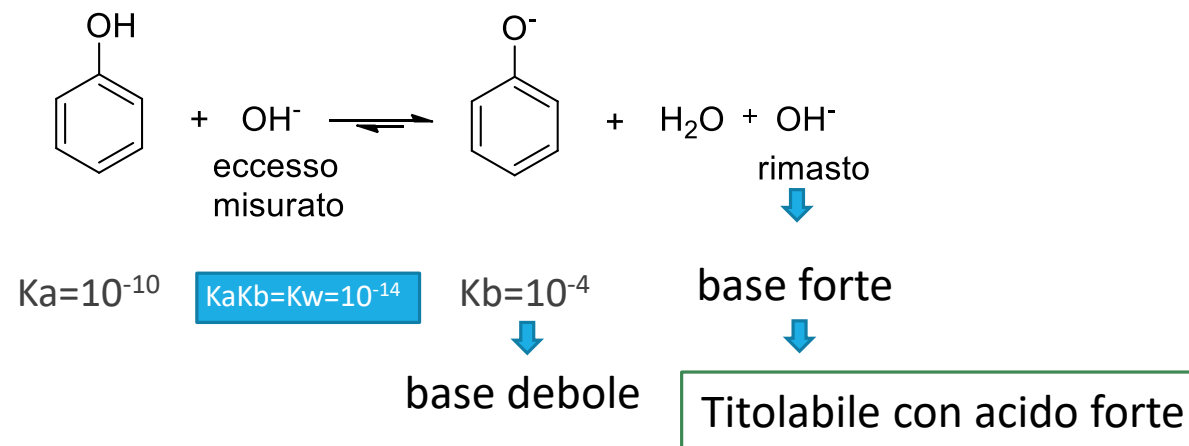


Altre retrotitolazioni

Fenolo

È un acido debolissimo ($K_a=10^{-10}$) rispetto agli acidi carbossilici ($K_a=10^{-4}$) e non è titolabile con una titolazione diretta (la sensibilità del metodo dipende dalla K_a).

Ma si può fare una retrotitolazione:



L'acido forte titolerà prima la base forte ed essendo una titolazione acido forte-base forte, il PE sarà a pH 7 (usare indicatore che subisca viraggio a questo pH).

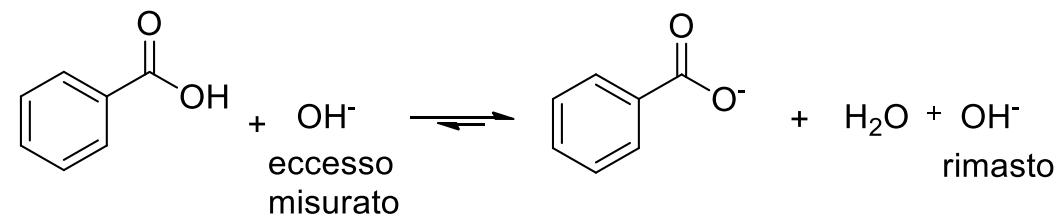
Tale retrotitolazione può essere sfruttata solo quando le K_b sono abbastanza diverse.

Altre retrotitolazioni

Composti poco solubili

La diluizione influenza la titolazione, ma ci sono dei casi in cui l'analita è poco solubile nel solvente di titolazione (acqua) e quindi bisogna per forza lavorare con soluzioni diluite.

Es. **Acido benzoico**

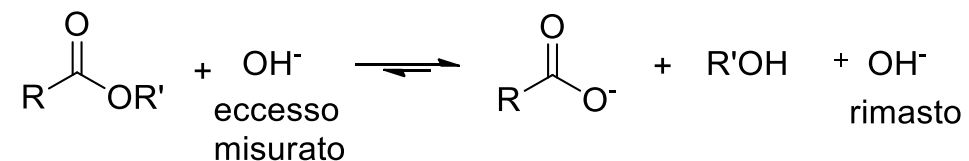


Aggiungo un eccesso di OH^- , il benzoato è un sale ed è molto più solubile. Si retrotitola la base forte in eccesso con l'acido forte.

Altre retrotitolazioni

Analita inerte

Per esempio un estere. Si effettua una idrolisi basica e si retrotitola con acido. L'alcol che si forma non interferisce in quanto è un acido troppo debole e con la base forte non dà un sale.



Altre retrotitolazioni

Ammoniaca

NH_4OH è volatile e quindi si perde analita. Mettendo un eccesso di acido HCl si ottiene NH_4Cl che non è volatile e posso retrotitolare l'acido debole in eccesso con una base forte (es NaOH).

Monografia European Pharmacopoeia:

AMMONIA SOLUTION, CONCENTRATED

Ammoniae solutio concentrata

NH_3

M_r 17.03

DEFINITION

Content: 25.0 per cent *m/m* to 30.0 per cent *m/m*.

ASSAY

Weigh accurately a flask with a ground-glass neck containing 50.0 mL of 1 M hydrochloric acid. Add 2 mL of the substance to be examined and re-weigh. Add 0.1 mL of methyl red solution R as indicator. Titrate with 1 M sodium hydroxide until the colour changes from red to yellow.

1 mL of 1 M hydrochloric acid is equivalent to 17.03 mg of NH_3 .

equivalente volumetrico



n equivalenti analita = n equivalenti titolante

$$g/PE = N (\text{titol}) * V (\text{titol}) / 1000$$

$$g = N (\text{titol}) * V (\text{titol}) * PE / 1000$$

$$mg = N (\text{titol}) * V (\text{titol}) * PE / \del{1000}$$

Equiv volum = N (titol) * Peso Equiv (analita)
(espresso in mg)

CALCOLI:

$$\text{mg (trovati)} = \text{Volume (ml)} * \text{Eq vol} * \text{Fc}$$

Equivalente volumetrico = 12,21 mg

Fc = fattore di correzione

(si utilizza se la Normalità del titolante non corrisponde alla Normalità teorica riportata nella monografia)

$$\text{g (trovati)} = \text{mg (trovati)}/1000$$

$$\% = \text{g (trovati)}/\text{g (pesati)}*100$$

Altre retrotitolazioni

AMMONIA SOLUTION, CONCENTRATED

NH₃

Mr 17.03

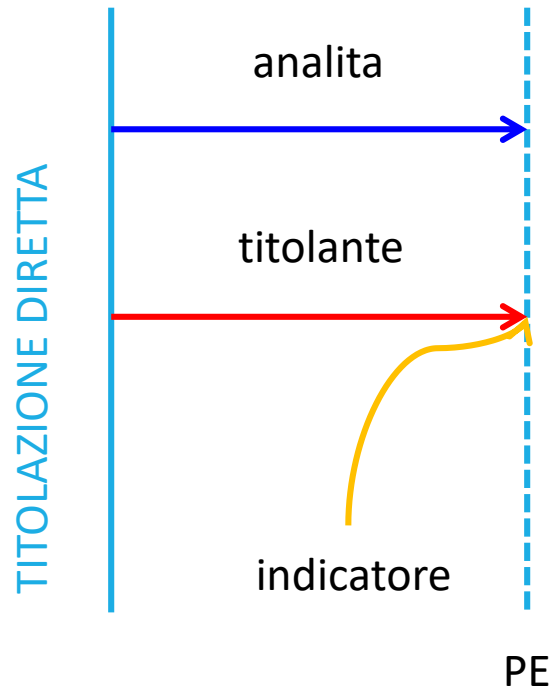
Content: 25.0 per cent *m/m* to 30.0 per cent *m/m*.

