ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

ЗАВДАННЯ СУЧАСНОЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Аналітична хімія тісно зв'язана з різними галузями науки і виробництва. Кількісний аналіз застосовують для контролю якості сировини, напівфабрикатів і готової продукції. Кожна галузь науки і виробництва ставить перед аналітичною хімією свої специфічні завдання. Так, у медицині велике значення має виявлення і кількісне визначення окремих елементів, що входять до складу тканин живих організмів і обумовлюють їх нормальну фізіологічну діяльність.

Санітарна служба вимагає від хіміка-аналітика оцінки якості питної води, продуктів харчування, чистоти повітря тощо.

У фармації необхідно контролювати якість сировини та готових лікарських форм. Для судового експерта важливо установити характер отрути, яка призвела до смерті людини тощо.

ОСОБЛИВОСТІ КІЛЬКІСНИХ АНАЛІТИЧНИХ ВИЗНАЧЕНЬ

Всі кількісні аналітичні визначення засновані на функціональній залежності аналітичних властивостей речовин від їхньої структури і концентрації, а також на еквівалентності взаємодії речовин у хімічних реакціях. Можна виділити три основних принципи кількісних визначень.

- Вимірювання фізичних властивостей визначуваної речовини або продуктів хімічної реакції з відповідним реагентом.
- Вимірювання кількості продукту реакції речовини з яким-небудь реагентом (по масі осаду, об'єму газу тощо).
- Вимірювання об'єму реагенту (газу або розчину реактиву), витраченого на хімічну взаємодію з визначуваною речовиною.

З фізичних властивостей використовують густину, інтенсивність забарвлення, електричну провідність розчинів речовин тощо. Інтенсивність фізичної властивості повинна бути пропорційною кількості (концентрації) речовини. Міряючи інтенсивність потрібної властивості, можна провести кількісне визначення речовини.

Використовуючи закон еквівалентів, за кількістю реагенту чи продукту реакції можна розраховувати кількість (концентрацію або масу) визначуваної речовини.

Вимірюючи об’єм розчину відповідного реагенту, який додають невеликими порціями, встановлюють точку еквівалентності (кінець хімічної реакції). Знаючи концентрацію й об'єм реагенту, за законом еквівалентів розраховують кількість (концентрацію або масу) визначуваної речовини.

МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ

Узагальнено всі методи кількісного аналізу поділяють на дві групи:

- хімічні методи кількісного аналізу;
- інструментальні методи кількісного аналізу.

У хімічних методах проводять хімічну реакцію і вимірюють

- або масу отриманого продукту (**гравіметричні методи**),
- або об'єм реагенту, витрачений на взаємодію з аналізованою речовиною (**волюмометричні методи**).

***Гравіметричні* методи** за способом одержання продукту реакції поділяють на такі групи:

- ⁈ хіміогравіметричні (вимірюють масу продукту хімічної реакції);
- ⁈ електрогравіметричні (вимірюють масу продукту електрохімічної реакції);
- ⁈ термогравіметричні (вимірюють масу зразка після термічної обробки).

Основна операція гравіметричного аналізу – зважування на аналітичних терезах.

***Волюмометричні* методи** у залежності від агрегатного стану поділяють на:

- ❶ газоволюмометричні (вимірюють об'єм газу);
- ❶ ліквідоволюмометричні, або титриметричні (вимірюють об'єм рідкого реагенту, витраченого на взаємодію з визначуваною речовиною).

Термін "титриметричний" одержав назву від слова *титр,* що позначає вміст речовини (у грамах) в 1 мл розчину.

Розчини реактивів із точною концентрацією, використовувані в титриметричному аналізі, називають робочими розчинами або *титрантами.* Концентрацію титрантів установлюють за допомогою спеціальних речовин, які мають необхідні хімічні властивості. Ці речовини називають *вихідними речовинами* або *стандартами.*

Визначення точки еквівалентності в титриметричному аналізі проводять при *титруванні* (поступовому додаванні титранта до розчину аналіту). При цьому точку еквівалентності визначають за допомогою *індикаторів* або інструментальними методами.

Методи титриметричного аналізу засновані на реакціях

- ❋ нейтралізації (кислотно-основних реакціях),
- ❋ осадження,
- ❋ окислення – відновлення,
- ❋ комплексоутворення тощо.

Титрування можна виконувати різним шляхом. Розрізняють

- 🕮 пряме титрування,
- 🕮 зворотне титрування,
- 🕮 замісне титрування.

При ***прямому титруванні*** до розчину визначуваної речовини додають невеликими порціями титрант (робочий розчин). Іноді роблять навпаки: розчином визначуваної речовини титрують точний об'єм титранта.

При ***зворотному титруванні*** використовують два титранта. Спочатку до аналізованого розчину додають надлишок титранта ***I***. Титрант ***I***, що не прореагував, відтитровують іншим титрантом ***II***. Кількість титранта ***I***, яка була витрачена на взаємодію з визначуваною речовиною розраховують по різниці між доданою кількістю титранта ***I*** і кількістю титранта ***I***, що витратився на реакцію з титрантом ***II***. Наприклад, NaCl у розчині можна визначити зворотним титруванням, додавши до розчину NaCl надлишок розчину $AgNO_3$ (титрант ***I***) і відтитрувавши залишок $AgNO_3$, що не прореагував, розчином NH_4SCN (титрант ***II***).

Замісне титрування застосовують у тих випадках, коли пряме або зворотне титрування речовини здійснити неможливо або є певні труднощі. До речовини додають у надлишку відповідний реагент, який кількісно реагує з визначуваною речовиною, утворюючи еквівалентну кількість продукту реакції. Утворений продукт такої реакції титрують придатним титрантом. Наприклад, $K_2Cr_2O_7$ можна визначити так. Спочатку до розчину аналіту додають розчини KI і H_2SO_4.

У результаті реакції виділяється вільний I_2, кількість якого еквівалентна кількості визначуваної речовини який титрують робочим розчином $Na_2S_2O_3$.

Інструментальні **методи кількісного аналізу** поділяють на

- фізичні методи,
- фізико-хімічні методи.

Фізичними методами проводять визначення речовин за фізичними властивостями.

У фізико-хімічних методах спочатку проводять хімічну реакцію певного реагенту з визначуваною речовиною. Кількість речовини визначають за фізичними властивостями продукту реакції. У фізико-хімічних методах також за допомогою фізичної індикації визначають точку еквівалентності (кінець реакції).

ОСНОВНІ УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Щоб результати кількісного аналізу були точними і правильними, необхідно дотримувати ряду умов.

- Треба підібрати придатну аналітичну реакцію або фізичну властивість речовини, правильно виконати всі аналітичні процедури, застосувати досить надійні способи вимірювання результатів аналізу.
- До реакцій, які застосовують у кількісному аналізі, пред'являють такі вимоги:

  1. Реакція повинна бути стехіометричною, і результат реакції повинен залежати лише від кількості визначуваної речовини.
  2. Аналітична реакція повинна мати виражений і стійкий аналітичний ефект.
  3. Закінчення реакції повинно визначатися легко і досить точно.
- При проведенні титриметричного аналізу застосовують робочі розчини (розчини реактивів із точно відомою концентрацією).
- Всі процедури кількісного аналізу слід проводити з особливою точністю й акуратністю.
- Перед проведенням вимірів у мірному посуді, на аналітичних приладах (терезах, фотоколориметрах, спектрофотометрах, pH-метрах тощо) спочатку необхідно провести калібрування мірного посуду і настроювання приладів.
- При виконанні інструментального аналізу використовують досить інтенсивні властивості речовин, що дозволяє знизити помилку, або застосовують реакції, що приводять до одержання продуктів з інтенсивними властивостями.
- Результати кількісного визначення піддають математичній обробці, розраховують відтворюваність і правильність аналізу.

