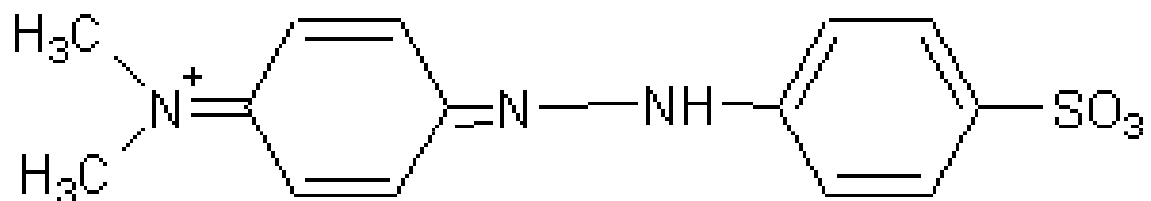
■ azosloučeniny

METHYLORANŽ

p-dimethylaminoazobenzen sulfonan



forma Ind⁻ (žlutá)

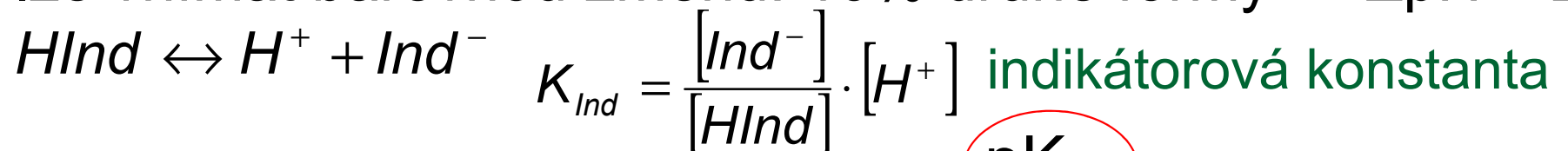


forma H-Ind (**červená**) dvojbarevný

Acidobazické indikátory

■ dvoubarevný indikátor

- funkční oblast indikátoru – interval pH, ve kterém okem lze vnímat barevnou změnu: 10% druhé formy $\rightarrow \Delta\text{pH} = 2$



$$\left. \begin{aligned} [\text{H}^+] = K_{\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}]} = K_{\text{Ind}} \frac{90}{10} &\Rightarrow \text{pH} \approx \text{p}K_{\text{Ind}} - 1 \\ K_{\text{Ind}} \frac{10}{90} &\Rightarrow \text{pH} \approx \text{p}K_{\text{Ind}} + 1 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{p}K_{\text{ind}} \\ \text{indikátorový exponent} \\ \underline{\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} \pm 1} \end{array}$$

■ jednobarevný indikátor

- pH postřehu zbarvení závisí na koncentraci
- červená u FFT $\approx 10^{-6}$ M

Acidobazické indikátory

- faktory ovlivňující funkční oblast indikátorů
 - teplota → K_{ind} , K_V , pH, pOH
 - soli → aktiv. koeficient a vliv na zbarvení
 - proteiny → vazba na Indikátor (změna konc. formy), (proteinová chyba, methylovaný) koloidy
 - rozpouštědla → K_{ind}

Acidobazické indikátory

■ některé acidobazické indikátory

□ thymolová modř	červená	1,2-2,8	žlutá
□ methylová oranž	červená	3,0-4,4	oranžovo-žlutá
□ bromkresolová zeleň	žlutá	4,0-5,6	modrá
□ methylová červeň	červená	4,4-6,2	žlutá
□ bromthymolová modř	žlutá	6,0-7,6	modrá
□ fenolová červeň	žlutá	6,8-8,0	červená
□ thymolová modř	žlutá	8,0-9,6	modrá
□ fenolftalein	bezb.	8,2-10,0	červená
□ thymolftalein	bezb.	9,3-10,5	modrá

Titrační chyba

- **titrační chyba** - barevný přechod indikátoru se odchyľuje od teoretické hodnoty
 - **příklad:** Výpočet titr. chyby při titraci 100 ml 0,1M HCl roztokem 0,1M NaOH, je-li ukončena při $pH=4,75$
 - **řešení:** $pT=7$, $[H^+] = 10^{-4,75} = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

$$[H^+] = \frac{V_0 C_0 - V \cdot C}{V_0 + V}, V_0, C_0 - \text{kyselina}, V, C - \text{hydroxid}$$

$$1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{100 \cdot 0,1 - x \cdot 0,1}{100 + x} \Rightarrow \underline{x = 99,96 \text{ ml NaOH}}$$

$$C = \frac{V_{TH} - V_{SK}}{V_T} \cdot 100 = \frac{100 - 99,6}{100} \cdot 100 = \underline{4 \cdot 10^{-4} \%}$$

Titrační chyba

- **příklad:** Titrace slabé kyseliny silnou zásadou
pT~pH soli slabé kyseliny a silné zásady
100 ml 0,1M CH₃COOH, 0,2M NaOH, $c_B \sim c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

$$c_B = \frac{n(\text{NaOH}) \cdot V_0}{V_0 + V_{\text{ekv}}} = \frac{50 \cdot 0,2}{150} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ v bodě ekvivalence}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\overset{\text{pK}_v}{14} + \overset{\text{pK}_a}{4,76} + \underbrace{\log c_B}_{0,8241} - 2) = \underline{8,79} = \text{pT}$$

Hendersonova rovnice

pro neúplnou titraci

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{C_B}{C_{HB}}\right)$$

- 1) neutralizace CH_3COOH z 99 %

$$pH = pK_a + \log\frac{99}{1} = pK_a + 1,9956 = \underline{pK_a + 2}$$

$$\text{HAc} : pH = 4,76 + 2 = \underline{6,76}$$

- 2) neutralizace CH_3COOH z 99,9 %

$$pH = pK_a + \log\frac{99,9}{0,1} = pK_a + 2,99956 = \underline{pK_a + 3}$$

$$\text{HAc} : pH = 4,76 + 3 = \underline{7,76}$$

→ při titraci na FFT 0,1% neztitrováno (přechod FFT pH 8-9,8)

Metody

■ a) ALKALIMETRIE

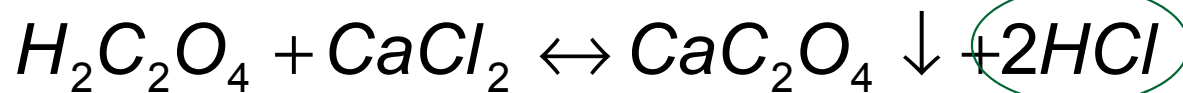
- ❑ základní látka pro standardizaci: $\text{HOx} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hydrogen ftalan draselný
- ❑ titrační činidlo: NaOH, KOH
- ❑ stanovení
 - silné kyseliny (methylooranž ind.)
 - slabé kyseliny (při FFT ruší $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$)

■ b) ACIDIMETRIE

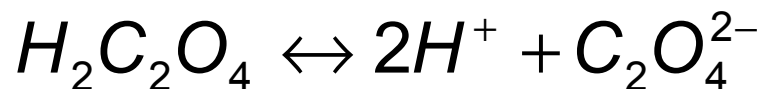
- ❑ základní látka pro standardizaci: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3
- ❑ titrační činidlo: HCl
- ❑ stanovení: slabé zásady retitrací

Alkalimetrie

- standardizace odměrného roztoku hydroxidu na kyselinu šťavelovou $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $M = 126,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- titrace na FFT \rightarrow ruší $CO_2 \rightarrow$ proto před koncem titrace přídavek $CaCl_2 \rightarrow HCl$:



- uvolněná HCl se titruje na methylooranž



$$1 \text{ mol } H^+ \cong 1 \text{ mol } (H_2C_2O_4 / 2)$$

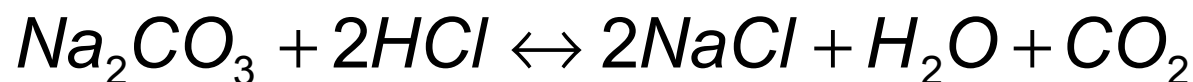
$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M NaOH} \cong 0,1 \text{ mmol NaOH} \cong 0,05 \text{ mmol}$$

$$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \approx 6,30 \text{ mg } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

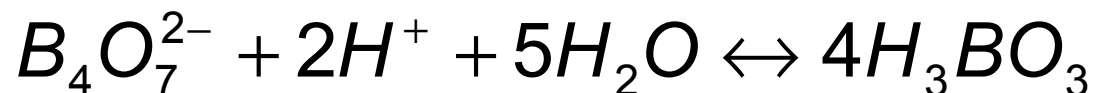
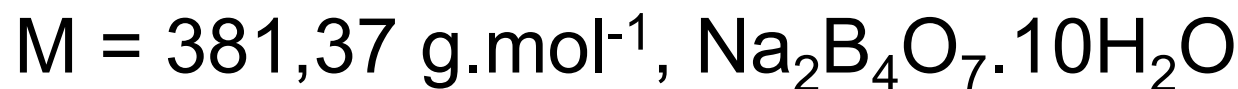
Acidimetrie

- standardizace odměrného roztoku kyseliny na uhličitan sodný, $M = 105,99 \text{ g.mol}^{-1}$

- titrace na FFT (ruší CO_2 – odstranění povařením)



- titrace na methyloranž (oranžová → červená)
- standardizace kyseliny na tetraboritan sodný



