

Acidimetria

- metóda na stanovenie alkálií
- **titračné činidlo:**
 - vodné \ominus HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ (0,1 – 1M)
- **základná látka:**
 - Na₂CO₃, KHCO₃, Na₂B₄O₇
- **použitie:**
 - stanovenie alkality technických lúhov (NaOH, KOH)
 - stanovenie NH₃
 - stanovenie CO₃²⁻, HCO₃⁻ podľa Winklera
 - stanovenie N v organických látkach (podľa Kjeldalha)
 - stanovenie prechodnej tvrdosti vody

Alkalimetria

- metóda na stanovenie kyselín
- **titračné činidlo:**
 - vodné \ominus NaOH, KOH, Ba(OH)₂ (0,5 – 1M)
- **základná látka:**
 - (COOH)₂·2H₂O, kys. benzoová
- **použitie:**
 - stanovenie slabých a silných kyselín
 - stanovenie aminokyselín, čísla kyslosti, čísla zmydlenia

Redox titrácie

- rýchle, jednoznačné, s kvantitatívnym priebehom
- **2 typy:**
 - **oxidometria** – spotreba oxidačného činidla (manganometria, jodometria)
 - **reduktometria** – spotreba redukčného činidla
- **priebeh:**
 - titrácia roztoku SnCl₂ roztokom KMnO₄
 - čiastkové reakcie:
 - $\text{Sn}^{2+} - 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ / .5
 - $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ / .2
 - $5\text{Sn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Sn}^{4+} + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
 - **na začiatku**
 - $E = E^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$
pri štandardných podmienkach: $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$
 - **v roztoku:**
 - Ien Sn^{2+}
 - $E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0}{[\text{Sn}^{2+}]} = -\infty$ $[Ox] = 0$ ($[\text{Sn}^{4+}] = 0$)
 - **pred ekvivalentným bodom**
 - **v roztoku:**
 - $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}$

- $E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$
- $\frac{n_{\text{Mn}^{7+}}}{n_{\text{Sn}^{2+}}} = \frac{2}{5} \quad n_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{5}{2} n_{\text{Mn}^{7+}} \quad (\text{spotrebované množstvo Sn}^{2+})$
 - $[\text{Sn}^{2+}] = \frac{(c.V)_{\text{Sn}} - \frac{5}{2}(c.V)_{\text{Mn}}}{V_{\text{Sn}} + V_{\text{Mn}}}$
- $\frac{n_{\text{Mn}^{7+}}}{n_{\text{Sn}^{4+}}} = \frac{2}{5} \quad n_{\text{Sn}^{4+}} = \frac{5}{2} n_{\text{Mn}^{7+}} \quad (\text{vzniknuté množstvo Sn}^{4+})$
 - $[\text{Sn}^{4+}] = \frac{5(c.V)_{\text{Mn}}}{2(V_{\text{Sn}} + V_{\text{Mn}})}$

○ **v ekvivalentnom bode**

- v roztoku
 - $\text{Sn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}$
- $E_e = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$
 - $E_e = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$
 - $E_e = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$
- z redox rovnice vyplýva:
 - $\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} = \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{5}{2} \Rightarrow \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$
- dosadením do vzťahu pre E_e a prenásobením 2 a 5:
 - $2E_e = 2E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$
 - $5E_e = 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,059 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$
- po sčítaní rovníc:
 - $E_e = \frac{2E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0}{7}$
- **všeobecne**
 - $A_{\text{ox}} + xe^- \rightarrow A_{\text{red}} \quad E_A^0$
 - $B_{\text{ox}} + ye^- \rightarrow B_{\text{red}} \quad E_B^0$
 - $E_e = \frac{x.E_A^0 + y.E_B^0}{x+y}$

○ **za ekvivalentným bodom**

- v roztoku:
 - $\text{Mn}^{7+}, \text{Mn}^{2+}$
 - Sn^{4+} (pri výpočte zanedbávame)
- $E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$
- $[\text{MnO}_4^-] = \frac{(c.V)_{\text{Mn}} - \frac{2}{5}(c.V)_{\text{Sn}}}{V_{\text{Sn}} + V_{\text{Mn}}}$
- $[\text{Mn}^{2+}] = \frac{2(c.V)_{\text{Sn}}}{5(V_{\text{Sn}} + V_{\text{Mn}})}$

• **indikácia:**

- **objektívna**
 - *potenciometricky*
 - *polarometricky*
 - *ampérometricky*
- **subjektívna**
 - *indikátormi*

- **nadbytok titračného činidla** (KMnO₄)