ОСНОВИ ГРАВІМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

При гравіметричному (від лат. gravitas - вага) аналізі з наважки речовини або матеріалу одержують осад або залишок, який зважують. Гравіметричні методи засновані на законах збереження маси і сталості складу речовин. Гравіметричний аналіз має досить високу точність і гарну відтворюваність.

Методи гравіметричного аналізу в залежності від процесів, використовуваних при гравіметричному визначенні, підрозділяють на три великі групи:

1) методи відгонки;
2) методи виділення;

3) методи осадження.

Методи відгонки

Методи відгонки застосовують у декількох варіантах:

❋ а) визначувану речовину відганяють із суміші, відгін збирають і зважують;

❋ б) визначувану речовину відганяють, поглинають яким-небудь поглиначем (розчином реактиву, адсорбентом), зважують поглинач до і після закінчення процесу. За збільшенням маси поглинача розраховують масу відгону;

❋ в) визначувану речовину відганяють із точної наважки, після закінчення відгонки пробу знову зважують і за різницею маси визначають кількість речовини, яку визначають. Методом відгонки часто визначають вологість речовин.

Методи виділення

Потрібну речовину з аналізованої суміші виділяють і зважують на аналітичних терезах. Цим методом, наприклад, проводять визначення вмісту золи у лікарських препаратах. Пробу аналізованої речовини зважують на аналітичних терезах, прожарюють у порцеляновому тиглі (речовина розкладається, видаляються органічні та інші леткі речовини). Те, що залишилось (зола), після охолодження зважують на аналітичних терезах. Методом виділення також визначають в лікарських препаратах золу, що не розчиняється в соляній кислоті і сульфатну золу.

Методи осадження

Дією відповідного реагенту перетворюють визначуваний компонент у нерозчинну речовину. Осад відокремлюють, промивають, висушують, прожарюють (якщо потрібно) і зважують. За масою осаду розраховують масу або кількість визначуваної речовини.

Приклад. Вміст Ca^{2+} у солях можна визначити методом осадження, використовуючи оксалат амонію як реагент-осаджувач:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

Осад CaC_2O_4 промивають, висушують і прожарюють. При цьому оксалат кальцію перетворюється в оксид кальцію:

$$CaC_2O_4 = CaO + CO_2\uparrow + CO\uparrow$$

Оксид кальцію, що утворився, зважують і за його масою розраховують уміст кальцію в аналізованій речовині.

Багато осадів при прожарюванні змінюють свій склад, тому розрізняють:

🕮 осаджувану форму;

🕮 вагову (гравіметричну) форму.

У прикладі з визначенням кальцію спочатку була отримана осаджувана форма CaC_2O_4. Осад при прожарюванні перейшов у гравіметричну форму CaO.

У ряді випадків хімічна формула осаджуваної форми і гравіметричної форми не відрізняється. Наприклад при осадженні Ba^{2+} сірчаною кислотою утворюється $BaSO_4$,. Осаджувані і гравіметричні форми для деяких елементів наведені в таблиці 1.

За типом методу, який застосовують для одержання осаду, розрізняють:

❶ **хімічні гравіметричні методи**; осад одержують за допомогою хімічної реакції;

❶ **електрогравіметричні методи**; використовують електроосадження певної речовини на електроді, яку зважують разом з електродом;

❶ **термогравіметричні методи**; реєструють зміни маси зразка при його нагріванні.

Таблиця 1

Іон	Реагент для осадження	Осаджувана форма	Гравіметрична форма
K^+	$HClO_4$	$KC1O_4$	$KC1O_4$
Ba^{2+}	H_2SO_4	$BaSO_4$	$BaSO_4$
Zn^{2+}	$(NH_4)_2S$	ZnS	ZnO
Cd^{2+}	$(NH_4)_2S$	CdS	CdS
Al^{3+}	NH_3	$Al(OH)_3$	$A1_2O_3$
Pb^{2+}	H_2SO_4	$PbSO_4$	$PbSO_4$
PO_4^{3-}	$MgCl_2$, NH_3	$MgNH_4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$
Bi^{3+}	HCl, H_2O	BiOCl	BiOCl
Br^-	$AgNO_3$	AgBr	AgBr
Ni^{2+}	Диацетилдіоксим	Диацетилдіоксимат нікелю	Диацетилдіоксимат нікелю

Гравіметричний аналіз проводять у такій послідовності:

- відбирають середню пробу;
- беруть наважку (як правило. на аналітичних терезах);
- розчиняють наважку;
- осаджують так звану осаджувану форму визначуваної речовини;
- відокремлюють осад від рідкої фази фільтруванням;
- промивають осад;
- висушують, прожарюють і зважують осад (гравіметричну форму);
- обчислюють результат.

ПРИКЛАДИ ГРАВІМЕТРИЧНИХ ВИЗНАЧЕНЬ

Гравіметричний аналіз застосовують для визначення ряду хімічних речовин і лікарських препаратів. Наведемо приклади визначень гравіметричним методом:

- визначення сульфат-аніонів або іонів барію;
- визначення іонів заліза;
- визначення іонів магнію;
- визначення хлоридів, бромідів, йодидів або іонів срібла.

Визначення сульфат-аніонів або іонів барію проводять осаджуючи сульфат барію:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

Для осадження застосовують сірчану кислоту або сульфат амонію. Осаджуваною формою і гравіметричною формою після прожарювання буде $BaSO_4$. Осад сульфату барію має кристалічний характер. Визначенню заважають іони Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}.

Визначення **іонів заліза** проводять шляхом осадження гідроксиду заліза. Для осадження гідроксиду заліза (III) використовують розчин аміаку. Осаджуваною формою буде аморфний осад $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

Ваговою (гравіметричною) формою в цьому аналізі є оксид заліза (III), що утворюється при прожарюванні $Fe(OH)_3$:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Визначенню заважають іони Zn^{2+}, Al^{3+}, які необхідно видаляти перед аналізом.

Магній кількісно осаджують у вигляді $MgNH_4PO_4$ (осаджувана форма). Для осадження використовують розчин, що містить гідрофосфат амонію й аміак:

$$MgCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_3 = MgNH_4PO_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

Осад $MgNH_4PO_4$ при прожарюванні перетворюється в пірофосфат магнію $Mg_2P_2O_7$ (гравіметрична форма):

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

Осаджувана форма – кристалічний $MgNH_4PO_4$, вагова (гравіметрична) форма – пірофосфат магнію ($Mg_2P_2O_7$). Визначенню заважають Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, утворюючі аналогічні осади.

Хлориди, броміди, йодиди або **іони срібла** можна визначити гравіметричним способом, осаджуючи AgCl, AgBr, AgI:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$
$$Ag^+ + Br^- = AgBr\downarrow$$
$$Ag^+ + I^- = AgI\downarrow$$

Осаджувана форма і гравіметрична форма тут мають однаковий склад AgCl, AgBr чи AgI.

ТЕХНІКА ГРАВІМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

1. Відбір проб. За правилами, описаними раніше, беруть *первинну,* або *генеральну пробу*. Цю пробу подрібнюють у ступці, перемішують і методом квартування зменшують до маси *лабораторної* або *паспортної проби*, необхідної для проведення цілком всього аналізу. *Аналітичну пробу* відбирають від лабораторної для проведення одиничного визначення і зважують.