- titrace na methyloranž

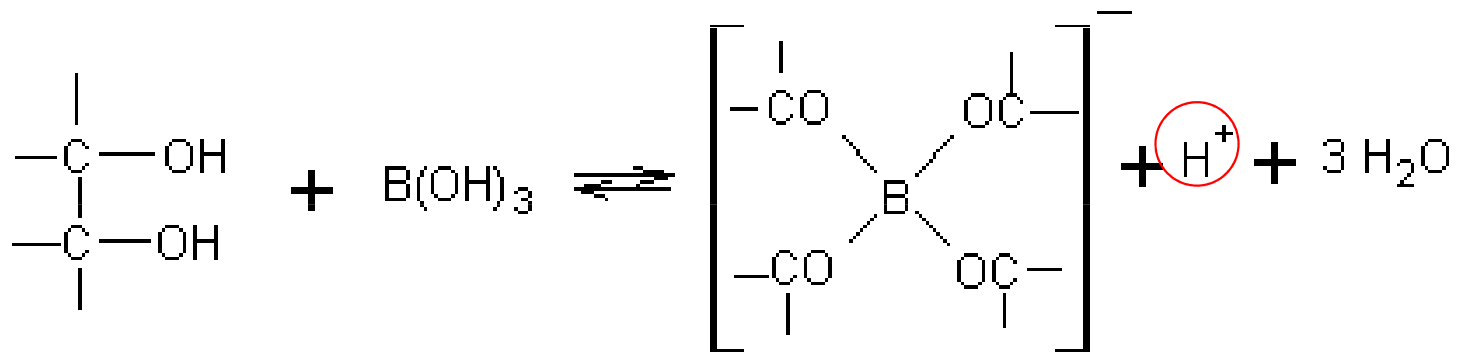
Příklady acidobazických titrací

- stanovení slabých kyselin
- stanovení vícesytných kyselin
- stanovení slabých zásad
- **stanovení slabých kyselin**
 - NaOH – odměrný roztok
 - přesnost stanovení je ovlivněna přítomností CO_2 , tj. uhličitanu v odměrném roztoku hydroxidu
 - uvolněná H_2CO_3 se převádí na hydrogenuhličitan (rozmezí $\text{pH} = 4-8,5$) dalším přidáváním NaOH → ovlivnění barevného přechodu indikátoru

Stanovení slabých kyselin

- **kyselina boritá** H_3BO_3 , $K = 10^{-10}$
 - nelze titrovat přímo
 - přidavkem manitu nebo glycerinu → komplexní kyselina manitoboritá (glyceroboritá) – 1000x silnější → titrace na fenolftalein

polyol



kys. glycerol(manito)boritá

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M NaOH} \approx 0,1 \text{ mmol NaOH} \approx 0,1 \text{ mmol } H_3BO_3 \approx 6,184 \text{ mg } H_3BO_3$$

Stanovení slabých kyselin

□ aminokyseliny

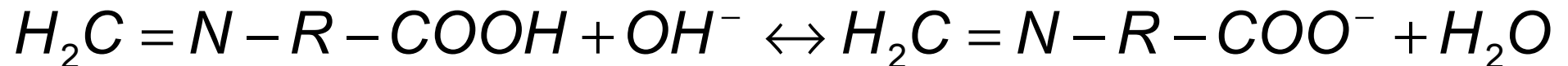
- amfoterní struktura $\text{NH}_3^+\text{R.COO}^-$
- konkurenční vliv bazické aminoskupiny (silná báze)
- přidavek formaldehydu → SCHIFFOVA BÁZE



slabá báze

→ pak se sníží o 3 až 4 jednotky

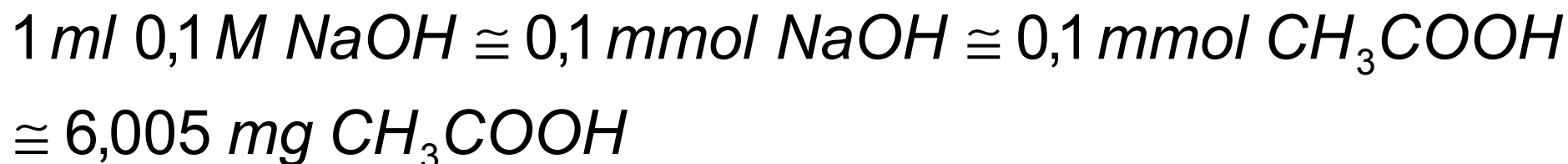
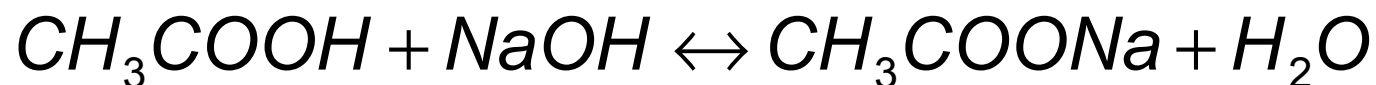
→ titrace NaOH na FFT:



například kyselina aminooctová

Stanovení slabých kyselin

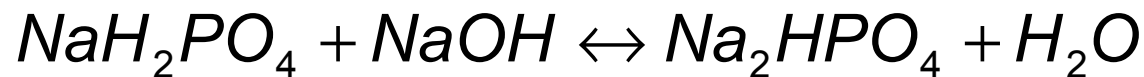
□ kyselina octová



- titrace NaOH na FFT

Stanovení vícesytných kyselin

- **kyselina fosforečná** H_3PO_4 - trojsytná



podmínka $K_1 \geq 10^4 K_2 \Rightarrow \underline{pK_2 - pK_1 \geq 4}$

- **1)** $pT_1 = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$ $pK_1 = 2,23, pK_2 = 7,21$

$pT_1 = 4,72$ titrace do 1.stupně

$1 \text{ mol } H^+ \approx 1 \text{ mol } H_3PO_4$

$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M NaOH} \approx 0,1 \text{ mmol NaOH} \approx 0,1 \text{ mmol } H_3PO_4 \approx \underline{9,80 \text{ mg } H_3PO_4}$

- titrace na methyloranž
- srovnávací roztok 0,05M NaH_2PO_4
- výsledky nejsou ovlivněny CO_2

Stanovení vícesytných kyselin

■ 2) $pT_2 = \frac{1}{2}(7,21 + 12,3) = 9,76$

$pT_1 = 9,76$ titrace do 2.stupně



$1 \text{ mol } H^+ \approx 1 \text{ mol } (H_3PO_4 / 2)$

$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M } NaOH \approx 0,1 \text{ mmol } NaOH \approx 0,05 \text{ mmol } H_3PO_4$
 $\approx 0,1 \text{ mmol } (H_3PO_4 / 2) \cong \underline{4,90 \text{ mg}}$

- titrace na fenolftalein
- přidavek NaCl

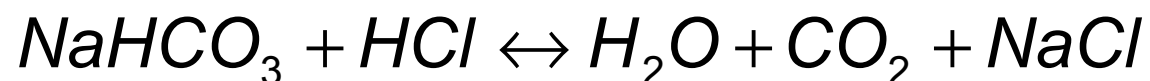
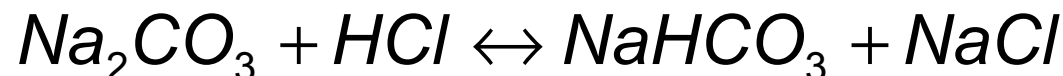
Stanovení slabých zásad

- nepřímá titrace (retitrace)
 - analyzovaná látka reaguje s přebytkem (odměrným) činidla (→ kvantitativní průběh reakce)
 - nadbytek se stanoví titrací odměrným roztokem
- **stanovení amoniaku** $M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ g.mol}^{-1}$
$$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+ \quad 1 \text{ mol H}^+ \approx 1 \text{ mol NH}_3$$

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ M HCl} \approx 0,1 \text{ mmol HCl} \approx 0,1 \text{ mmol NH}_3 \approx 1,7 \text{ mg NH}_3$$
 - k odměrnému nadbytku 0,1M HCl se přidá vzorek obsahující amoniak + methylovaný oranž
 - přebytek HCl se určí retitrací 0,1M NaOH

Stanovení slabých zásad

□ **stanovení uhličitanu** (sodného)



- titrace do 2.stupně → 2 inflexní body
 - 1. bod pH = 8,46 1 mol kyseliny na 1 mol uhličitanu
 - 2. bod pH = 3,96 rozt. obsahuje H₂CO₃ ekvival. uhličitanu
- do 1. stupně – fenolftalein
- do 2. stupně – methylooranž – nejčastěji

Stanovení slabých zásad

■ nerozpustné uhličitany (ve vodě)

- uhličitan rozpustný v kyselině (odměrný roztok)
 - nadbytek kyseliny se retitruje odměrným roztokem hydroxidu
- $$MCO_3 + 2HCl \leftrightarrow MCl_2 + H_2O + CO_2$$

$$1 \text{ mol } H^+ \cong \frac{1}{2} \text{ mol } CO_2 \quad 1 \text{ ml } 0,1M \text{ HCl} \cong 0,05 \text{ mmol } CO_3^{2-}$$

- vzorek rozpustný v přebytku HCl, methyloranž, retitrace NaOH (červená → cibulově oranžová)
- výpočet: %CO₂, molární hmotnost uhličitanu
→ lze určit, o který uhličitan (Ca, Ba, Sr, Mg, Pb) se jedná