ASSAY

Weigh accurately a flask with a ground-glass neck containing 50.0 mL of 1 M *hydrochloric acid*. Add 2 mL of the substance to be examined and re-weigh. Add 0.1 mL of *methyl red solution R* as indicator. Titrate with 1 M *sodium hydroxide* until the colour changes from red to yellow.

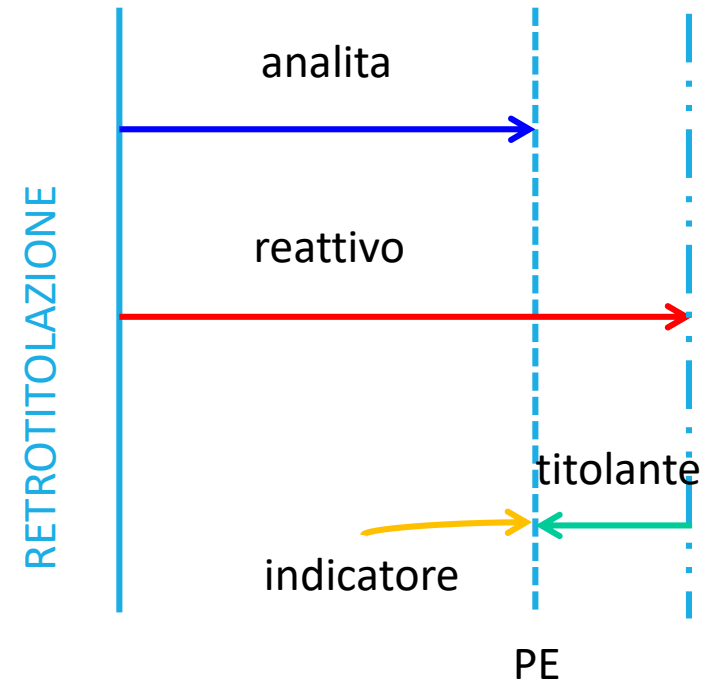
1 mL of 1 M *hydrochloric acid* is equivalent to 17.03 mg of NH₃.

Retrotitolazioni



$$n \text{ eq } A = n \text{ eq } T$$

Da qui l'importanza di avere un eccesso misurato di reattivo: altrimenti non avendo $N_R V_R$ non si riesce a calcolare il $n \text{ eq } A$



$$n \text{ eq } A = n \text{ eq } R - n \text{ eq } T$$

$$= \frac{N_R V_R}{V_{TOT}} - \frac{N_T V_T}{V_{TOT}}$$

Altre retrotitolazioni

Ammoniaca

DEFINITION

Content: 25.0 per cent *m/m* to 30.0 per cent *m/m*.

ASSAY

Weigh accurately a flask with a ground-glass neck containing 50.0 mL of 1 M hydrochloric acid. Add 2 mL of the substance to be examined and re-weigh. Add 0.1 mL of methyl red solution R as indicator. Titrate with 1 M sodium hydroxide until the colour changes from red to yellow.

1 mL of 1 M hydrochloric acid is equivalent to 17.03 mg of NH₃.

Calcolare il titolo dell'ammoniaca a partire dai seguenti dati:

pesata (g)	volume (ml)	%	NH ₃	
1,8000	18,9	29,42	eq vol	17,03
1,7850	18,8	29,77		
1,9250	16,8	29,37	Fc	1,000
media		29,52		
dev st		0,21	risultato	29,5 ± 0,2

Altre retrotitolazioni

Ammoniaca

DEFINITION

Content: 25.0 per cent *m/m* to 30.0 per cent *m/m*.

ASSAY

Weigh accurately a flask with a ground-glass neck containing 50.0 mL of 1 M hydrochloric acid. Add 2 mL of the substance to be examined and re-weigh. Add 0.1 mL of methyl red solution R as indicator. Titrate with 1 M sodium hydroxide until the colour changes from red to yellow.

1 mL of 1 M hydrochloric acid is equivalent to 17.03 mg of NH₃.

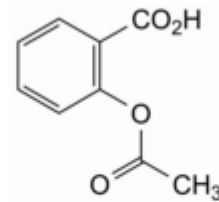
Calcolare il titolo dell'ammoniaca a partire dai seguenti dati:

pesata (g)	volume (ml)	%	NH ₃	
1,8000	17,0	28,10	eq vol	17,03
1,7850	16,8	28,51		
1,9250	14,5	28,30	Fc	0,900
media		28,30		
dev st		0,20	risultato	28,3 ± 0,2

Altre retrotitolazioni

ACETYLSALICYLIC ACID

Acidum acetylsalicylicum



C₉H₈O₄

M_r 180.2

[50-78-2]

DEFINITION

2-(Acetyloxy)benzoic acid.

Content: 99.5 per cent to 101.0 per cent (dried substance).