2. Зважування. Роблять на аналітичних терезах. З практичного досвіду гравіметричного аналізу відомо, що оптимальна маса гравіметричної форми для кристалічних осадів повинна бути ≈ 0,5г, а для аморфних осадів – ≈ 0,1г. Через те, що осаджувана форма відрізняється за масою від вихідної наважки, необхідно робити розрахунок наважки аналізованого матеріалу. Розрахунок ведуть за рівнянням реакції:

$Ba(NO_3)_2$	$+ H_2SO_4$	$=$	$BaSO_4\downarrow$	$+$	$2HNO_3$
визначувана речовина	***реагент***		***вагова форма***		***інші продукти реакції***

У випадку коли склад осаджуваної форми і гравіметричної форми відрізняються, розрахунок ведуть за схемою перетворення, наприклад:

$2FeSO_4$	$\longrightarrow$	$Fe_2(SO_4)_3$	$\longrightarrow$	$2Fe(OH)_3\downarrow$	$\longrightarrow$	Fe_2O_3
визначувана речовина				***осаджувана форма***		***вагова форма***

У випадку виконання серії однотипних аналізів використовують аналітичний фактор – відношення молярних мас визначуваної речовини і вагової форми (із урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції чи схемі перетворення):

$$F = \frac{2 \cdot M(FeSO_4)}{M(Fe_2O_3)},$$

За масою гравіметричної форми $m(Fe_2O_3)$ можна обчислити масу аналізованої речовини $m(FeSO_4)$:

$$m(FeSO_4) = F \cdot m(Fe_2O_3)$$

Для аморфних осадів маса визначуваної речовини m(визн.) = 0,l·F.
Для кристалічних осадів m(визн.) = 0,5·F.

Спочатку на технічних терезах відважують необхідну масу речовини з точністю ±0,01г, яку потім уточнюють на аналітичних терезах.

Приклад. Необхідно обчислити оптимальну наважки кристалогідрату $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, якщо осаджуваною формою буде аморфний осад $Fe(OH)_3$, а ваговою формою буде прожарений осад Fe_2O_3.

Аналіз будуть вести у такій послідовності:

❋ а) наважку $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ розчиняють у підкисленій сірчаною кислотою воді;

❋ б) до підкисленого сірчаною кислотою розчину $FeSO_4$ додають H_2O_2 для окислення визначуваної речовини до $Fe_2(SO_4)_3$:

$$2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

❋ в) дією розчину NH_3 осаджують $Fe(OH)_3$:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

❋ г) осад відокремлюють від розчину на фільтрі, промивають, висушують і прожарюють:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

❋ д) прожарений осад Fe_2O_3 зважують на аналітичних терезах (маса осаду повинна бути ≈ 0,1г).

За рівняннями приведених вище реакцій складають схему перетворення, враховуючи число атомів заліза:

$$\underset{2\text{моль}}{\underline{2FeSO_4 \cdot 7H_2O}} \rightarrow 2FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe(OH)_3 \rightarrow \underset{1\text{моль}}{\underline{Fe_2O_3}}$$

Отже із 2 моль $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ утворюється 1 моль Fe_2O_3.

Обчислюють аналітичний фактор – відношення молярних мас:

$$F = \frac{2 \cdot M(FeSO_4 \cdot 7H_2O)}{1 \cdot M(Fe_2O_3)} = \frac{2 \cdot 278{,}01}{159{,}69} = 3{,}4819$$

Отже, для одержання 0,1г Fe_2O_3 (враховуючи те, що $Fe(OH)_3$ аморфний осад) необхідно взяти таку наважку $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:

$$m(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = F \cdot 0{,}1 = 3{,}4819 \cdot 0{,}1 = 0{,}3482\text{г} \approx 0{,}35\text{г}$$

Розчинення наважки. Наважку поміщають у хімічний стакан і розчиняють у дистильованій воді. У деяких випадках (при повільному розчиненні) стакан підігрівають на азбестовій сітці або на водяній бані. Якщо речовина не розчиняється у воді, застосовують інші розчинники або проводять сплавлення з лугами і наступне розчинення у воді. В отриманому розчині осаджують речовини, які заважають аналізу, і відфільтровують. Осад промивають водою до повного вимивання визначуваної речовини. Фільтрати об'єднують.

Осадження. Насамперед підбирають реагент осаджувач, який забезпечує найбільш повне осадження. При вибиранні осаджувача слід враховувати, що добуток розчинності для осаду, що утворюється, має бути таким, щоб маса речовини, що залишається в розчині після осадження і промивання осаду, не повинна перевищувати 0,1мг. Частіше усього застосовують реактиви, що дозволяють

одержувати гідроксиди, карбонати, сульфати, сульфіди, оксалати, фосфати металів тощо.

При виборі осаджувача враховують спроможність реагенту до випарування, щоб він при неповному промиванні осаду легко відлетів при прожарюванні. Часто для осадження використовують аміак, солі амонію (карбонат, оксалат тощо), що звітрюються (випаровуються) при прожарюванні.

Для повноти осадження необхідно додавати надлишок осаджувача. Звичайно додають осаджувач у півтора рази більш, ніж треба. Великий надлишок осаджувача може викликати розчинення осаду внаслідок утворення комплексів, тому надлишок осаджувача (у півтора рази) необхідно розрахувати за рівнянням реакції осадження.

Осадження доцільно проводити з підігрітих розчинів. При цьому відбувається коагуляція колоїдних часток, укрупнюються частки колоїдних осадів. Кристалічні осади утворюють більші кристалики.

Осадження кристалічних осадів необхідно вести з розведених розчинів, осади в цьому випадку укрупнюються. Осаджувач необхідно додавати повільно, перемішуючи розчин скляною паличкою. Після осадження необхідно перевірити повноту осадження, додаючи після відстоювання осаду по стінці стакана 1 - 2 краплі розчину реагенту. Відсутність помутніння в місці, куди додали реагент, указує на повноту осадження. Кристалічні осади залишають на якийсь час для дозрівання, при якому відбувається укрупнення кристалів. Дозрілий осад легше відфільтрувати і промити.

Аморфні осади осаджують із концентрованих розчинів, при цьому відбувається ущільнення осадів.

Аморфні осади відфільтровують і промивають відразу після осадження. Щоб полегшити фільтрування, після осадження додають воду або розчин електроліту, який містить однойменні іони (для зменшення розчинності осаду) і легко видаляється при прожарюванні.

Перед фільтруванням розчин з осадом охолоджують для зменшення розчинності осаду. Відіграє роль також швидкість осадження:

- аморфні осади треба осаджувати швидко;
- кристалічні осади треба осаджувати повільно для укрупнення кристалів.

Фільтрування. Осади відфільтровують через скляні або паперові беззольні фільтри. Скляні фільтри застосовують при фільтруванні крупнокристалічних осадів, паперові – при фільтруванні дрібнокристалічних і аморфних осадів. Беззольні фільтри розрізняють

- за діаметром (6см, 7см, 9см і 11см),
- за щільністю.

Найменш щільні фільтри мають на обгортці чорну або червону стрічку, середньої щільності – білу стрічку, щільні – синю стрічку.

Аморфні осади фільтрують через фільтри з малою щільністю, кристалічні – через фільтри середньої і великої щільності. Для прискорення процесу спочатку пропускають через фільтр прозору рідину, потім у стакані промивають осад, декантують промивні води. за допомогою скляної палички з гумовим наконечником осад цілком переносять на фільтр.

Промивання. Малорозчинні осади промивають гарячою дистильованою водою. Якщо осад частково розчинний, то для зниження розчинності його промивають 1 - 3%-ним розчином осаджувача (якщо він летючий) або речовини з

однойменними іонами. Промивають осад спочатку (декантують промивні води) у стакані, а потім декілька разів на фільтрі. Непромитий осад на фільтрі залишати не можна. Промивання осаду роблять 3 – 4 рази. Аморфні осади, щоб уникнути пептизації (розчинення), промивають 2 – 3%-ним розчином нітрату амонію, який як електроліт перешкоджає пептизації. Наприкінці промивання промивні води перевіряють на повноту видалення іонів, які можуть заважати гравіметричному визначенню.