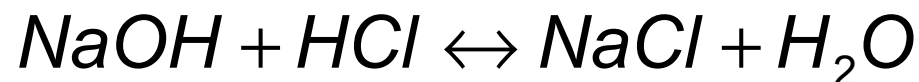
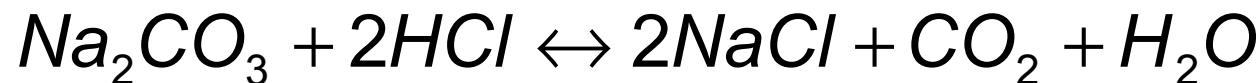
$$M(MCO_3) = \frac{M(CO_2) \cdot \text{navážka}}{\%CO_2}$$

Stanovení slabých zásad

□ stanovení alkalického hydroxidu vedle uhličitanu **WINKLEROVA** metoda

- přímá titrace alk. hydroxidu není možná vedle uhličitanu – v rozmezí 1 jednotky pH →

1) celková alkalita v jedné části vzorku titrací na methylovanž:



Stanovení slabých zásad

2) ve druhé části vzorku se rozpustný uhličitán vysráží $BaCl_2 \Rightarrow BaCO_3$

hydroxid se titruje na FFT, barevná změna dříve, než se začne rozpouštět $BaCO_3$

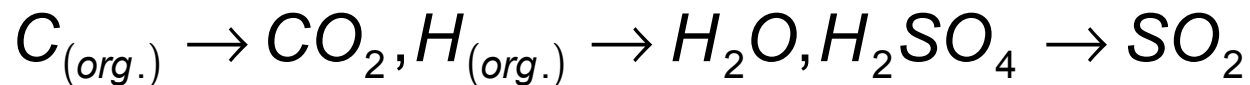
$$\%NaOH = \frac{V_{HCl(fft)} \cdot c_{HCl} \cdot 10^{-3} \cdot (f_{zř}) \cdot M_{(NaCl)}}{\text{navážka}} \cdot 100$$

$$\%Na_2CO_3 = \frac{[V_{HCl(mo)} - V_{HCl(fft)}] \cdot c_{HCl} \cdot (f_{zř}) \cdot M(NaCO_3) \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}}{\text{navážka}} \cdot 100$$

Stanovení slabých zásad

□ stanovení dusíku v org. látkách dle KJELDAHLA

1) mineralizace org. látek: $N_{(org.)} + H_2SO_4 \rightarrow \underline{(NH_4)_2SO_4}$



přídavek $K_2SO_4 \Rightarrow$ zvýšení bodu varu

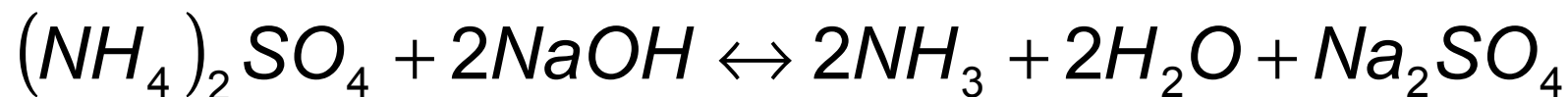
katalyzátor: $CuSO_4, HgO, Se, SeO_2$

aminy, aminokyseliny, bílkoviny cca 30 min

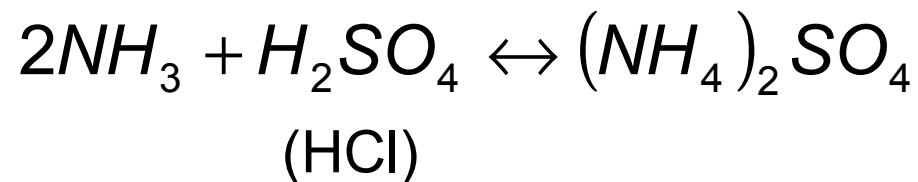
nitro-, nitroso-, diazosl. – nejdříve redukce na aminosloučeniny

Stanovení slabých zásad

2) uvolnění NH₃ destilací s NaOH (s vodní parou)



do předlohy s nadbytkem stand. kyseliny



nespotřebovaná kyselina retitrací, NaOH

Srážecí titrace

- podmínky: rychlost, stechiometrie, kvantitativní průběh reakce
- RETITRACE (zpětná titrace): nadbytek srážecího odměrného roztoku a stanovení jeho nezreagovaného podílu titrací

- **ARGENTOMETRIE** $AgNO_3$ 0,1 M, NH_4SCN 0,1 M

- standardizace: *NaCl, KCl, rhodanid na $AgNO_3$*

- **TITRAČNÍ KŘIVKY** $p_x = -\log[x] = f(V)$ $M + X \leftrightarrow MX$

- **bez uvážení podílu**

$$1) [X] = \frac{(V_x \cdot c_x - V_M \cdot c_M)}{V_x + V_M}$$

$$2) [X] = \sqrt{K_s}$$

$$3) [M] = \frac{(V_M \cdot c_M - V_x \cdot c_x)}{V_x + V_M}$$

před bodem ekvivalence

c_x, c_M – původní c před titrací

v bodě ekvivalence

za bodem ekvivalence

$$[X] = K_s / [M]$$

Srážecí titrace

□ bez uvážení podílu

1) $[X]_c = [X] + x$, $x = [M]_o = [X]_o$, $K_s = [M]_o \cdot [X]_c = x\{[X] + x\} \Rightarrow$
 $x^2 + [X] \cdot x - K_s = 0 \Rightarrow x = -\frac{[X]}{2} \pm \sqrt{[X]^2 / 4 + K_s} \Rightarrow$

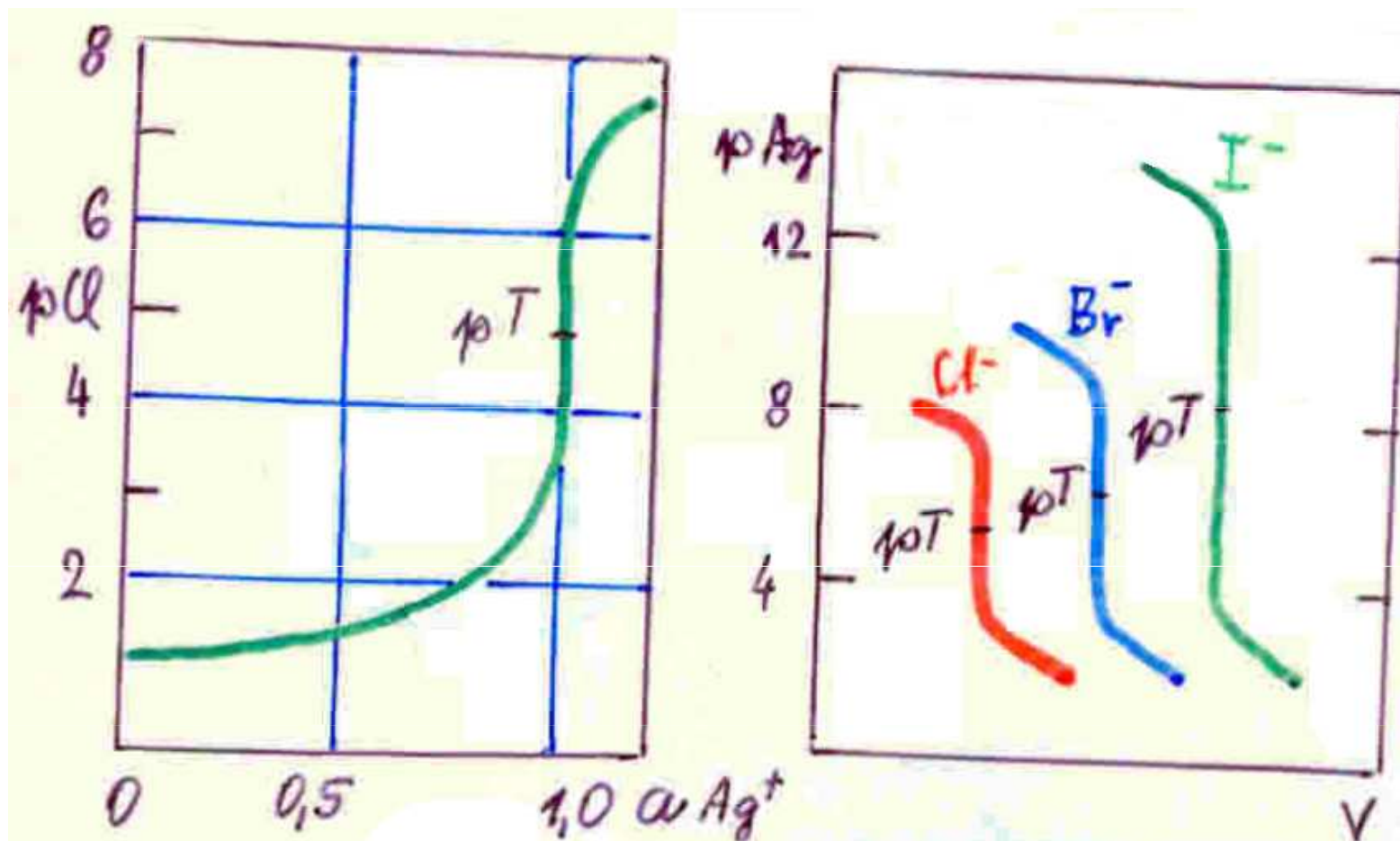
$$[X]_c = +\frac{[X]}{2} + \sqrt{\frac{[X]^2}{4} + K_s} \quad \text{zanedbání} \rightarrow [X]_c = [X]$$