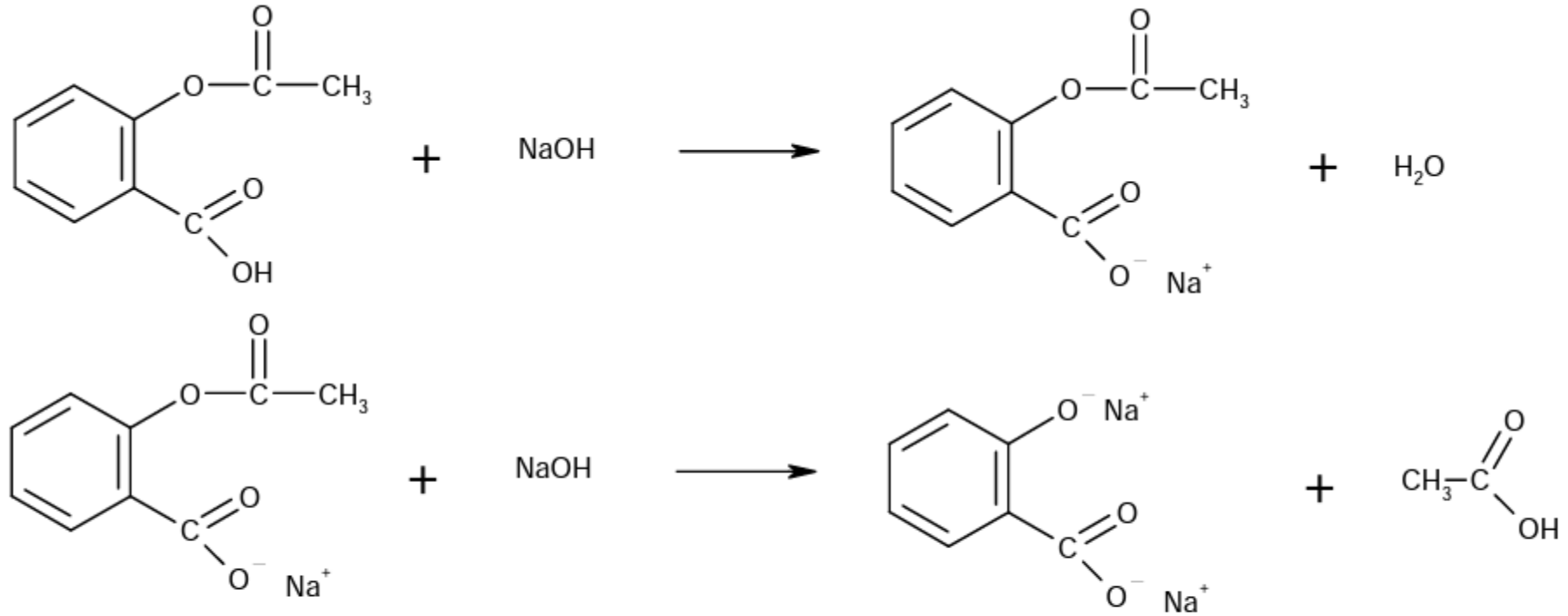
ASSAY

In a flask with a ground-glass stopper, dissolve 1.000 g in 10 mL of ethanol (96 per cent) R. Add 50.0 mL of 0.5 M sodium hydroxide. Close the flask and allow to stand for 1 h. Using 0.2 mL of phenolphthalein solution R as indicator, titrate with 0.5 M hydrochloric acid. Carry out a blank titration.

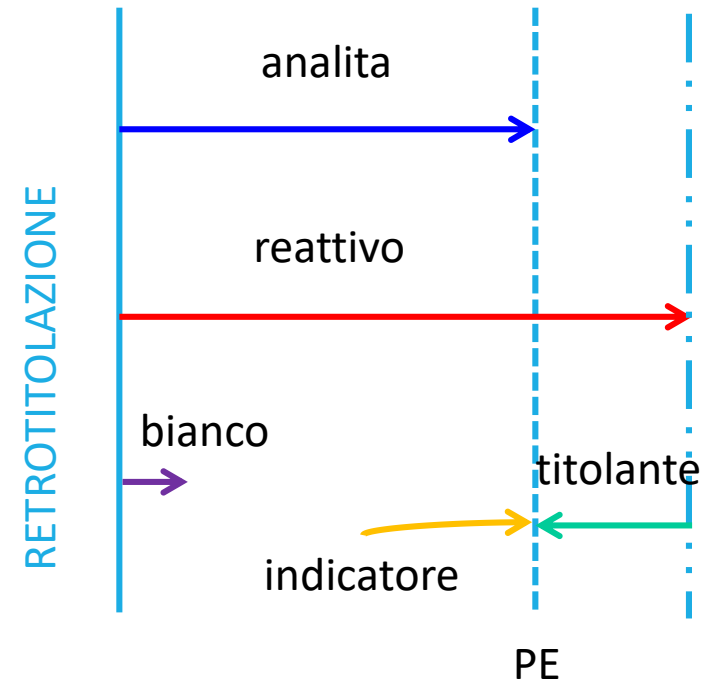
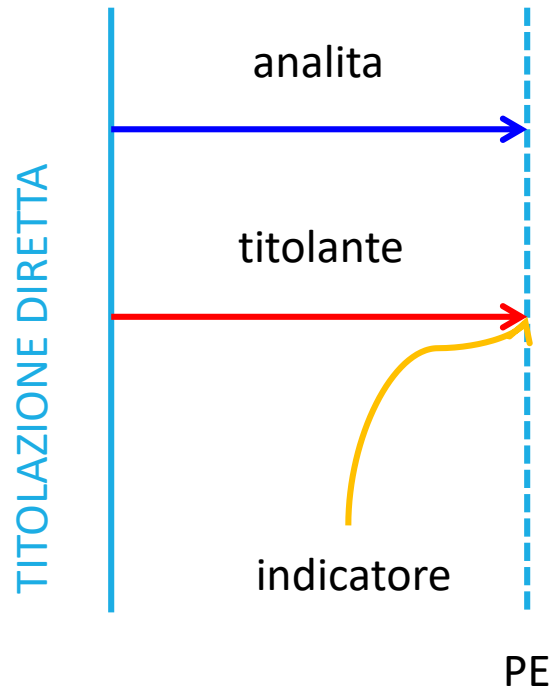
1 mL of 0.5 M sodium hydroxide is equivalent to 45.04 mg of C₉H₈O₄.



Altre retrotitolazioni



Retrotitolazioni



$$n \text{ eq A} = n \text{ eq T}$$

Da qui l'importanza di avere un eccesso misurato di reattivo: altrimenti non avendo $N_R V_R$ non si riesce a calcolare il $n \text{ eq A}$

$$n \text{ eq A} = n \text{ eq R} - n \text{ eq T} - n \text{ eq B}$$

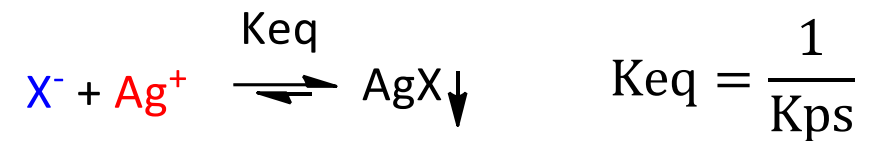
$$= \frac{N_R V_R}{V_{TOT}} - \frac{N_T V_T}{V_{TOT}} - \frac{N_B V_B}{V_{TOT}}$$