Переведення осаду в гравіметричну форму. Промитий осад висушують і, якщо необхідно, обзолюють і прожарюють. Умови переведення в гравіметричну форму залежать від властивостей отриманого осаду і його стабільності. Іноді застосовують висушування без нагрівання шляхом послідовного промивання осаду водою, спиртом і ефіром. Сліди ефіру видаляють продуванням сухого повітря. Таким способом висушують осади, що легко розкладаються при нагріванні, наприклад, $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ при визначенні Na^+ гравіметричним способом. Висушування в сушильній шафі при 100 - 120°C використовують для осадів, які при більш високих температурах розкладаються з утворенням твердого продукту змінного складу. Наприклад, при визначенні Ni^{2+} одержують осад діацетилдіоксимату нікелю, що має велику молярну масу, і висушують його при 100°C. Подальше нагрівання осаду приводить до розкладання діацетилдіоксимату, що знижує точність визначень.

Обзолення і прожарювання застосовують при одержанні або стабільних у хімічному відношенні осадів (сульфати, хлориди тощо), або при утворенні стабільних гравіметричних форм, наприклад оксидів металів.

Техніка висушування і прожарювання має ряд особливостей. Висушування осадів здійснюють у сушильній шафі при 105 - 120°C. Лійку з фільтром і осадом на 5 - 10 хвилин кладуть у сушильну шафу.

Речовини, які піддаються висушуванню до постійної маси (наприклад, при визначенні вологості), сушать у бюксах тривалий час, періодично зважуючи осад. Перед зважуванням бюкс із речовиною охолоджують у ексикаторі протягом 30 - 50 хв. Спалювання і прожарювання осадів здійснюють у тиглях, попередньо ретельно вимитих, прожарених, охолоджених в ексикаторі і зважених. Прожарювання і зважування тигля повторюють декілька разів до постійної маси. У зважений тигель обережно поміщають фільтр з осадом.

Фільтр у тиглі нагрівають над полум'ям газового пальника, так, щоб він повільно обвуглювався, але не горів, щоб уникнути втрат осаду. Тигель з осадом поміщають у муфельну піч і прожарюють при потрібній температурі 30 - 40 хв. Тигель з осадом після прожарювання охолоджують в ексикаторі і зважують. Процедуру прожарювання і зважування повторюють до постійної маси. Якщо осаджувана і гравіметрична форми мають однакову хімічну формулу, то прожарювання ведуть при 300 - 600°C. Якщо треба перетворити осаджувану форму в гравіметричну, то температуру підвищують до 900 - 1100°C.

Отже, щоб результати гравіметричного аналізу були достатньо точними, осади, одержувані при проведенні аналізу, повинні відповідати ряду вимог:

- ❋ мати постійний хімічний склад;
- ❋ мати структуру, що дозволяє провести без втрат усі операції аналізу: фільтрування, промивання, перетворення в гравіметричну форму.
- ❋ бути практично нерозчинними у воді (розчинність не повинна перевищувати $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3);

ЗАСТОСУВАННЯ ГРАВІМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Гравіметричні методи застосовують при аналізі багатьох фармацевтичних препаратів. Для фармацевтичних препаратів гравіметричними методами визначають кількість летючих речовин і води, а також зольність препаратів.

Кількість летючих речовин і води визначають висушуванням речовини до постійної маси при температурі, яка вказується у фармакопейних статтях на лікарські препарати чи державних стан на речовини і сировину. Наважку речовини поміщають у зважений бюкс і висушують у сушильній шафі при 105-110°С протягом визначеного часу (1 – 1,5 год.). Бюкс із наважкою охолоджують в ексикаторі і знову зважують. Якщо різниця маси бюксу між зважуваннями не перевищує 0,0005г, вважають, що препарат висушений до постійної маси. Якщо різниця в масі перевищує 0,0005г, висушування повторюють.

При визначенні кристалізаційної води наважку речовини прожарюють у муфельній печі 30 - 40 хвилин при 300 - 400°С, після чого охолоджують в ексикаторі і зважують.

Крім вологості і летючих речовин багато речовин, препарати, лікарські рослини аналізують на вміст різних типів золи. Звичайно визначають:

- кількість загальної золи;
- кількість золи, не розчинної в соляної кислоти (солі срібла, силікати);
- кількість сульфатної золи (солі барію, кальцію, стронцію, силікати).

Кількість загальної золи визначають, спалюючи і прожарюючи в тиглі до постійної маси наважку 3 - 5г речовини. Якщо необхідно визначити золу, нерозчинну в соляній кислоті, то до залишку в тиглі після прожарювання додають 2 - 3мл розчину соляної кислоти, закривають годинниковим склом тигель і нагрівають на водяній бані протягом 10хв. До вмісту тигля додають 5мл гарячої води, осад відокремлюють на фільтрі і промивають гарячою водою до зникнення реакції на іони Cl^{-}. Фільтр з осадом висушують, спалюють, прожарюють і зважують. При визначенні сульфатної золи наважку препарату в тиглі обробляють 0,5 - 1н розчином H_2SO_4. Надлишок сірчаної кислоти видаляють при нагріванні тигля на сітці або піщаній бані. Тигель з осадом прожарюють до постійної маси.

Приклад. Кількісний вміст сульфату натрію у фармацевтичному препараті визначають наступним способом. Точну наважку (біля 0.25 г) висушеного сульфату натрію розчиняють у невеликій кількості води (25мл), доводять об’єм розчину до 200мл, додають 1мл 8%-ної НС1 і нагрівають до кипіння. До підігрітого розчину додають 10мл гарячого 5%-ного розчину хлориду барію, нагрівають суміш на водяній бані 30 хвилин для дозрівання осаду, охолоджують розчин з осадом і фільтрують через щільний (синя стрічка) беззольний фільтр. Осад на фільтрі промивають гарячою водою до негативної реакції промивних вод на хлориди (проба з розчином $AgNO_3$). Фільтр з осадом переносять у зважений тигель, висушують у сушильній шафі при 100 - 110°С. Спалюють фільтр над полум'ям газового пальника (слідкуючи, щоб фільтр поступово обвуглювався), потім прожарюють у муфельній печі при 600°С. Після охолодження залишок у тиглі змочують декількома краплями концентрованої сірчаної кислоти і знову прожарюють до постійної маси. Прожарений осад у тиглі охолоджують у ексикаторі і зважують.

Гравіметричним способом проводять визначення кількісного вмісту таких речовин, як сульфат хініну, гідрохлорид хініну, гідробромід тіаміну, сульфат натрію у фармацевтичних препаратах.

Гравіметричний аналіз широко застосовується також як арбітражний метод аналізу, якщо інші методи аналізу дають сумнівні результати.

ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Суть методу

Титриметричний аналіз є розділом кількісного аналізу, який за суттю і методикою роботи значно відрізняється від гравіметричного аналізу.

📖 У гравіметричному аналізі вимірюють (зважують) *масу* продукту реакції, а концентрація і кількість розчину введеного реактиву-осаджувача має другорядне значення.

📖 У титриметричному аналізі вимірюють *об'єм* робочого розчину (розчину реактиву відомої концентрації), який витрачено на взаємодію з розчином визначуваної речовини. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують кількість або масу речовини, яку визначають.

Речовину, яку визначають, називають "аналіт", а розчин реактиву відомої концентрації, який використовують для титрування, називається *робочим, або титрованим, розчином.* Процес додавання робочого (титрованого) розчину до розчину визначуваної речовини називається *титруванням.* Титрують до того моменту, поки буде досягнута *точка еквівалентності* (кінець реакції).

Точку еквівалентності звичайно встановлюють, вводячи в розчин відповідний індикатор.