2) $x = [X]_c = \sqrt{K_s}$

3) $[M]_c = [M] + x$, $x = [M]_o = [X]_o$, $[M]_c = [M] + x$, $K_s = [M]_c \cdot [X]_o =$
 $= \{[M] + x\} \cdot x \Rightarrow x^2 + [M]x - K_s = 0$

$$x = -\frac{[M]}{2} \pm \sqrt{\frac{[M]^2}{4} + K_s} \Rightarrow [M]_c = \frac{[M]}{2} + \sqrt{\frac{[M]^2}{4} + K_s}$$

Srážecí titrace



koncentrační skok:

- 1) konc. roztoků
 - 2) součin rozp.
- ➔ přesnost

Srážecí titrace

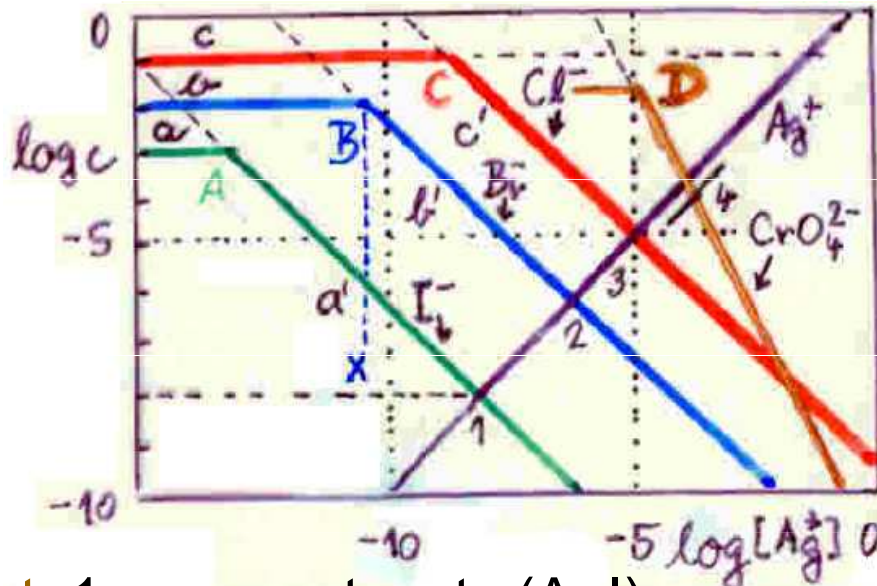
LOGARITMICKÉ DIAGRAMY



$$K_s = [M]^m \cdot [X]^n$$

$$\log[x] = \frac{1}{n} \log K_s - \frac{m}{n} \log [M]$$

přímka směrnice



0,001M I⁻, 0,01M Br⁻,

0,1M Cl⁻, CrO₄²⁻

A, B, C, D počátek vylučování sraženiny

a, b, c: $\log [x] = \log c_x$

a', b', c': $\log [x] = \log K_s - \log [Ag^+]$

ekvivalent: 1 – rozpustnost c(AgI)

2 – rozpustnost c(AgBr) $[CrO_4^{2-}] = [Ag^+] / 2 \Rightarrow \log [CrO_4^{2-}] = \log [Ag^+] - 0,3 \Rightarrow$

3 – c(AgCl)

průsečík křivky $\log [Ag^+] - 0,3 = f(\log [Ag^+])$ s křivkou

4 – rozp. Ag₂CrO₄

$\log [CrO_4^{2-}] = f(\log [Ag^+])$ D dle bodu 3

Srážecí titrace

■ INDIKÁTORY PRO SRÁŽECÍ TITRACE

□ 1) MOHROVA METODA princip: $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \gg K_s(x)$

- nejdříve vzniká AgX, v bodě ekv. $[\text{Ag}^+]$ dosáhne při vhodné koncentraci CrO_4^{2-} hodnoty tak, aby bylo dosaženo $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$
- příklad: stanovení AgCl

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2,76 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{Ag}^+]_{\text{ekv}} = \sqrt{2,76 \cdot 10^{-10}}$$

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 3,93 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 3,93 \cdot 10^{-12} / (2,76 \cdot 10^{-10}) = \underline{1,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

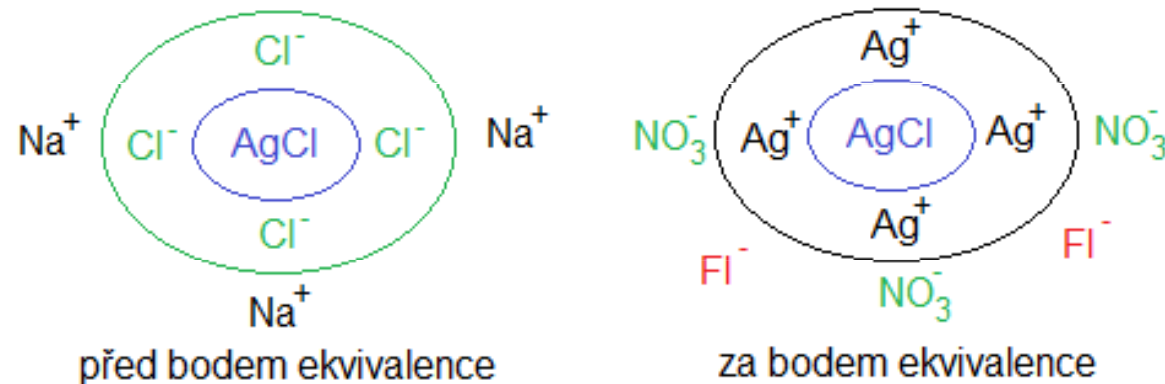
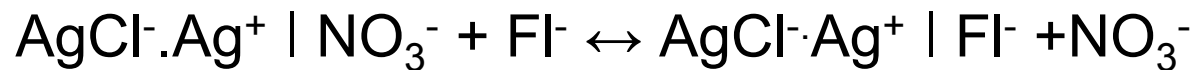
prakticky však $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ – nevadí pak žl. zbarvení

Ag⁺, Cl⁻, Br⁻

pH 6-10 x HCrO_4^- Ag_2O

Srážecí titrace

- 2) FAJANSOVA METODA adsorpční indikátory
 - org. barviva – jejich kationty nebo anionty se selektivně adsorbují na \oplus nebo \ominus nabitém povrchu koloidních částic AgX (AgCl·Ag⁺)·FI⁻



- de facto: IZOELEKTRICKÝ BOD (není totož. s B.E.)

Srážecí titrace

- ADSORPČNÍ INDIKÁTOR – jeho ionty adsorbované na sraženinu mají jiné zbarvení než v roztoku (vliv polarizace)
- vliv podmínek:
 - 1) pH – dostatečná disociace (Fluorescein pH 6,5-10, eosin pH 1-10)
 - 2) ochranný koloid (např. dextrin) X koagulace

zbarvení

indikátor	v roztoku	adsorbovaný	stanovení
1) fluorescein	žlutozelený	růžovofialový	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ , Fe ^{II} (CN) ₆
2) tetrabrom- fluorescein	oranžový	fialový	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻

Srážecí titrace

- 3) VOLHARDOVA METODA indikátor $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}$
 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$
 - titrace iontů Ag^+ odměrným roztokem SCN^-
 - sraženina AgSCN a v ekvivalenci červený rozpust. komplex $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
 - stanovení Ag ve slitinách (ruší Hg^{2+} , Cu^{2+} - málo rozp. SCN^-)
(Co^{2+} , Ni^{2+} ruší zbarvením rozt.)
 - zpětná titrace (RETITRACE): k roztoku Cl^- nebo Br^- , I^- se přidá nadbytek odměrného roztoku AgNO_3 a nezreag. Ag^+ se titruje odměrným roztokem NH_4SCN

Srážecí titrace

□ 4) GAY-LUSSACOVA ZÁKALOVÁ METODA

- titrace iontů Ag^+ odměrným roztokem NaCl
- před b. ekvivalence – zakalený roztok – koloidní disperze $\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ \mid \text{NO}_3^-$
- v izoelektrickém bodě (blízko b.ekv.) – sraženina koaguluje – nad ní čirý roztok
- přidáním kapky roztoku NaCl { zákal → pokračovat
čirý → ztitrovat

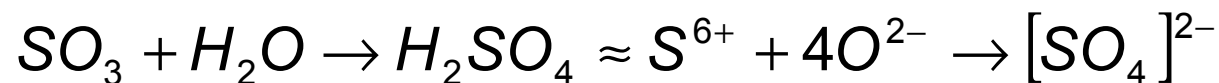
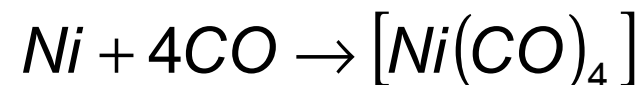
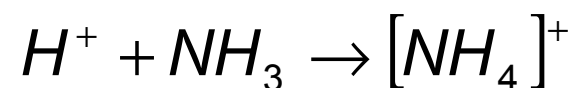
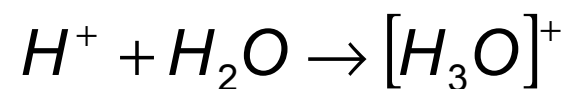
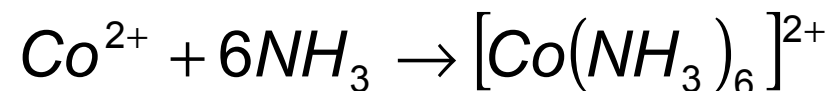
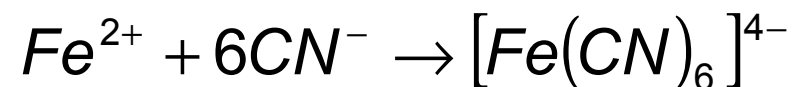
Srážecí titrace

tabulka hodnot pCl – titrace 0,1M NaCl roztokem 0,1M $AgNO_3$

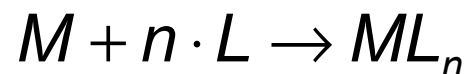
(%)0,1M- $AgNO_3$	pCl	(%)0,1M- $AgNO_3$	pCl
0,0	1,00	100,00	4,78
90,0	2,28	100,10	5,30
99,0	3,30	101,00	6,26
99,9	4,36	110,00	7,32