Titolazioni complessometriche

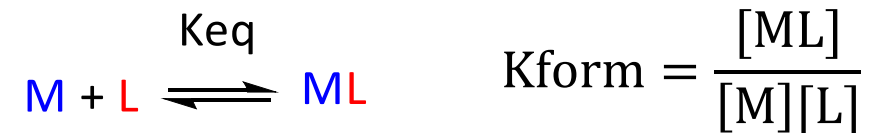
Titolazioni acido-base

Titolazioni redox

Titolazioni di precipitazione

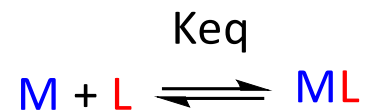


Titolazioni complessometriche



Titolazioni complessometriche

Si basano su reagenti di chelazione: la reazione è teoricamente a stadio singolo



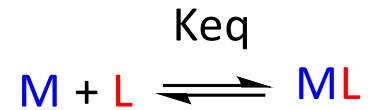
$$\text{costante di formazione} = K_{form} = \frac{[ML]}{[M][L]} = 10^n$$

La reazione può essere descritta anche con una costante di dissociazione detta costante di instabilità:

$$K_{inst} = \frac{[M][L]}{[ML]}$$

Le titolazioni complessometriche servono per **titolare ioni metallici** che reagiscono con donatori di doppietti elettronici per formare composti di coordinazione o ioni complessi.

Titolazioni complessometriche



La specie donatrice, detta **legante**, deve quindi possedere almeno un doppietto elettronico non condiviso.

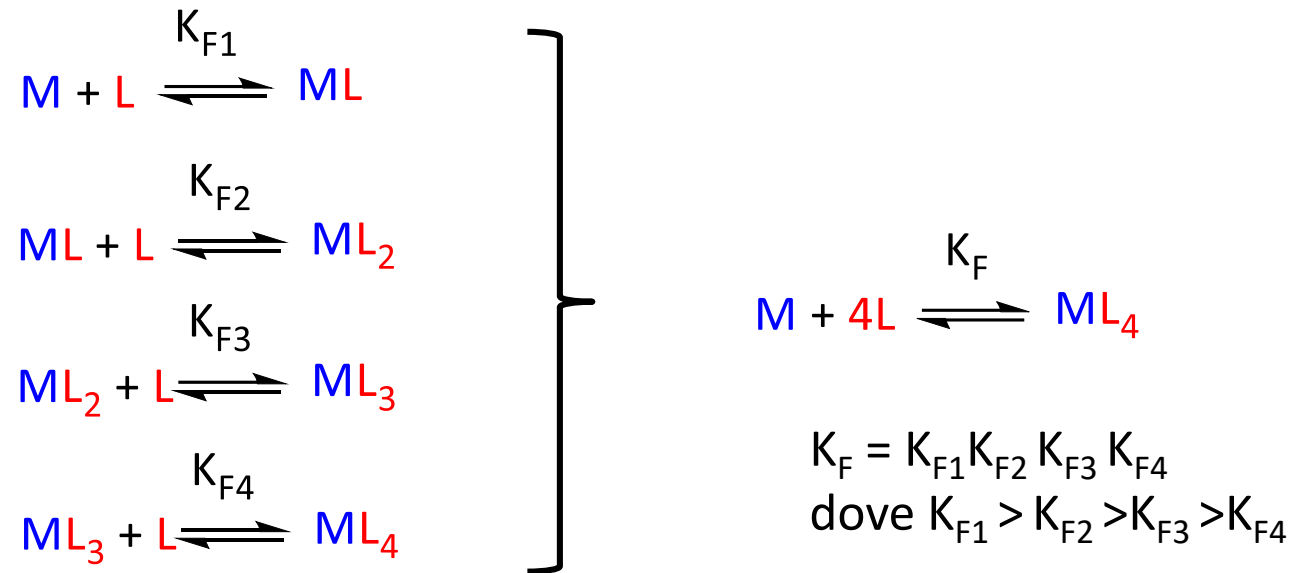
Numero di coordinazione: numero di doppietti che deve ricevere un metallo per formare un complesso. È caratteristico di ogni ione metallico e indipendente dal legante.

Cu^{2+} ha numero di coordinazione 4 ($nc = 4$): ossia lega 4 leganti a prescindere dalla carica



Titolazioni complessometriche

Quando un metallo M con $nc = 4$ lega il legante L monodentato (con una coppia elettronica) gli equilibri possono essere descritti da:

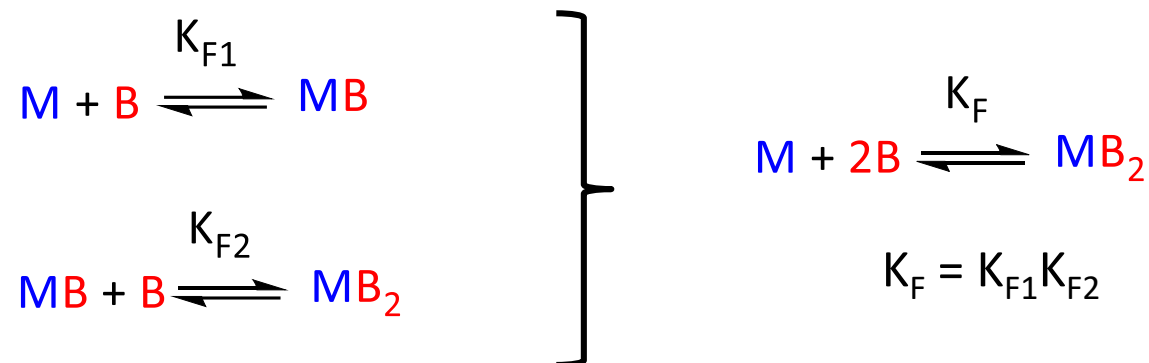


$K_F > 10^8 \rightarrow$ complesso stabile

Titolazioni complessometriche

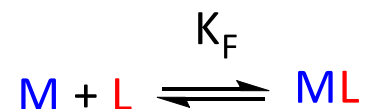
Se invece un legante contiene già due doppietti elettronici non condivisi, come per esempio etilendiammina, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, si parla di legante bidentato.

Nel caso di $nc = 4$ si ha:



Ogni stadio satura due siti.