Слід назвати ще одну особливість методів титриметричного аналізу порівняно з гравіметричним аналізом. Якщо у гравіметричному аналізі застосовується лише один тип хімічних реакцій – реакції осадження, то в титриметричному аналізі застосовуються також

- ⌘ реакції нейтралізації,
- ⌘ реакції окислення-відновлення,
- ⌘ реакції комплексоутворення.

Залежно від типу хімічної реакції методи титриметричного аналізу поділяються на такі групи:

- методи нейтралізації (кислотно-основного титрування);
- методи осаджувального титрування;
- методи комплексоутворення;
- методи окислення-відновлення.

Кожна з цих груп методів включає ще кілька підгруп, про які буде сказано далі.

Використання різноманітних типів хімічних реакцій є великою перевагою титриметричного методу аналізу порівняно з гравіметричним методом. Титриметричний аналіз є більш універсальним методом, він дає можливість аналізувати значно більше число об'єктів. Крім того, визначення титриметричними методами займають значно менше часу, ніж при гравіметричному аналізі.

Швидкість та універсальність методів титриметричного аналізу є причинами їх широкого застосування при аналізі різноманітних матеріалів. Проте, не всі хімічні реакції можна використати для титриметричних методів.

Хімічні реакції в титриметричному аналізі повинні відповідати певним вимогам, а саме:

❋ 1. Реакції повинні проходити стехіометрично, тобто згідно з рівнянням реакції.

❋ 2. Робочий розчин реактиву повинен реагувати тільки з тією речовиною, яку треба визначити (на повинно бути побічних реакцій).

❋ 3. Реакція між робочим розчином і розчином визначуваної речовини повинна проходити швидко. Ця умова в більшості випадків виконується, тому що в титриметричному аналізі використовуються головним чином іонні реакції, швидкість яких досить значна. Іноді все-таки трапляється, що певна речовина повільно реагує з робочим розчином. Якщо ж є потреба у визначенні, з використанням повільної реакції, то застосовують зворотне титрування.

ОДИНИЦІ КОНЦЕНТРАЦІЙ У ТИТРИМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ

У титриметричному аналізі для робочих розчинів використовують такі одиниці концентрації:

- молярна концентрація c(X);
- молярна концентрація еквівалента $c(\frac{1}{Z}X)$
- титр T.

📖 Молярна концентрація у багатьох підручниках називається "молярність" і позначається літерою M, наприклад, 0,1M розчин або децимолярний розчин.

📖 Молярна концентрація еквівалента у багатьох підручниках називається "нормальність" і позначається літерою N або н, наприклад, 0,1н розчин, або N = 0,1н, або децинормальний розчин.

📖 На перших етапах розвитку титриметричного аналізу як одиницю концентрації робочих розчинів використовували титр, тобто кількість грамів речовини в 1мл розчину. Легко побачити, що між титром і нормальністю розчину (молярною концентрацією еквівалента) існує проста залежність:

$$T = \frac{c(\frac{1}{Z}X) \cdot M(\frac{1}{Z}X)}{1000}$$

Тепер титр рідко застосовують для позначення концентрації робочих розчинів, тому що вести розрахунки через молярну концентрацію еквівалента (нормальність) простіше. Але у фармацевтичній практиці, де виконується багато однотипних аналізів, використовують титр робочого розчину за визначуваною речовиною (скільки грамів визначуваної речовини відповідає 1 мл робочого розчину). Приклад: T_{HCl/Na_2CO_3}.

Для обчислення маси визначуваної за результатами титрування речовини треба помножити титр на об'єм робочого розчину, витраченого на титрування, наприклад:

$$m(Na_2CO_3) = T_{HCl/Na_2CO_3} \cdot V(p-ну\ HCl)$$

Приготування робочих розчинів

Приготування робочих (титрованих) розчинів є однією з найвідповідальніших операцій титриметричного аналізу. Правильне приготування і встановлення концентрації цих розчинів є необхідною умовою для одержання точних результатів аналізу.

Найпростішим і найточнішим способом приготування розчинів відомої концентрації є зважування потрібної кількості препарату і розчинення взятої наважки в певному об'ємі. Але більшість речовин, які використовують для приго-

тування робочих розчинів містять домішки, частково розкладаються або окислюються у розчині. Так, наприклад, хлорид натрію часто містить домішки хлориду калію і сульфату натрію. Гідроксид натрію дуже гігроскопічний і завжди містить воду. Навіть під час зважування на аналітичних терезах він настільки енергійно поглинає воду, що визначити точну масу зважуванням неможливо. Деякі речовини в розчиненому стані частково окислюються киснем повітря; наприклад, розчини тіосульфату натрію. Розчини інших речовин, таких, як перманганат калію, здатні розкладатися під впливом світла, органічних домішок тощо. Тому точну концентрацію робочих розчинів у більшості випадків визначають методом титрування ***вихідних речовин*** або розчинів, що мають точно відому концентрацію.

Вихідні речовини.

Далеко не всі препарати можуть використовуватись як вихідні речовини. Розглянемо докладно вимоги, яким повинні відповідати вихідні речовини.

- Першою і найбільш важливою вимогою є *відповідність реального складу речовини її хімічній формулі.*
- Друга важлива вимога до вихідних речовин полягає в тому, що їх розчини повинні бути *стійкими* і концентрація таких розчинів не повинна змінюватись при зберіганні.
- Вихідна речовина повинна повністю реагувати з робочим розчином у відповідності з рівнянням реакції.
- Нарешті, бажано, щоб вихідні речовини мали *велику молярну масу еквівалента.* У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку препарату, внаслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

Відповідність складу речовини її хімічній формулі може порушуватись внаслідок присутності в препараті різних домішок і забруднень. Тому багато хімічних сполук можуть бути використані як вихідні речовини лише після їх попереднього очищення. У наведених вище прикладах хлорид натрію легко очистити перекристалізацією. Після такого очищення ці сполуки можна використовувати для приготування розчинів точної концентрації безпосередньо з наважки. Причиною невідповідності дійсного складу речовини Її хімічній формулі також може бути явище *гігроскопічності*. Тому гігроскопічні хімічні сполуки не використовуються як вихідні речовини.

Багато хімічних сполук містять *кристалізаційну воду.* Ця властивість створює певні труднощі в тих випадках, коли сіль може кристалізуватися з різною кількістю молекул води. Очевидно, перед застосуванням таких речовин для приготування робочих розчинів треба проводити перекристалізацію, додержуючи цілком певних умов, щоб дістати препарат з відомим вмістом води. Незручність полягає також у тому, що кристалізаційна вода з часом поступово вивітрюється і хімічний склад препарату перестає відповідати певній хімічній формулі. Речовини, що містять кристалізаційну воду,— кристалогідрати застосовуються інколи як вихідні речовини; але вони менш зручні, ніж відповідні безводні сполуки.

Існує порівняно невелика кількість хімічних сполук, які повністю відповідають усім переліченим вище вимогам. До них належать, наприклад, такі речо-

вини, як дихромат калію, оксалат калію та деякі інші, які вказуються у наступних розділах.

Установлення концентрації робочих розчинів за розчинами вихідних речовин.

Цей спосіб найбільш поширений. Він полягає в тому, що вибирають вихідну речовину, яка здатна реагувати з робочим розчином, і безпосередньо з наважки, узятої на аналітичних терезах, готують розчин вихідної речовини, що має точно відому концентрацію. А робочий розчин готують з приблизною концентрацією. Наважку речовини для приготування робочого розчину беруть на технічних терезах, не звертаючи особливої уваги на точність зважування, і розчиняють у потрібному об'ємі води, яку відмірюють також приблизно. Потім за допомогою піпетки відміряють точний об'єм розчину вихідної речовини і титрують його робочим розчином. За даними титрування, обчислюють точну концентрацію робочого розчину. Цей метод не такий точний, як метод титрування окремої наважки вихідної речовини, бо тут на помилку зважування накладається помилка вимірювання об'єму розчину вихідної речовини. Але при виконанні всіх умов титрування цей спосіб дає добрі результати.