Komplexometrické (Chelatometrické) titrace

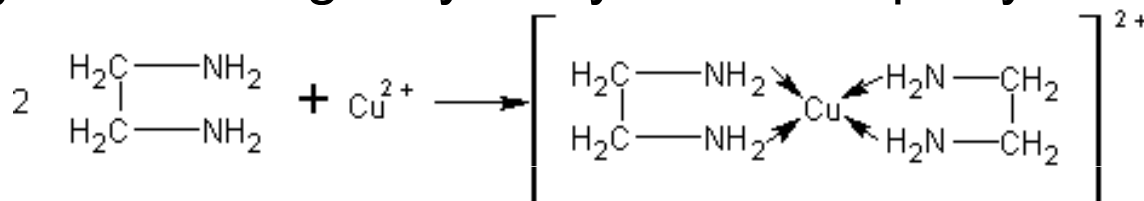
- centrální ion – ligand koordinační vazba



Komplexometrické (Chelatometrické) titrace

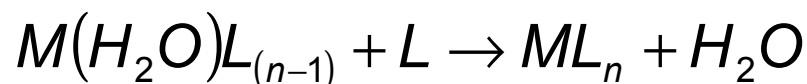
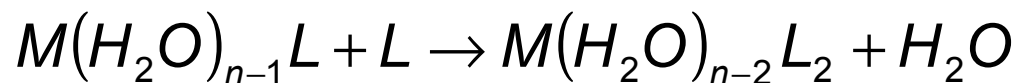


- koordinační číslo: 1-12, obvykle 6, 4, 2
- polydonorové ligandy → cyklické komplexy **CHELÁTY**



$\chi \eta \lambda \acute{\eta}$ = **CHELÉ** = **KLEPETO**

- **stupňovitá tvorba komplexů**



- termodynamická stálost – konstanta stability
- kinetická netečnost – rychlost ustavení rovnováhy

labilní komplexy – ihned

inertní komplexy - pomalu

Komplexotvorné vlastnosti kovů

■ SCHWARZENBACH

□ 1) kationty se 2 nebo 8 elektrony

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , B^{3+} , Al^{3+}

A) stabilní el. konfigur., elektrony ligandů nevstupují do el. hladin kationtů → **převažují elstat. interakce**

B) termodynamicky málo stabilní – rovnováha směrem k disociaci

a) stabilita klesá v řadě $\text{Li}^+ \rangle \text{Na}^+ \rangle \text{K}^+ \rangle \text{Rb}^+ \rangle \text{Cs}^+$

(difosforečnany, polyfosforečnany, aminopolykarb. kys.)

b) $\text{Mg}^{2+} \rangle \text{Ca}^{2+} \rangle \text{Sr}^{2+} \rangle \text{Ba}^{2+}$ (Mg a Ca cheláty)

c) stabilita halogenokomplexů s ionty kovů této skupiny **KLESÁ**
 $\text{F}^- \rangle \text{Cl}^- \rangle \text{Br}^- \rangle \text{I}^-$ (s rostoucím poloměrem ligandu)

Komplexotvorné vlastnosti kovů

d) stálé komplexy: M^{3+} s malými ligandy: (preferuje se tvorba akvokomplexů) BF_4^- , AlF_6^{3-} , $AlCl_4^-$, $Al(OH)_4^-$

e) neposkytují amin- a kyano- komplexy

□ 2) kationty s 18 elektrony

2A) Cu^+ , Ag^+ , Au^+ Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} (snadná deformovatelnost v poli ligandů)

a) tvoří se koordinační vazba

b) stabilita komplexů je tím větší, čím menší je rozdíl elektronegativit centr. iontu a ligandu →

Cu^+ , Ag^+ , Au^+ > Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}

elektronegativnější

komplexotvorná schopnost ligandů naopak klesá s rostoucí elektronegativitou: $C \rangle N \rangle O \rangle F$

$I \rangle Br \rangle Cl \rangle F$

Komplexotvorné vlastnosti kovů

Závěr: stabilita komplexů roste

s rostoucí

s klesající

elektronegativitou

kationtu

ligandu

(vyrovnání elektronegativit)

2B) Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} odolávají vlivu ligandů, přednostně OH^- (spíše jako **1**)

2C) (18+2) elektrony

Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}

přechod mezi **2A**, **2B**

□ **3) neúplně obsazené d-orbitaly**

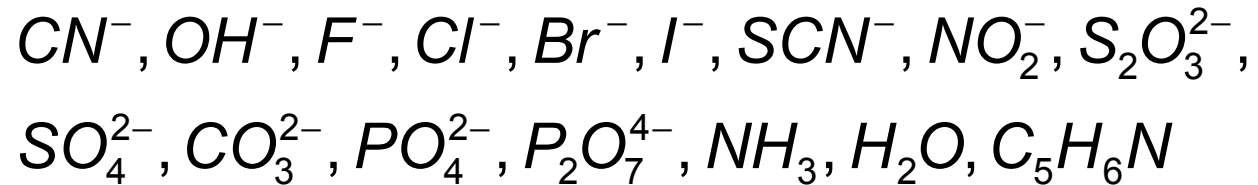
A) minimální atomové objemy

B) velké hodnoty iontových potenciálů

Komplexotvorné vlastnosti kovů

- C) velká deformabilita neúplných d-orbitalů v poli ligandů
 - podporuje vznik koordinačních vazeb
 - nejstabilnější komplexní sloučeniny
 - komplexy kineticky inertní
- nejlépe známá 1. řada přechodných prvků: z nich $Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$
- stabilita komplexů $Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$: $CN^{-} \succ OH^{-}$
 $NH_3 \succ H_2O$
- stabilita komplexů: $C > N > O > F$ (elektronegativita)
 - je-li donorem O, N, S, stoupá stabilita komplexu téhož ligandu s různými kationty:
 $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} \approx Cu^{2+} > Zn^{2+}$

Ligandy



... organické látky s volným elektronovým párem na **S, N, O**

- analyticky zajímavé komplexy

- vlastnosti:

- **TERMODYNAMICKY STABILNÍ**

- **KINETICKY LABILNÍ** rychle reagují

- $\text{CN}^- \gg \dots$ z anorganických jednodonorových ligandů


- organické polydonorové ligandy:

- aminopolykarboxylové kyseliny:

- nitrilotrioctová, ethylendiamintetraoctová, diamincyklohexan tetrakarboxylová

- jsou to: tetradonorová až hexadonorová činidla – s kovovými ionty – stále cyklické komplexy (pětičlenné cykly) 1:1 M^+ až M^{4+}

Komplexní sloučeniny – analytický význam

- komplexace → změna vlastností iontu
 - náboj, zbarvení, reaktivnost
- 
- citlivější a selektivnější důkaz
 - snazší oddělení

 - zbarvené k. → kvalita, spektrofotometrie
 - stále rozpustné k. → maskování, odměrné stanovení
 - málo rozpustné k. → dělení, gravimetrie

Komplexní sloučeniny – analytický význam

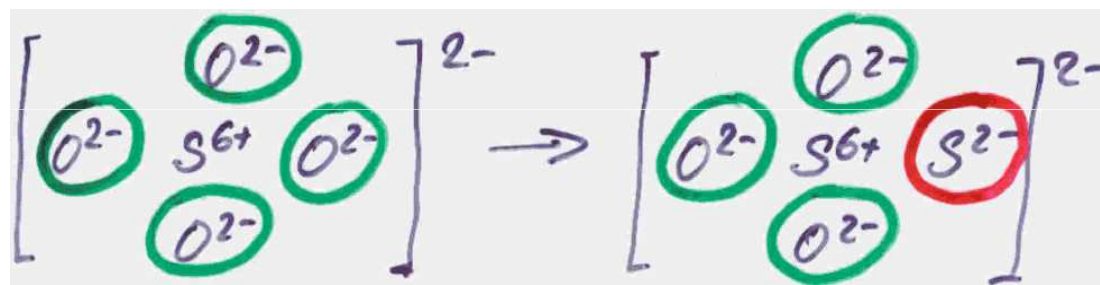


- 1) kationty:**
- akvakomplexy $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$
 - amminkomplexy $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
 - smíšené komplexy $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$
 - nitrosokomplexy $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ důkaz dusitanů
 - thiokyanátové komplexy $[Fe^{III}(SCN)]^{2+}$

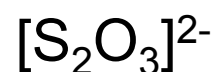
Komplexní sloučeniny – analytický význam

- 2) anionty: halogenokomplexy $[AlF_6]^{3+}$
 $Hg^{II}, Cu^{II}, Cd^{II}, Sn^{II,IV}, Sb^{III,V}, Zn^{II}, Co^{II}$
(chloro- a bromo- komplexy)
kyanokomplexy $[Ag(CN)_2]^-$
thiokyanatokomplexy $[Fe(SCN)_x]^{3-x}$
thiosulfátokomplexy $[Ag(S_2O_3)]^-$
hydroxokomplexy $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$
thiokomplexy $[AsS_3]^{3-}$
 $(As^{II,V}, Sb^{III,V}, Sn^{IV}, Hg^{II})$
polykyseliny: anionty kyslíkatých kyselin =
komplexní sloučeniny