Può esistere anche un legante tetradentato quindi si ha una reazione ad uno stadio:



Titolazioni complessometriche

Utilizzare un legante mono-, bi- o tetradentato influenza la curva di titolazione

Costante totale di formazione $K_F = 10^{20}$:

C: la reazione avviene in 4 stadi

$$K_{F1}=10^8 \quad K_{F2}=10^6 \quad K_{F3}=10^4 \quad K_{F4}=10^2$$

Differiscono di poco, curva dove non si vede nessun PE

B: la reazione avviene in 2 stadi

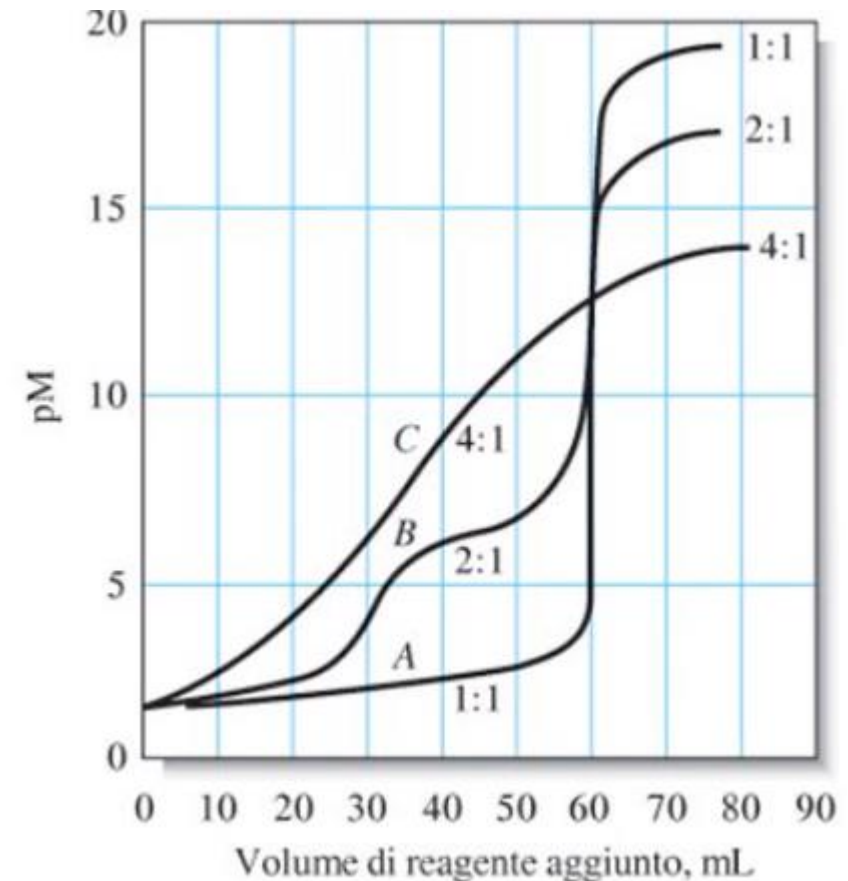
$$K_{F1}=10^{12} \quad K_{F2}=10^8$$

Per uno stadio il PE è evidente per l'altro no

A: la reazione avviene in un unico stadio

$$K_F=10^{20}$$

Migliore \rightarrow PE netto, la K molto alta dà una ordinata molto più estesa



Titolazioni complessometriche

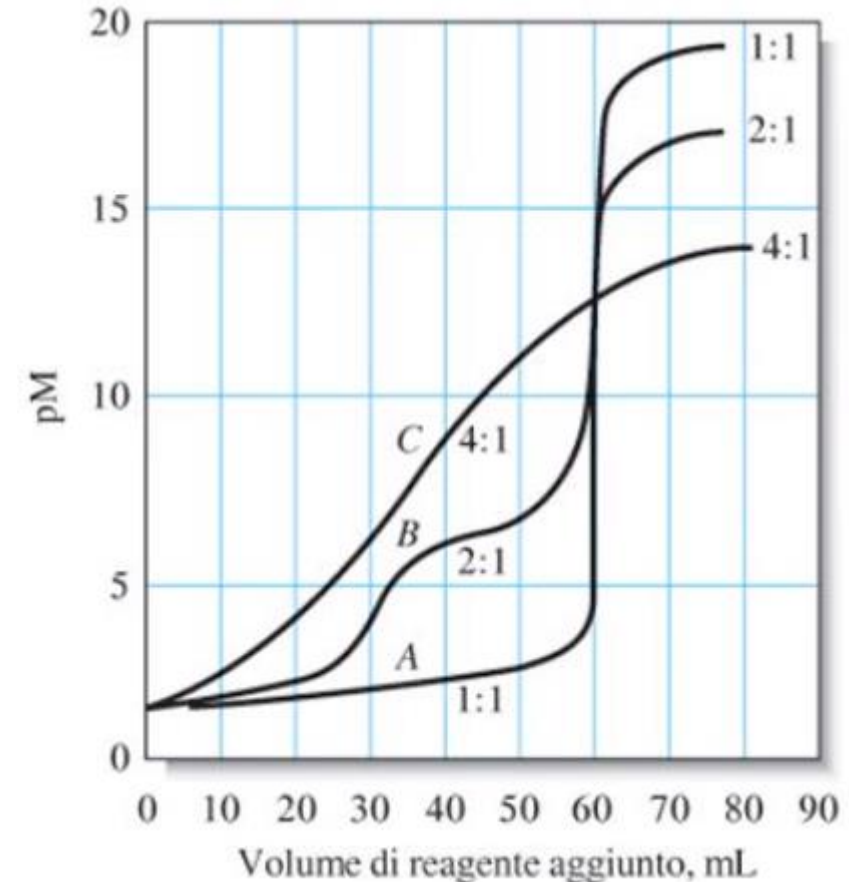
Utilizzare un legante mono-, bi- o tetradentato influenza la curva di titolazione

Analita: 60 mL di una soluzione 0.020 M titolato con:

A : soluzione 0.020 M legante tetradentato

B : soluzione 0.040 M legante bidentato

C : soluzione 0.080 M legante monodentato



Titolazioni complessometriche

Utilizzare un legante mono-, bi- o tetradentato influenza la curva di titolazione