Установлення концентрації робочих розчинів за іншими робочими розчинами.

Робочий розчин, концентрація якого встановлена за розчином вихідної речовини, можна в свою чергу використати для встановлення концентрації іншого робочого розчину. Так, наприклад, концентрацію розчину соляної кислоти звичайно знаходять, користуючись розчином бури $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ яка є доброю вихідною речовиною:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + 2HCl = 2NaCl + 4H_3BO_3 + 5H_2O .$$

Після цього концентрацію розчину лугу можна точно встановити титруванням розчину соляної кислоти. Слід зазначити, що при такому способі помилка зростає, бо тут доводиться двічі вимірювати об'єми розчинів.

Стандарт-титри (фіксанали)

В аналітичних і заводських лабораторіях дуже поширені так звані стандарт-титри, або фіксанали, призначені для швидкого приготування робочих розчинів потрібної концентрації.

Стандарт-титр – це запаяна у скляну ампулу точна наважка сухої речовини (або точно відміряний об’єм розчину речовини). Стандарт-титри виготовляють у спеціальних лабораторіях. Існують фіксанали багатьох речовин, наприклад лугу, тіосульфату натрію, йоду, сірчаної кислоти, щавлевої кислоти, трилону Б тощо. Для виготовлення розчину з фіксаналу треба розбити ампулу і кількісно перенести речовину, яка міститься в ній, у мірну колбу місткістю 1л. Після розчинення речовини розчин у колбі розводять водою точно до 1л. Таким способом, як правило, готують розчини з молярною концентрацією еквівалента 0,1моль/л (децинормальні розчини). Ампула звичайно містить 0,1моль еквівалента речовини. Значно рідше виготовляють фіксанали з 0,01 моль еквівалента речовини.

Точка еквівалентності

Процес титрування полягає в тому, що робочий розчин реактиву поступово добавляють до розчину визначуваної речовини, поки буде досягнуто еквівалентне співвідношення реагуючих речовин. Цей момент титрування називають ***точкою еквівалентності***. Правильне визначення точки еквівалентності має вирішальне значення для правильності результатів аналізу.

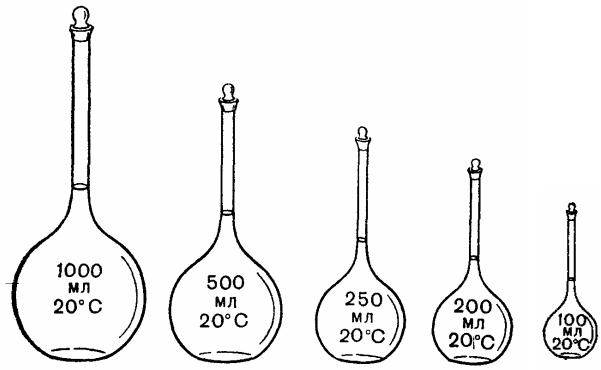
Треба відразу застерегти проти неправильного розуміння точки еквівалентності, як такого моменту титрування, коли концентрація *визначуваної речовини* дорівнює нулю. Усі реакції, що застосовуються в титриметричному аналізі, є оборотними реакціями, тобто такими, що відбуваються як у прямому, так і у зворотному напрямі. Тому концентрація *визначуваної речовини* в жодний момент титрування не дорівнює нулю; це стосується і концентрації реагенту. Продукт реакції, внаслідок протікання зворотної реакції, утворює знову вихідні речовини.

Точку еквівалентності не можна також характеризувати як такий момент титрування, коли закінчилась реакція *визначуваної речовини* з реагентом. Навіть тоді, коли між кількостями *визначуваної речовини* і реагенту існує еквівалентне співвідношення, реакція весь час відбувається в обох напрямах. У точці еквівалентності, як і в кожний інший момент титрування, між компонентами реакції існує динамічна рівновага і реакція продовжує іти в обох напрямах.

Мірний посуд

У титриметричному аналізі важливе значення мають способи точного вимірювання об'ємів розчинів. Навіть за умови правильного виготовлення робочих розчинів і правильного встановлення точки еквівалентності у визначенні може бути велика помилка, якщо не додержувати певних правил при вимірюванні об'ємів. Для точного вимірювання об'ємів розчинів у титриметричному аналізі використовують мірні колби, піпетки і бюретки. Кожний з цих видів посуду має цілком певне призначення.

❋ ***Мірні колби*** – це колби з вузькими подовженими шийками. На мірній колбі позначають місткість у мілілітрах і температуру, при якій налитий до риски розчин займає зазначений об'єм, а на шийці колби є кільцева позначка (риска). Як правило, колби калібрують при температурі 20°С. Це означає, що об'єм розчину, налитого в колбу до риски, відповідає зазначеному об'єму тільки при 20°С. При вищій температурі об'єм колби внаслідок термічного розширення скла стає трохи більшим від зазначеного. Зміна температури повітря в межах 3 – 4°С в той чи інший бік мало впливає на зміну об'єму колби, тому при звичайних визначеннях цією помилкою можна нехтувати. Надто точні визначення треба робити так, щоб температура робочого розчину в колбі дорівнювала 20°С або вносити в розрахунок відповідну поправку.



Мірні колби

Мірні колби великої місткості (500 – 1000 мл) призначені головним чином для приготування розчинів з точною наважкою речовин. Наважку речовини переносять у колбу через лійку з широкою шийкою. Лійку старанно промивають водою, наливають у колбу воду приблизно до її половини і перемішують розчин до повного розчинення речовини. Треба мати на увазі, що розчинення часто супроводжується охолодженням або нагріванням розчину. У цих випадках треба почекати, поки температура розчину зрівняється з температурою повітря. Після цього в колбу доливають воду майже до риски. Останні краплі води треба добавляти дуже обережно, поки нижній меніск рідини в колбі досягне кільцевої риски на її шийці. Для цього зручно користуватись піпеткою або крапельницею. При спостереженні рівня меніска око спостерігача повинно бути в одній горизонтальній площині з рискою колби. На шийці колби вище від риски не повинні затримуватись окремі краплини води. Довівши об'єм розчину до риски, колбу закривають пробкою і старанно перемішують розчин.

Мірними колбами меншої місткості (200—250 мл) також можна користуватись для приготування робочих розчинів. Але їх частіше використовують для розчинення аналізованої речовини. З колби відбирають для титрування певний об’єм розчину, що дає можливість зробити кілька паралельних титрувань, користуючись однією наважкою.

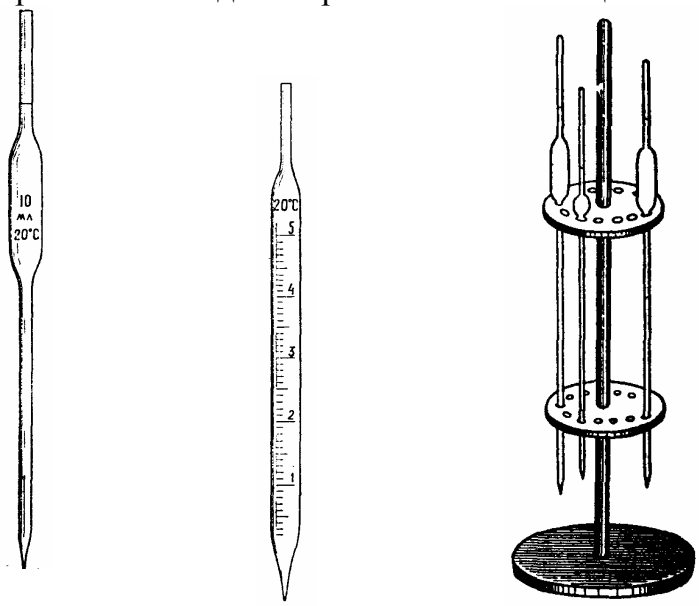
Мірні колби мають на шийці в більшості випадків одну риску. Такі колби калібровані на вливання, тобто об'єм налитого в колбу розчину відповідає її номінальному об'єму. Але вилитий з колби розчин матиме трохи менший об'єм, тому що частина розчину змочує стінки і залишається в колбі. Колби з двома рисками на шийці калібровані на вливання та на виливання. Об'єм розчину, налитого в колбу до верхньої риски, трохи більший за номінальний, але коли цей розчин вилити з колби, то об'єм рідини, який витече з мірної колби, точно дорівнюватиме номінальному об'єму. зазначеному на колбі.