Komplexní sloučeniny – analytický význam

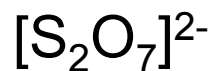
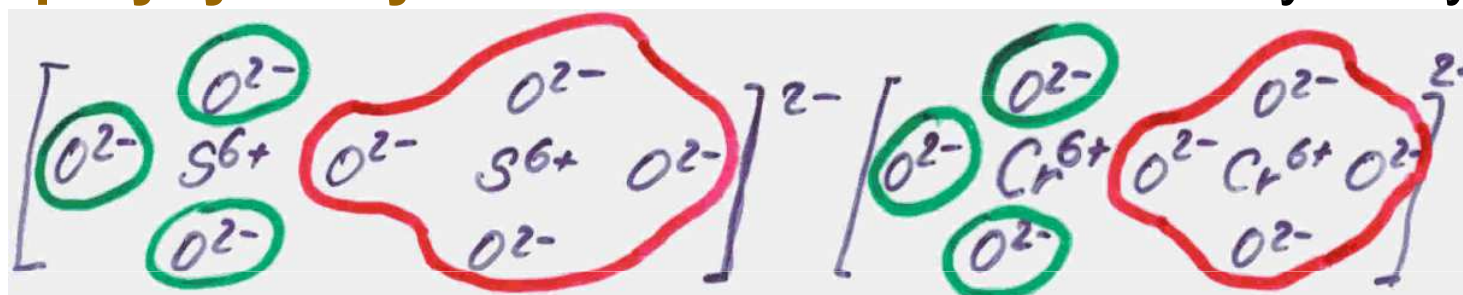


tetraoxosíran

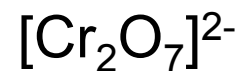


monothiotrioxosíran thiosíran

- **isopolykyseliny**: náhrada O^{2-} aniontem téže kyseliny



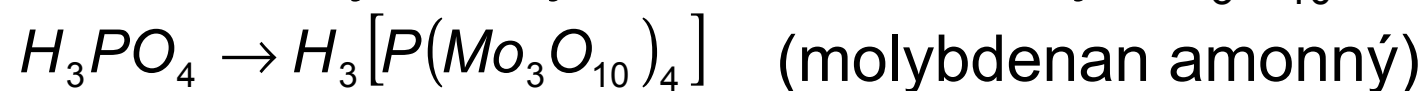
sulfatotrioxosíran



chromatotrioxochroman

Komplexní sloučeniny – analytický význam

- **heteropolykyseliny**: od kys. fosforečné, arseničné, křemičité nahrazení kyslíkových aniontů anionty $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$



kyseliny tetrakis-trimolybdato fosforečná



žlutá krystalická sraženina



3) neelektrolyty $[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$

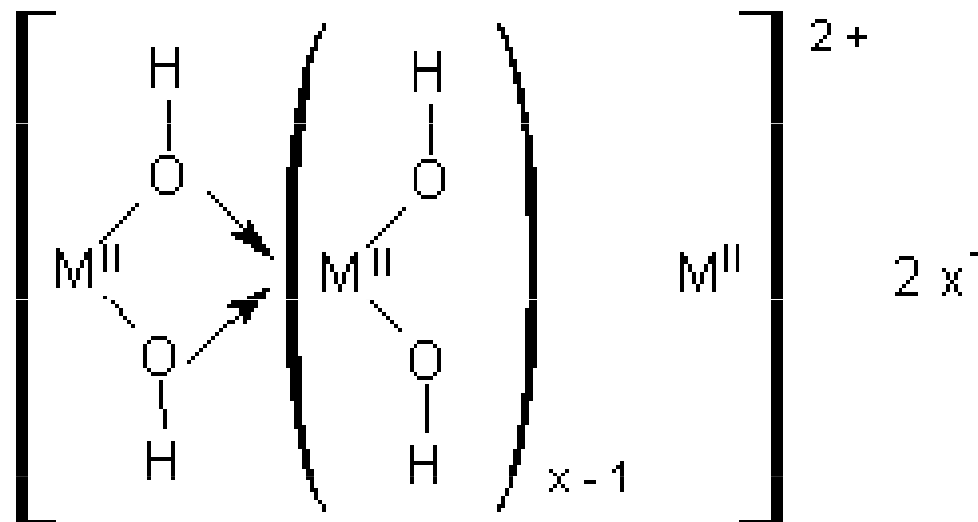
Cheláty

- cyklické komplexy (kationty, anionty, neelektrolyty)
 - velmi výrazná změna vlastností (barva, reaktivita)
 - stabilnější odpovídající necyklické polydonorové komplexy
- anorganické ligandy
- organické ligandy

Cheláty

■ anorganické ligandy

- komplexní kationty v zásaditých solích $M^{II} X_2 \cdot x[M^{II}(OH)_2]$



- vícejaderný komplexní kation – čtyřčlenné kruhy
- narůstání řetězců = stárnutí hydroxidů → pokles rozpustnosti, podobně sulfidy (stárnutí sulfidů)

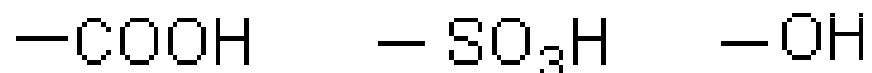
Cheláty

■ organické ligandy

□ org. molekula se dvěma reaktivními skupinami (vhodně umístěné)

□ aciskupiny

■ kyselé (nahraditelné H⁺)



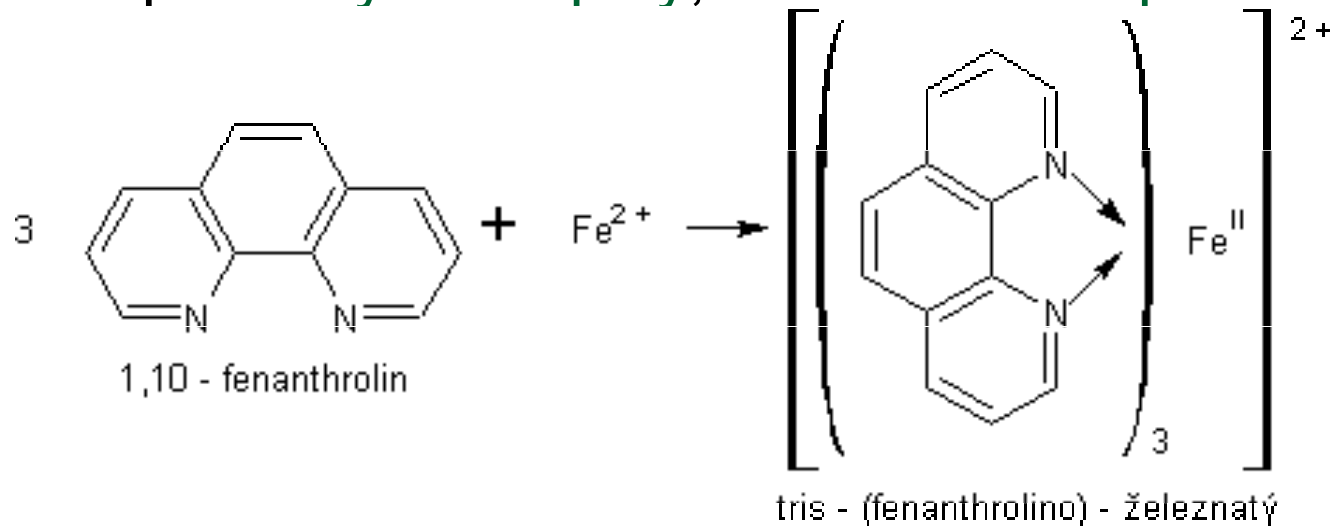
□ cykloskupiny

■ zásadité (volný elektronový pár)



Cheláty

- organická molekula obsahuje:
 - alespoň 2 **cykloskupiny**, žádnou **aciskupinu**



stabilní -3 pětičlenné chelátové kruhy a přechodný kov

červená barva

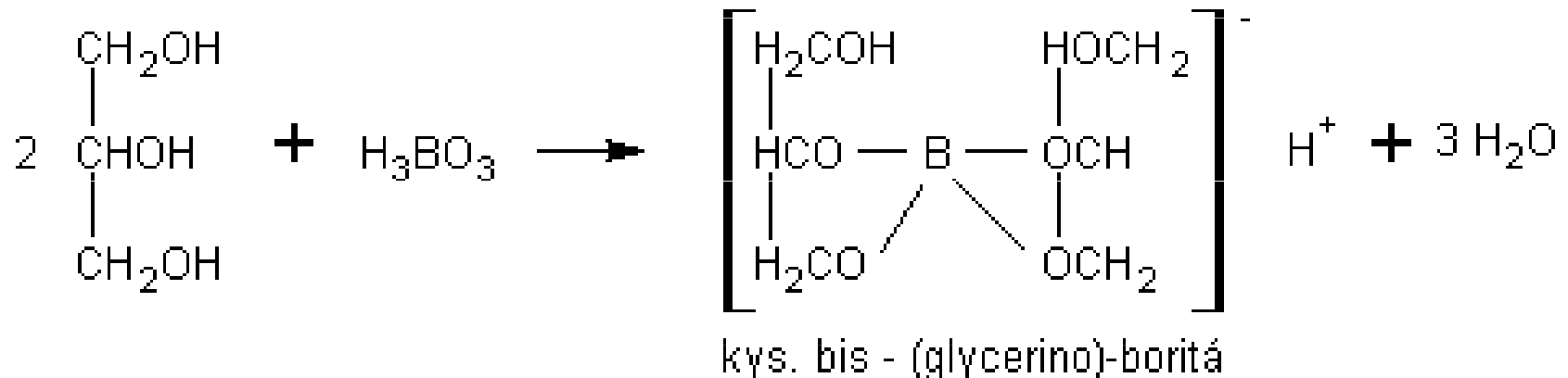
redoxní indikátor

tris-(fenanthrolino) $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow$ tris-(fenanthrolino) Fe^{3+}