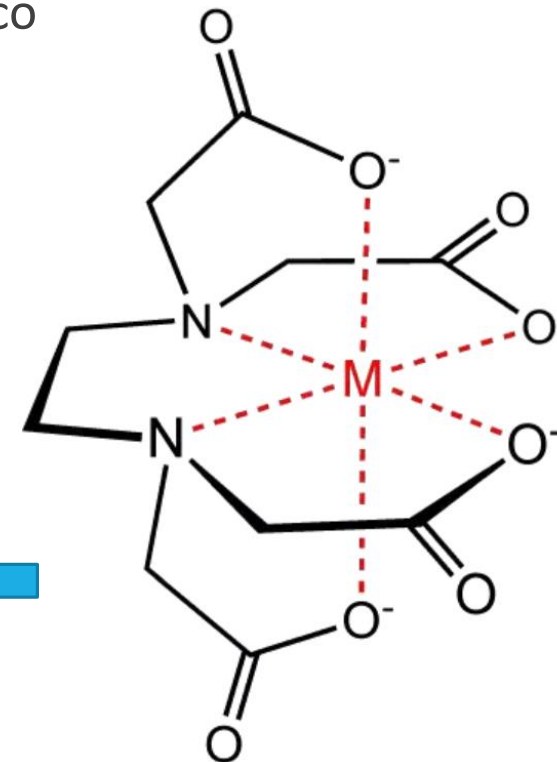
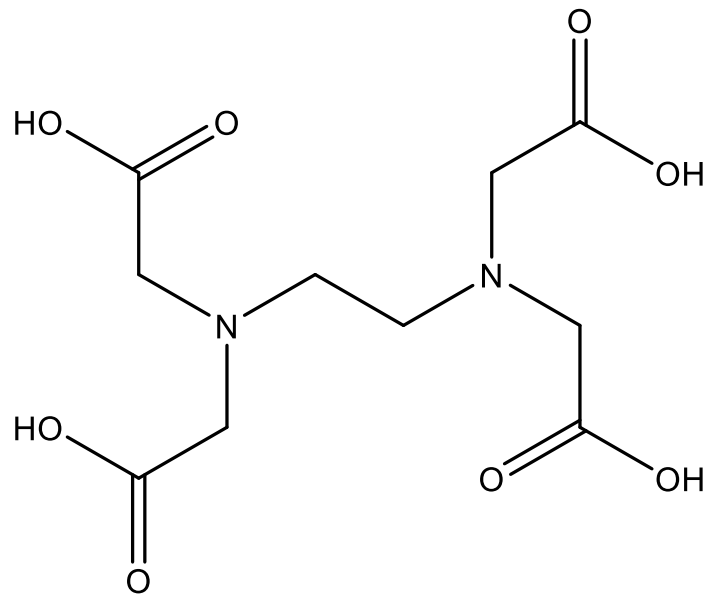
Quindi se possibile si cerca un legante che possa coordinare in un'unica volta il maggior numero di siti.

Acido etilendiamminotetraacetico

EDTA

Struttura a gabbia:
il catione M è circondato e isolato dalle molecole di solvente

Legante esadentato ←



Titolazioni complessometriche

EDTA: legante esadentato

Esso forma complessi con molti metalli e sempre con K_F molto alte.

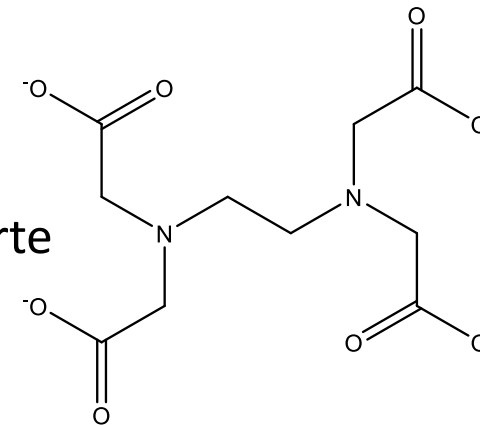
In realtà il titolante è il tetraione e le K_a dei 4 acidi acetici sono:

$pK_1 = 2$ prima dissociazione → acido abbastanza forte

$pK_2 = 2.7$ seconda dissociazione → acido abbastanza forte

$pK_3 = 6.2$ terza dissociazione → acido debole

$pK_4 = 10.3$ quarta dissociazione → acido molto debole



A pH 10 solo il 50% del quarto gruppo carbossilico è dissociato

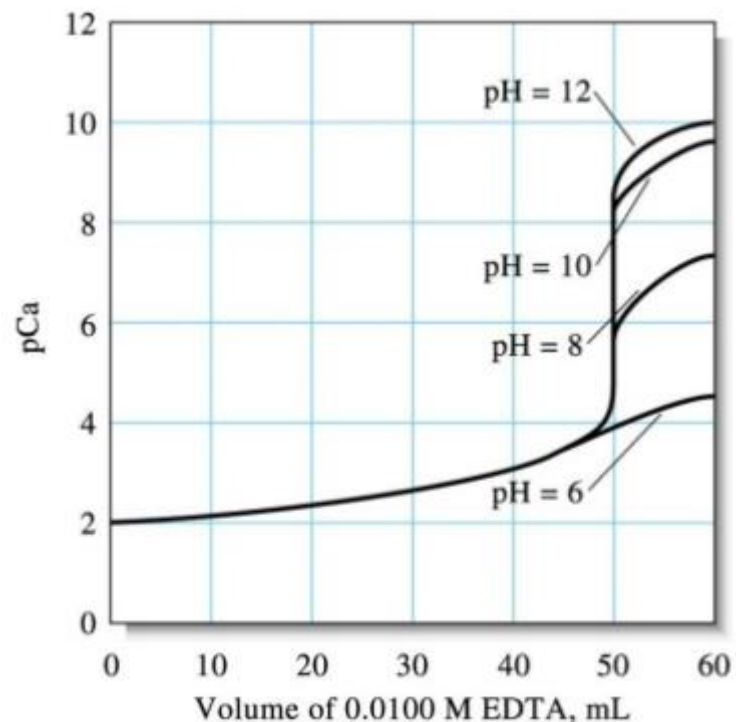
A pH 11 il rapporto è 1:10

A pH 12 il rapporto è 1:100 → si può considerare completamente dissociato

Titolazioni complessometriche

EDTA

Infatti, mantenendo sempre la stessa concentrazione di metallo si vede che la titolazione con EDTA viene meglio a pH 12: esempio di una titolazione di una soluzione 0.0100 M di Ca^{2+} con una soluzione 0.0100 M di EDTA



La curva cambia solo dopo il PE, che è il tratto determinato dal titolante.

Quindi c'è un equilibrio tra EDTA ed il suo tetraione (titolante) che è regolato dal pH:



L'equilibrio deve essere spostato tutto a DX.

Non è possibile fare tutte le titolazioni a pH 12 (molti metalli precipitano come idrossidi)



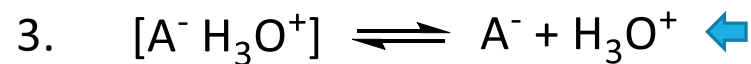
Importante: osservare le K formazione degli idrossidi !

Titolazioni in solventi non acquosi

Nelle titolazioni acido-base è sempre stato sottointeso l'uso di soluzioni acquose. Per cui per una reazione **acido debole** in acqua si ha:



Che si può immaginare a stadi:

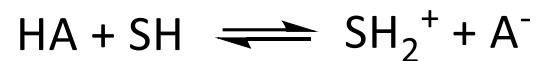


Due ioni di carica opposta molto vicini tra loro che formano una coppia ionica. Nel complesso è un trasferimento di protone dall'analita al solvente.