❈ ***Піпетки*** призначені для відбирання певного об’єму розчину. Піпетки калібровані на виливання; об'єм вилитого розчину дорівнює номінальній місткості піпетки. В аналітичній практиці більш поширені піпетки з розширенням, які мають на тонкій шийці лише одну риску. Найбільш поширені піпетки місткістю 5, 10, 20, 25 і 50 мл. Піпетки на 1, 3, 100 і 250 мл застосовують рідше. У лабораторній практиці використовують також циліндричні піпетки з поділками подібно до бюретки.

Піпетку перед використанням треба добре вимити. Критерієм чистоти піпетки є рівномірне змочування водою її внутрішньої поверхні і повне стікання води чи розчину із стінок. Не можна користуватись піпетками, на стінках яких затримуються окремі краплини, тому що розчин у цьому випадку відмірюватиметься неточно. Забруднену піпетку найкраще очистити, зануривши її у високий циліндр, наповнений хромовою сумішшю. Через деякий час піпетку виймають і добре промивають спочатку водопровідною, а потім дистильованою водою, витирають зверху насухо і розміщують вертикально у штативі.

При користуванні піпетками треба додержувати певних правил. При наповненні піпетки її кінчик весь час повинен бути занурений у розчин, інакше в неї може проникнути повітря. Після цього вказівним пальцем закривають отвір, виймають з розчину піпетку і зайвий розчин випускають, обережно відсуваючи вбік палець. Нижній меніск розчину повинен бути на одному рівні з рискою.

При цьому треба звертати увагу на те, щоб піпетка була у вертикальному положенні, а око спостерігача — на одній горизонтальній площині з її рискою.



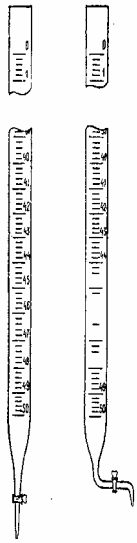
Піпетки

Слід мати на увазі, що для правильного відмірювання певного об’єму розчину піпеткою істотне значення має швидкість витікання рідини з піпетки. При великій швидкості витікання частина розчину не встигає вилитись і залишається на стінках. Найточнішим виливання буває тоді, ***коли <u>швидкість витікання в секундах чисельно дорівнює місткості піпетки в мілілітрах</u>***. Так, розчин з піпетки місткістю 25 мл повинен витікати приблизно 25 секунд. Нижній отвір піпетки звичайно має саме такий отвір, щоб додержувалось указане вище співвідношення між об’ємом піпетки і часом витікання розчину. Якщо цього немає, то треба сповільнювати витікання розчину, закриваючи верхній отвір піпетки вказівним пальцем. При виливанні кінчик піпетки повинен доторкатися до стінок посудини, щоб розчин не розбризкувався. Звичайно після виливання в кінчику піпетки залишається трохи розчину. Не слід видувати цей залишок рідини.

❋ ***Бюретки*** призначені для титрування, тобто для повільного додавання робочого розчину до розчину визначуваної речовини. Бюретка являє собою циліндричну трубку з нанесеними по всій довжині поверхні великими та малими поділками. Великі поділки пронумеровані зверху вниз; об'єм розчину між двома великими сусідніми поділками дорівнює 1 мл. Відстань між великими поділками поділена малими поділками ще на десять частин; отже, ціна кожної малої поділки дорівнює 0,1мл. Треба, проте, зазначити, що бюреткою можна вимірювати об'єми з точністю до 0,02 – 0,03 мл, оцінюючи на око положення меніска рідини між двома малими поділками.

Бюретки найчастіше мають місткість 50 і 25 мл. Бюретками на 10 мл користуються рідко. Найчастіше у нижній частині бюретка має гумову трубку із затискачем. У другий кінець гумової трубки вставляють скляну трубочку з відтягнутим кінцем. Розчин з бюретки випускають, натискаючи двома пальцями на затискач. У нижній частині бюретка може бути пришліфований скляний кран (див. малюнок), призначений для повільного випускання розчину. Шліф крана треба змащувати тонким шаром вазеліну, це полегшує його повертання і усуває можливість утворення плівки сухих солей на поверхні шліфа внаслідок випаровування розчину. Плівка солей часто настільки міцно затискає в отворі кран, що

його дуже важко відкрити, особливо після того, як бюреткою з розчином деякий час не користувалися. Це найчастіше спостерігається, коли в бюретці є розчин лугу. У таких випадках краще користуватись бюреткою з гумовою трубкою і затискачем.



Бюретки

Бюретку перед користуванням треба добре вимити. Це найлегше зробити за допомогою так званого «йоржа». Критерієм чистоти, як і в попередніх випадках, є повне змочування рідиною поверхні внутрішніх стінок бюретки. Вимиту бюретку споліскують спочатку дистильованою водою, а потім 2 – 3 рази невеликими порціями того робочого розчину, який наливатиметься в бюретку. Робочий розчин наливають у бюретку за допомогою лійки. Коли бюретка наповниться розчином, лійку обов'язково треба зняти. Треба стежити за тим, щоб кінчик бюретки нижче скляного крана або гумового затвора був заповнений розчином, і щоб у цьому кінчику не залишилося повітря. Інакше під час титрування бульбашки повітря можуть бути витиснуті з кінчика струменем розчину, що витікає з бюретки. Це приведе до помилки у визначенні об'єму розчину, витраченого на титрування.

Точність вимірювання об'єму розчину бюреткою залежить від додержання певних правил спостереження за рівнем меніска рідини. У більшості випадків відлік роблять за нижнім меніском. Винятком є титрування інтенсивно забарвленими розчинами, наприклад йоду чи перманганату калію, коли нижній меніск важко побачити. У цих випадках відлік роблять за верхнім меніском. Меніск найкраще видно на фоні білого паперу з чорною смугою.

Рівень розчину перед титруванням установлюють на нульовій поділці бюретки. Потім під бюретку підставляють конічну колбу з розчином. Колбу тримають за шийку правою рукою і перемішують розчин, обертаючи колбу. Лівою рукою надавлюють обережно на затискач або відкривають кран і регулюють швидкість витікання робочого розчину. Перше титрування вважають орієнтовним, і тому тут можна щоразу випускати з бюретки по 2—3 мл розчину. Коли першим титруванням буде встановлено приблизний об’єм розчину, потрібного для визначення, у чисту колбу наливають ще стільки ж досліджуваного розчину і повторюють титрування. Нехай, наприклад, перше орієнтовне титрування дало такі наслідки: після додавання 16 мл робочого розчину індикатор ще не змінив

свого кольору, а доливання ще 2 мл розчину спричинило зміну забарвлення індикатора. Друге повторне титрування тоді роблять так. Перші 16 мл розчину виливають з бюретки швидше, ніж при першому титруванні, а потім починають додавати його окремими краплинами, весь час стежачи за забарвленням індикатора в колбі. Після досягнення кінцевої точки титрування чекають 1 – 2хв, поки розчин повністю стече із стінок бюретки, а тоді обчислюють об'єм витраченого на титрування розчину з точністю до 0,02 – 0,01мл. Ніколи не можна обмежуватись лише одним титруванням. Треба повторити титрування з такими самими об'ємами досліджуваного розчину ще 1 – 2 рази. Визначення можна вважати правильним, якщо розходження в об'ємі розчину, витраченого на титрування, не перевищує 0,1 – 0,2 мл.