červený \leftrightarrow modrý

Cheláty

- větší počet aciskupin než \approx + náboji centr. iontu \rightarrow cyklický komplexní anion
 - glycerin + kyselina boritá



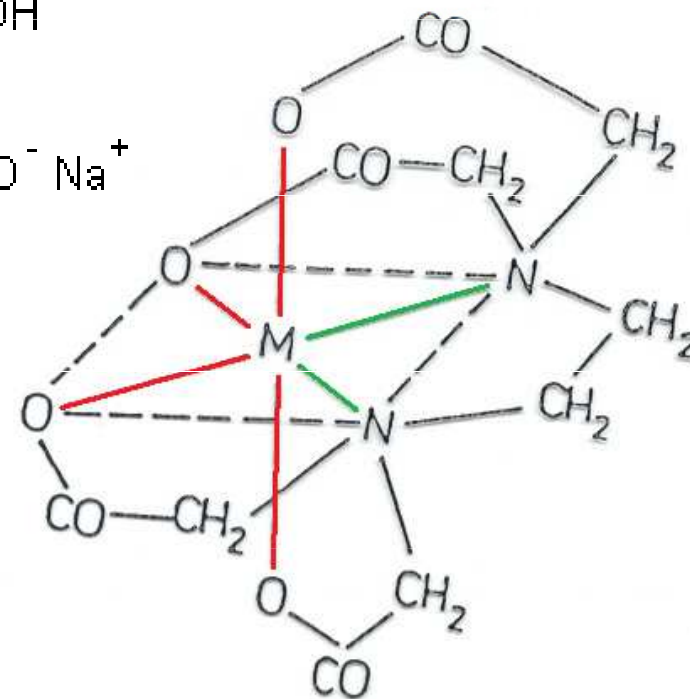
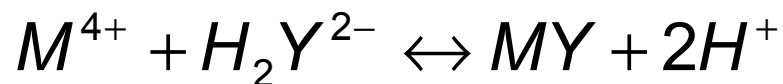
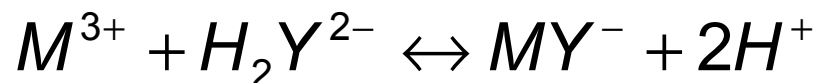
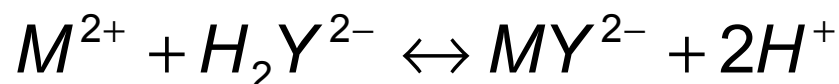
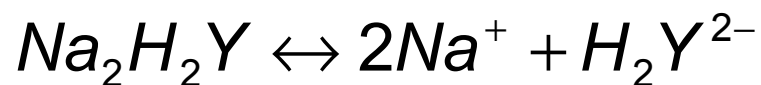
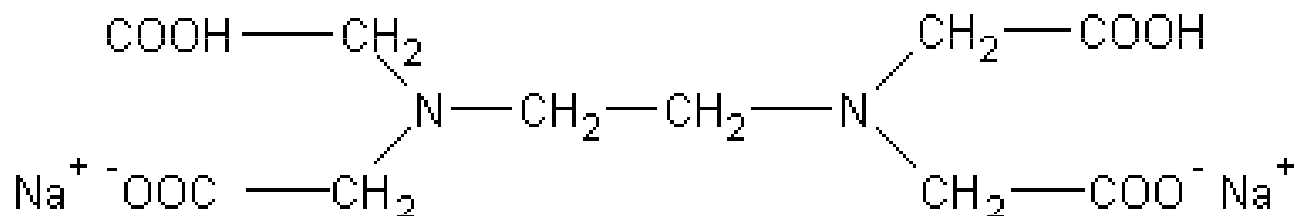
- H^+ je v objemném chelátu méně poután než kationtem B^{3+} v kys. borité \rightarrow lepší disociace \rightarrow silnější kyselina \rightarrow výraznější změna pH při titraci

Aminopolykarboxylové kyseliny

- cykloskupiny ($-N=$ a $=CO$)
- aciskupiny ($-COOH$)
 - s většinou kationů stálé a ve vodě rozpustné komplexy ethylendiamintetraocotvá kyselina H_4Y , 4 aciskupiny $-COOH$, 2 cykloskupiny $-N=$, disodná sůl $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ – lépe rozp.

Aminopolykarboxylové kyseliny

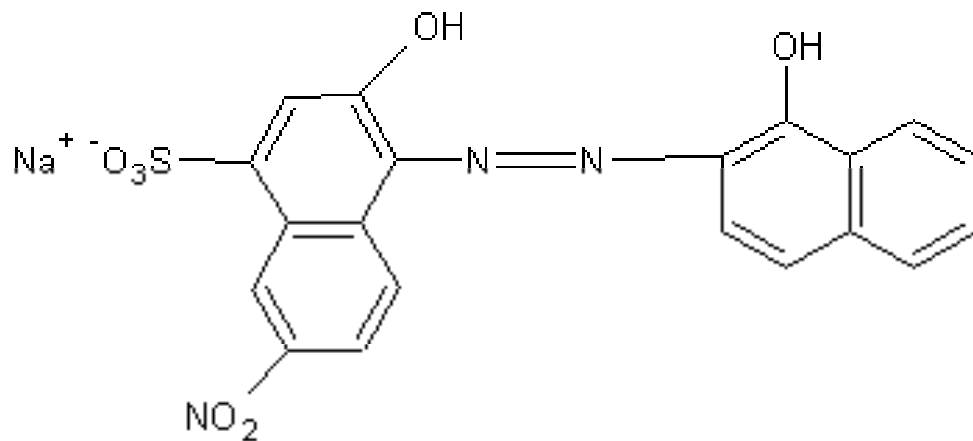
■ CHELATON 3, KOMPLEXON III



jednomocné ionty tvoří jen málo stálé komplexy

Komplexometrické metalochromní (chelatometrické) indikátory

- vznik chalátů s ionty kovů – mají menší stabilitu než komplexy kovů s chelatonem a jsou barevné
- konec titrace – komplex indikátor s kovem se rozloží a zmizí zbarvení – chelatonát je bezbarvý
- **eriochromčerň T**

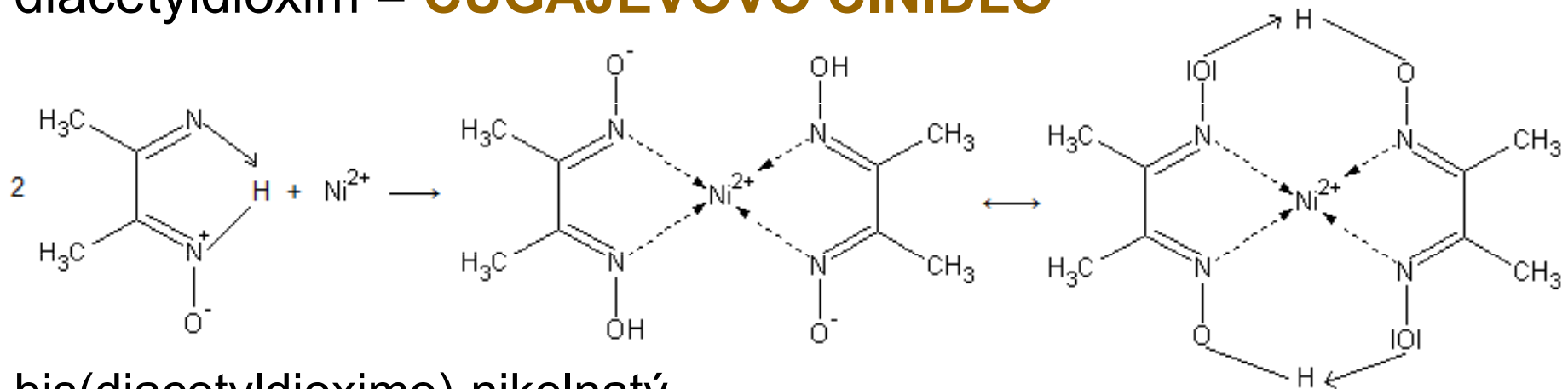


titrace Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ,
 Pb^{2+} , Mn^{2+}

- dále: murexid, xylenolová oranž

Cyklické komplexní neelektrolyty

- vnitřně komplexní sloučeniny
- výrazně zbarvené, nerozpustné ve vodě, rozp. v org.
- obsahují současně aci- a cyklo- skupinu
- selektivní reakce
- diacetyldioxim = **ČUGAJEVOVO ČINIDLO**