La reazione totale non è totalmente spostata a destra, essendo la K_a piccola (acido debole), ma in realtà possiamo scomporre la K_a in K_{a1} , K_{a2} e K_{a3} , per cui posso agire su qualsiasi dei tre stadi per aumentare la K_a e spostare la reazione a destra.

Titolazioni in solventi non acquosi

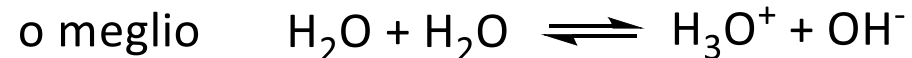
La reazione avviene però anche in altri solventi:



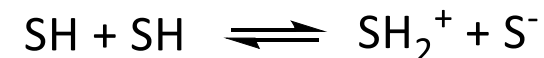
APROTICI ← **SOLVENTI** → **ANFIPROTICI**

Non c'è equilibrio di
autodissociazione
(es. cloroformio, benzene)

C'è equilibrio di
autodissociazione
(es. etanolo)



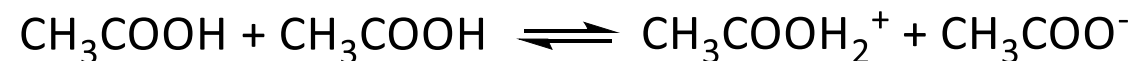
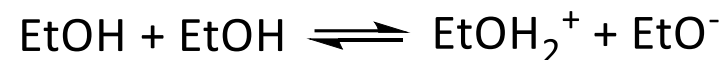
per solventi anfiprotici



Ma mentre per l'acqua la capacità di assumere o cedere protoni è equiparabile, per gli altri solventi no.

Titolazioni in solventi non acquosi

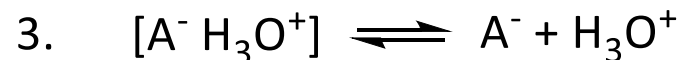
Solventi anfiprotici (...continua)



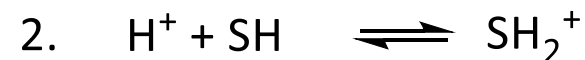
L'acido acetico è anfiprotico, ma essendo un acido debole preferirà cedere piuttosto che assumere protoni.

Al contrario NH_4OH è basico e si comporterà in maniera opposta.

Lo stadio 3 della reazione tra solvente e analita dipende dalla costante dielettrica del solvente. La più alta è quella dell'acqua: la K_{eq} si può considerare inesistente (equilibrio tutto spostato a destra).



Invece lo stadio 2 è diverso per acido acetico, ammonio idrossido o acqua:



Titolazioni in solventi non acquosi

Solventi anfiprotici

Per la titolazione di un acido debole



sarà vantaggioso l'utilizzo di NH_4OH , perché esaspera l'analita a cedere il protone, assumendolo lui stesso facilmente → *si sfruttano le caratteristiche del solvente*

Confronto tra acqua ed etanolo per la titolazione di un acido debole



$$K_{eq} = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{K_a}{K_w}$$



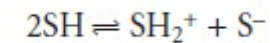
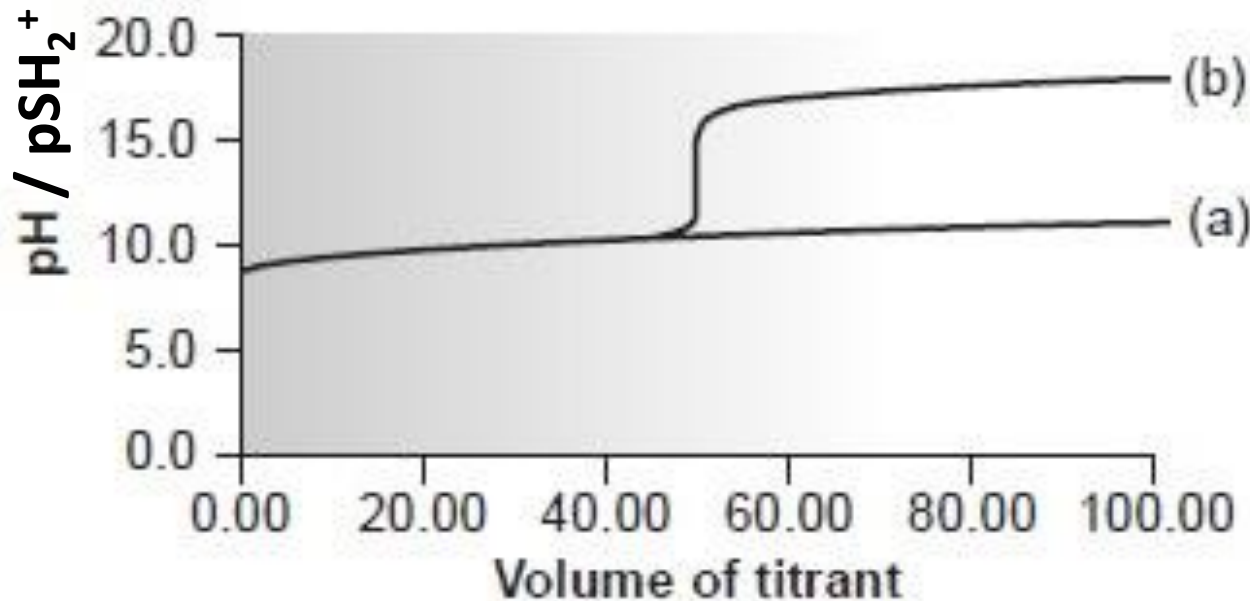
$$K_{eq} = \frac{[A^-]}{[HA][EtO^-]}$$



moltiplicando num e dem per $[EtOH_2^+]$

$$K_{eq} = \frac{[A^-][EtOH_2^+]}{[HA][EtO^-][EtOH_2^+]} = \frac{K_a}{K_{auto}}$$

K_a = K_a in etanolo e K_{auto} = K autoprotolisi. Quindi per avere una K_{eq} grande la K_{auto} deve essere piccola e $K_{auto} = 10^{-28}$ contro $K_w = 10^{-14}$.



$$K_s = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{SH}_2^+] = \text{pSH}_2^+$$

Titration curves for 50.00 mL of 0.100 M weak acid ($\text{p}K_a = 11$) with 0.100 M NaOH in (a) water, $K_w = 1 \times 10^{-14}$; and (b) nonaqueous solvent, $K_s = 1 \times 10^{-20}$. The titration curve in (b) assumes that the change in solvent has no effect on the acid dissociation constant of the weak acid.