Oxidimetria

- využíva sa odmerné **činidlo s oxidačnými vlastnosťami**
- dochádza k **oxidácii** analytu
- v prípade, že sa analyt nachádza v najvyššom oxidačnom stupni, je potrebné ho zredukovať
 - na to sa využívajú **reduktory**:
 - sklenená trubica naplnená redukčným činidlom (SnCl₂, SO₂, H₂S, Zn, Ni, Fe, Pb...)
- môže sa jednať o:
 - *manganometria* (KMnO₄)
 - *bichromatometria* (K₂Cr₂O₇)
 - *jodometria* (I₂)
 - *bromatometria* (KBrO₃)
 - *cerimetria* (Ce(SO₄)₂)
- **manganometria**
 - **odmerné činidlo:** KMnO₄ (je zároveň indikátorom)
 - **pH – ovplyvňuje priebeh titrácie**
 - kyslé prostredie
 - $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
 - slabo kyslé, neutrálne, slabo zásadité prostredie
 - $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$
 - silne zásadité prostredie
 - $MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$
 - **štandardizácia**
 - **základná látka** – šťavelan sodný (resp. kys. šťaveľová), As₂O₃
 - v prostredí H₂SO₄ zahriatím do max. 80°C (pri vyššej teplote sa kys. šťaveľová rozkladá na CO₂ a vodu)
 - $5(COO)_2^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$
 - **typy:**
 - **priama**
 - do ekvivalentného bodu
 - kys. mravčia, octová, askorbová
 - **nepriama**
 - titrovanie nadbytkom, nadbytok sa stanoví titráciou (COOH)₂, jodometricky
 - alkoholy a fenoly
 - **použitie:**
 - stanovenie Fe²⁺ solí (v prostredí H₂SO₄)
 - $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$
 - stanovenie peroxidu vodíka
 - $5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \xrightarrow{Mn^{2+}} 8H_2O + 5O_2 + 2Mn^{2+}$
 - stanovenie železa podľa Reinhardt-Zimmermanna (v prítomnosti Cl⁻)
 - $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$ (redukcia železitých kationov)
 - $SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow \underline{Hg_2Cl_2} + SnCl_4$

- v dôsledku oxidácie Cl^- vzrastá spotreba KMnO_4 :
 - $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{6+} + \text{Fe}^{3+}$
 - $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{6+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Fe}^{4+}$
 - $\text{Fe}^{4+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{Fe}^{3+}$
 - $2\text{Cl}_2^- \rightarrow \uparrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$
- táto nežiaduca oxidácia sa inhibuje pomocou R-Z roztoku
 - zmes Mn^{2+} , H_3PO_4 , H_2SO_4
 - $\text{Mn}^{6+} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2\text{Mn}^{4+}$
 - $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2\text{Mn}^{3+}$
 - Mn^{3+} vytvára s H_3PO_4 pevné komplexy
 - Fe^{3+} vytvára s H_3PO_4 bezfarebné komplexy
- **jodometria**
 - založená na reverzibilnej reakcii: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$
 - roztok nesmie byť alkalický, aby nedošlo k oxidácii jódu na jódnan
 - **môže byť:**
 - **priama**
 - pre látky s $E^0 > E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$ t.j. jódnom sa oxidujú
 - odmerné činidlo – I_2
 - zle rozpustný vo vode, preto sa rozpúšťa v koncentrovanom roztoku KI
 - $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$
 - $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$
 - **nepriama**
 - pre látky s $E^0 < E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$ t.j. oxidujú I^- na I_2
 - pridá sa nadbytok I^- a titráciou sa stanovuje množstvo I_2 pomocou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 - **štandardizácia**
 - **základné látky**
 - resublimovaný I_2 , As_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 (pre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), KIO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (nie je základná látka, ale používa sa na štandardizáciu)
 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na KBrO_3 :
 - $\text{KBrO}_3 + 6\text{KI} + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{I}_2 + \text{KBr} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{KCl}$
 - $3\text{I}_2 + 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 6\text{NaI} + 3\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
 - I_2 na $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 - $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
 - ako indikátor sa používa škrobový maz (0,2% \odot), ktorý sa v prítomnosti jódu sfarbuje do fialovomodra
 - **použitie**
 - **nepriamo:**
 - stanovenie Cu
 - $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{I}_2$
 - $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
 - stanovenie Cl_2 , Br_2 , Fe^{3+}
 - stanovenie H_2O_2
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

▪ **priamo:**

- stanovenie As, Sb, Sn
- stanovenie H₂O Fischerovým činidlom (I₂, SO₂, MeOH, pyridín)
 - $SO_2 + I_2 + H_2O \rightarrow 2HI + SO_3$
 - $2HI + 2C_5H_5N \rightarrow 2C_5H_5N.HI$

Reduktometria

- využíva sa odmerné **čínidlo s redukčnými vlastnosťami**
- je menej častá ako oxidimetria
- typy:
 - *titanometria* (TiCl₃)
 - *chromometria* (CrSO₄)
 - *titrácia roztokom SnCl₂, FeSO₄, kys. askorbová*
- **základná látka:** K₂Cr₂O₇
- **použitie:**
 - stanovenie Fe³⁺, Cu²⁺, NO₃⁻
- $Ti^{3+} - e^- \rightleftharpoons Ti^{4+}$
- $Cr^{2+} - e^- \rightleftharpoons Cr^{3+}$