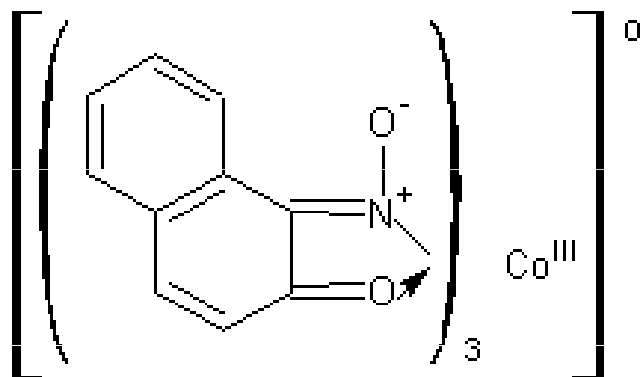
bis(diacetyldioximo)-nikelnatý

chelát – růžová sraženina

žlutá sraženina s Pd^{II}

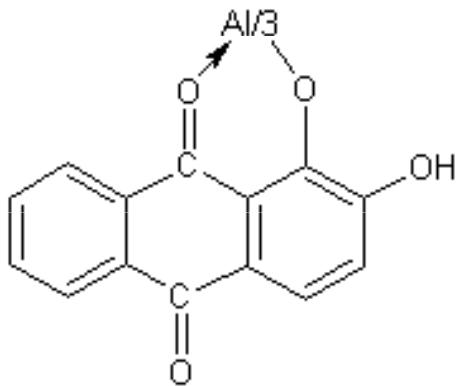
Neutrální cheláty

- s diacetyldioximem a další
- α -nitroso- β -naftol s Co^{III} v CH_3COOH \rightarrow červenohnědá sraženina



ILINSKÉHO ČINIDLO

- tris-(alizarino)-hlinitý chelát

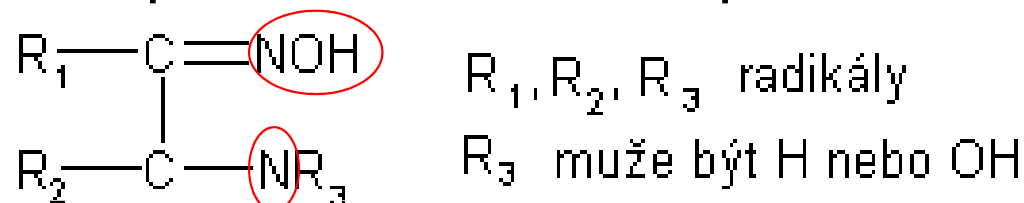


vybarvování hydroxidů
(laků)

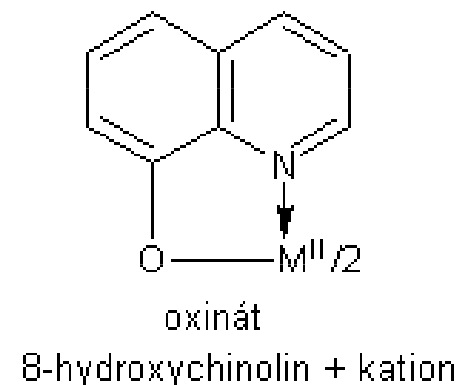
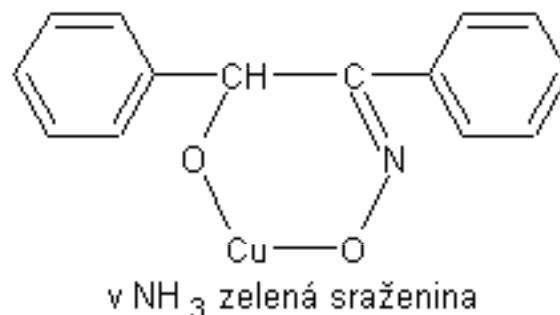
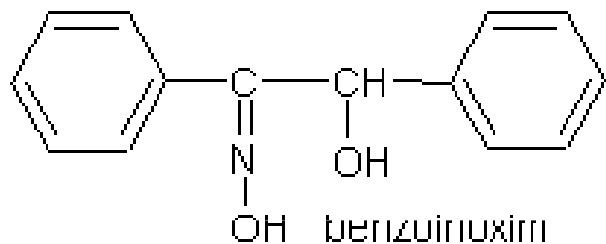
„červený lak“ Al^{III} , Mg^{II}

Funkčně analytické skupiny

- jsou kombinace aci- a cyklo- skupin, které dávají s určitým kationtem podobné reakce, např.:



- poskytuje s Ni^{2+} vždy červené/oranžové cheláty málo rozpustné ve vodě
- stanovení Cu – benzoinoxim (kupron)

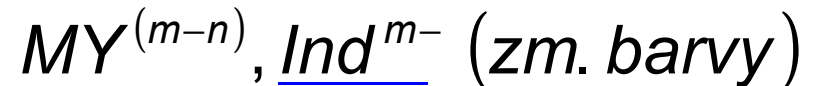
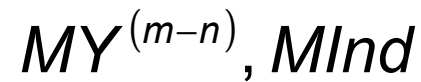
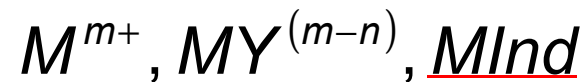


- gravimetrie nebo bromatometrická titrace

Metalochromní indikátory

v roztoku přítomno

- před titrací
- po přidání indikátoru
- po přidání chelatonu
 H_2Y^{2-} v průběhu titrace
- těsně před b. ekvivalence
- v bodě ekvivalence



- eriochromčern T
- xylenolová oranž
- fluorexon
- murexid

Metalochromní indikátory

- **eriochromčerň T** $H_2Ind^- \leftrightarrow HInd^{2-} \leftrightarrow Ind^{3-}$
červená modrá žlutozelená
 - při pH 7-11 je roztok **modrý**, kovy zde tvoří **červené** komplexy
 $HInd^{2-} + Mg^{2+} \leftrightarrow MgInd^- + H^+$
modré červené $10^{-5}, 10^{-6}M$ roztok Mg^{2+}
 - v bodě ekvivalence $Mg^{2+} \rightarrow MgY^{2-}$ $Mg, Zn, Cd, Pb, Mn, pH = 10$
 $MgInd^- \rightarrow MgY^{2-}$
- **xylenolová oranž** (sulfoftaleinové barvivo) H_5Ind
 - pH 1-6 žlutý, cheláty kovů červené, fialové Bi, Th, pH 1-3, Hg, Cd, Zn, Pb, pH 5-6
- **fluorexon** (na bázi fluoresceinu) H_6Ind
 - Ca^{2+} v přítomnosti Mg^{2+} (nadbytek) žlutozelená fluorescence → světle růžová (ekv.)
- **murexid** (amonná sůl kys. purpurové)
 - Ca při pH 10 červená → modrofialová (ekv.)

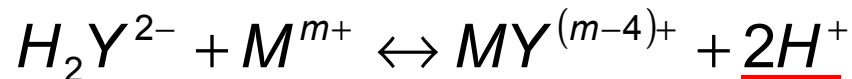
Chelatometrické titrace

- disodná sůl EDTA – chelaton 3
- $pK_1 = 1,99$ $pK_2 = 2,67$ $pK_3 = 6,16$ $pK_4 = 10,26$
- s kationty tvoří málo disociované, stabilní, rozpustné komplexy $MY^{(m-4)+}$
- podmíněné konstanty stability, závislost na pH

TITRAČNÍ KŘIVKY



závislost na konst. stability



$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad K' = \frac{[ML]}{[M'][L']}$$

koeficienty vedlejších reakcí

$$\alpha_M = [M'] / [M] \quad \alpha \geq 1$$

$$\alpha_L = [L'] / [L]$$

$$pM = f(V)$$

Chelatometrické titrace

$$pM = -pK_{ML} + \log [L]/[ML]$$

v ekvivalenci platí $[M]_{ekv} = [L]_{ekv}$

$$[ML]_{ekv} = c_M$$

$$pM_{ekv} = -pK_{ML} + \log[M]_{ekv} - \log c_M$$

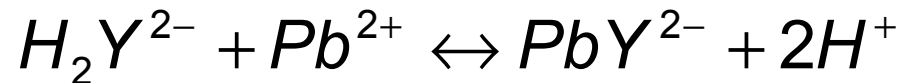
$$\underline{pM_{ekv} = \frac{1}{2}(pC_M - pK_{ML})}$$

- průběh titrace:
 - vizuálně (metalochromní indikátor)
 - potenciometricky (elektrody)

Chelatometrické titrace

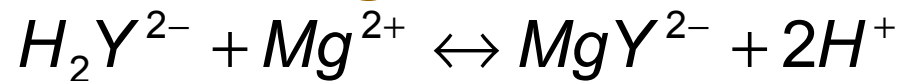
■ standardizace odměrného roztoku 0,05M chelatonu 3

- $PbCl_2$, urotropin (tlumič), xylenolová oranž
fialově červená → citrónově žlutá



- 1cm^3 0,05M chelatonu 3 \approx 0,05 mmol H_2Y^{2-} \approx 0,05 mmol
Pb \approx 13,91 mg Pb

■ stanovení Mg^{2+}



- 1cm^3 0,05M chelatonu 3 \approx 0,05 mmol H_2Y^{2-} \approx 1,21 mg Mg^{2+}
- vzorek (Mg^{2+}) + tlumič NH_4Cl/NH_4OH + eriochromčern T
vínově červená → modrá

Chelatometrické titrace

■ stanovení Ca^{2+} a Mg^{2+} vedle sebe v jednom vzorku

□ princip:

- 1. část vzorku – titruje se selektivně Ca^{2+} ne fluorexon:
žluto-zelená → růžová, 2M KOH
- 2. část vzorku – Ca + Mg na eriochromčerň

$$\log K_{\text{CaY}} = 10,7 \setminus \log K_{\text{MgY}} = 8,7$$

1. titrace Ca: fluorexon, 2M KOH

2. titrace Ca + Mg: eriochromčerň, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$

obsah Mg se počítá z rozdílu spotřeb