PER ACIDI E BASI DEBOLI SI USA QUINDI UN SOLVENTE CON CARATTERISTICHE OPPOSTE

Acidi molto forti in soluzione acquosa sono completamente dissociati (l'acqua prende tutti i protoni), ma se si esegue la stessa titolazione in acido acetico, allora questo diventa un acido debole titolabile.

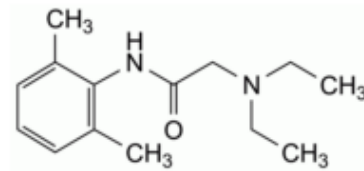
PER ACIDI E BASI TROPPO FORTI SI USA QUINDI UN SOLVENTE CON CARATTERISTICHE SIMILI

Esistono pochi indicatori per solventi diversi dall'acqua → si usano tecniche strumentali per determinare esattamente la concentrazione di analita.

Titolazioni in solventi non acquosi

LIDOCAINE

Lidocainum



$C_{14}H_{22}N_2O$

[137-58-6]

DEFINITION

2-(Diethylamino)-*N*-(2,6-dimethylphenyl)acetamide.

Content: 99.0 per cent to 101.0 per cent (anhydrous substance).

M_r 234.3

ASSAY

To 0.200 g add 50 mL of anhydrous acetic acid R and stir until dissolution is complete. Titrate with 0.1 M perchloric acid, determining the end-point potentiometrically (2.2.20).

1 mL of 0.1 M perchloric acid is equivalent to 23.43 mg of $C_{14}H_{22}N_2O$.

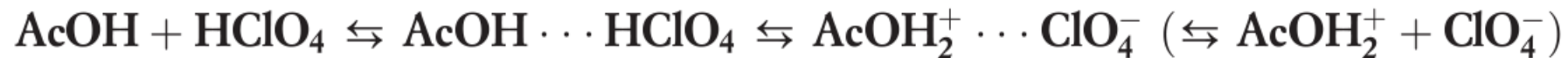
Titolazioni in solventi non acquosi

ASSAY

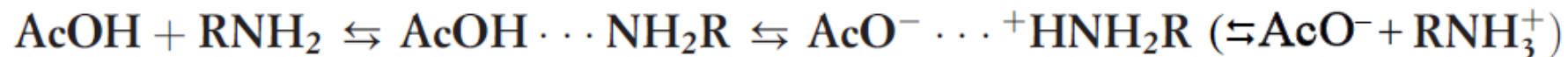
To 0.200 g add 50 mL of anhydrous acetic acid R and stir until dissolution is complete. Titrate with 0.1 M perchloric acid, determining the end-point potentiometrically (2.2.20).

1 mL of 0.1 M perchloric acid is equivalent to 23.43 mg of C₁₄H₂₂N₂O.

L'acido perclorico sciolto in acido acetico cede un protone, secondo l'equazione:



L'acido acetico è un acido più forte dell'acqua, "promuove" il comportamento basico di sostanze che magari in acqua lo sono in modo estremamente debole. Ad esempio: amina (base debole in acqua) sciolta in acido acetico:



Esempio: titolazione di una base organica molto debole (ammina) con acido acetico come solvente sia dell'analita che del titolante (acido perclorico).

specie più abbondante nella soluzione di analita: $\text{AcO}^- \cdots {}^+\text{HNH}_2\text{R}$

specie più abbondante nella soluzione di titolante: $\text{AcOH}_2^+ \cdots \text{ClO}_4^-$

Titolazioni in solventi non acquosi

Esempio: titolazione di una base organica molto debole (ammina) con acido acetico come solvente sia dell'analita che del titolante (acido perclorico).

specie più abbondante nella soluzione di analita: $\text{AcO}^- \dots + \text{HNH}_2\text{R}$

specie più abbondante nella soluzione di titolante: $\text{AcOH}_2^+ \dots \text{ClO}_4^-$

La reazione di titolazione:



dimero dell'ac. acetico,
stabile nelle condizioni
di titolazione

formalmente identica a una reazione di neutralizzazione ($\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$)
dove:

l'acido è $\longrightarrow \text{AcOH}_2^+ \dots \text{ClO}_4^-$

e la base è $\longrightarrow \text{AcO}^- \dots + \text{HNH}_2\text{R}$

Titolazioni in solventi non acquosi

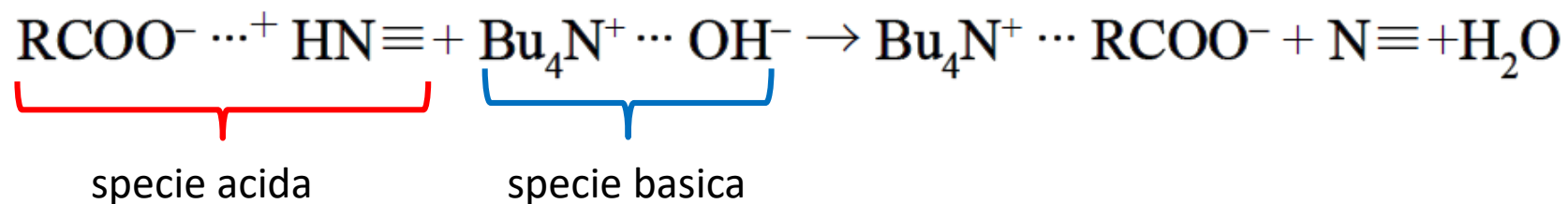
Esempio: titolazione di un acido organico RCOOH troppo debole in acqua.

Si deve scegliere un solvente che esalti le proprietà acide dell'analita e quindi sia protofilo, per esempio la *n*-butilammina (N≡)

In questo solvente l'acido forma la coppia ionica: $\text{RCOO}^- \cdots^+ \text{HN} \equiv$

Titolante: tetrabutilammonio idrossido $\text{Bu}_4\text{N}^+ \cdots \text{OH}^-$

Reazione di titolazione: è una neutralizzazione



Titolazioni in solventi non acquosi

Titolanti acidi

Le soluzioni di HClO_4 in acido acetico anidro sono le più usate per l'analisi di composti basici; in alcuni casi il solvente può essere diossano.

Meno comuni sono soluzioni di HCl in alcol metilico o di acido *p*-toluensolfonico in acido acetico.

Titolanti basici

Per le titolazioni di composti acidi si utilizzano soluzioni di CH_3ONa o $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, in vari solventi. Altri titolanti sono soluzioni, in vari solventi, di tetrabuttilammonio idrossido, potassio ftalato acido, idrossidi di sodio o potassio.