У заводських і науково-дослідних лабораторіях, де виконують багато аналізів, бюретку сполучають із склянкою, заповненою робочим розчином. Є прилади та різноманітне обладнання для полегшення роботи чи автоматизації процесів титрування.

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ
(МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ)

У методі нейтралізації для титрування використовують робочі розчини сильних кислот або сильних основ. При титруванні до розчину аналіту додають робочий розчин, поки буде досягнута точка еквівалентності (коли кількості аналіту і речовини з робочого розчину будуть еквівалентними). На практиці майже неможливо закінчити титрування в точці еквівалентності. Тому, крім поняття "точка еквівалентності", у титриметричному аналізі використовують поняття, що називається "кінцева точка титрування" або "точка кінця титрування".

Кінцева точка титрування досить часто відрізняється від точки еквівалентності. Чим більше ці точки різняться між собою, тим більша помилка титрування. Практично майже неможливо підібрати індикатор, який показав би кінець титрування в точці еквівалентності.

Індикатори методу кислотно-основного титрування (методу нейтралізації)

Інтервал переходу індикатора.

Колір індикатора залежить від концентрації у розчині водневих іонів водню. Індикатори методу нейтралізації є слабкими органічними кислотами або основами, молекулярна форма яких має інше забарвлення, ніж іонна. Індикатори методу нейтралізації бувають одноколірні і двоколірні.

Розглянемо індикатор, який є слабкою органічною кислотою. Спрощено молекулу індикатора можна позначити так: HInd. У розчині індикатор дисоціює:

$$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$

Молекулярна форма індикатора має забарвлення, яке відрізняється від іонної форми індикатора. З рівняння дисоціації індикатора видно, що стан рівноваги між молекулярною та іонною формами індикатора залежить від концентрації іонів H^+ у розчині:

а) при зменшенні концентрації іонів H^+ рівновага зміщується так, що зростає концентрація іонів індикатора і зменшується концентрація молекул індикатора;

б) при збільшенні концентрації іонів H^+ зростає концентрація молекул індикатора і зменшується концентрація іонів індикатора.

Експериментально встановлено, що людське око помічає зміну забарвлення розчину індикатора лише в тому випадку, коли концентрації молекулярної форми індикатора та іонної форми індикатора відрізняються між собою менше, ніж у 10 разів. Тобто зміна забарвлення індикатора спостерігається, коли співвідношення концентрацій іонної форми індикатора і молекулярної форми індикатора знаходиться в межах такого інтервалу:

$$\frac{1}{10} \le \frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]} \le \frac{10}{1}$$

Кількісною характеристикою дисоціації індикатора є його константа дисоціації:

$$К_Д = \frac{[H^+]\cdot[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]} \text{ або: } К_Д = [H^+]\cdot\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]}$$

Виведемо формулу, яка показує зв'язок між pH і співвідношенням $\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]}$.

З константи дисоціації індикатора можна обчислити межі pH, в яких змінюватиметься його забарвлення в розчині. Логарифмуємо ліву і праву частину рівняння

: $К_Д = [H^+]\cdot\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]}$: $\lg К_Д = \lg[H^+] + \lg\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]}$.

Звідки: $-\lg[H^+] = -\lg К_Д + \lg\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]}$

Відомо, що: $-\lg[H^+] = pH$, $-\lg К_Д = pK$. Тоді: $pH = pK + \lg\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]}$

Якщо $\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]} = \frac{10}{1}$, то $\lg\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]} = 1$, а $pH = pK + 1$.

Якщо $\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]} = \frac{1}{10}$, то $\lg\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]} = -1$, а $pH = pK - 1$.

Отже, інтервал pH розчину, в межах якого відбувається помітна для людського ока зміна забарвлення індикатора, визначається формулою:

$$pH = pK \pm 1$$

Цей інтервал pH називають інтервалом переходу індикатора. Для переважної більшості індикаторів інтервал переходу лежить у межах двох одиниць pH. Проте треба зазначити, що величина інтервалу переходу до деякої міри залежить також від індивідуальних особливостей індикаторів, зокрема від кольору та інтенсивності забарвлення молекулярної та іонної форм індикатора.

Таблиця 2. Кислотно-основні індикатори

Індикатор	Забарвлення форм індикатора, інтервал переходу	pT
Кристалічний фіолетовий (I перехід)	Ж 0 – 1,0 З	0,5
Кристалічний фіолетовий (II перехід)	З 1,0 – 2,6 Ф	1,8
Тимоловий синій (I перехід)	Ч 1,2 – 2,8 Ж	2,0

Тропеолін 00	Ч 1,4 – 2,6 Ж	2,0
Метиловий жовтий	Ч 2,9 – 4,0 Ж	3,2
Метиловий жовтогарячий	Ч 3,1 – 4,4 Ж	4,0
Бромфеноловий синій	Ж 3,0 – 4,6 С	4,1
Бромкрезоловий зелений	Ж 3,8 – 5,4 С	4,9
Метиловий червоний	Ч 4,8 – 6,0 Ж	5,0
Хлорфеноловий червоний	Ж 5,0 – 6,6 Ч	6,25
Бромкрезоловий пурпурний	Ж 5,2 – 6,8 П	6,4
Феноловий червоний	Ж 6,4 – 8,0 Ч	7,0
Бромтимоловий синій	Ж 6,0 – 7,6 С	7,3
Тимоловий синій (II перехід)	Ж 8,0 – 9,6 С	8,0
Фенолфталеїн	Б 8,2 – 10,0 Ч	9,0
Тимолфталеїн	Б 9,4 – 10,6 С	10,0
Лакмус (суміш барвників рослинного походження)	Ч 5,0 – 8,0 С	7,0

Примітка. Ч – червоний; Ж – жовтий; С – синій; П – пурпурний; З – зелений; Б – безбарвний; Ф – фіолетовий.

Показник титрування індикатора.

У межах інтервалу переходу індикатора є значення pH, при якому спостерігається найбільш помітна для людського ока зміна кольору індикатора. Це значення pH називають показником титрування індикатора і позначають pT.

Різка зміна кольору відбувається, як правило, в той момент, коли концентрації іонної і молекулярної форм індикатора стають однаковими; тому показник титрування здебільшого збігається з величиною pK (від'ємним логарифмом константи дисоціації індикатора). Проте специфічні властивості окремих індикаторів можуть призводити до певної розбіжності величин pT і pK. У таблиці 2 наведено забарвлення форм індикаторів, інтервал переходу та значення pT деяких індикаторів.

Криві кислотно-основного титрування

Таблиця 3. Зміна pH розчину при титруванні розчину соляної кислоти розчином лугу

Додано лугу, у % від кількості кислоти	$[H^+]$	pH
0	0,1	1
10	0,09	1,05
20	0,08	1,10
30	0,07	1,15
40	0,06	1,22
50	0,05	1,30
60	0,04	1,40
70	0,03	1,53
80	0,02	1,70
90	0,01	2,00
99	$1\cdot10^{-3}$	3,00
99,9	$1\cdot10^{-4}$	4,00
99,99	$1\cdot10^{-5}$	5,00

100,00	$1\cdot10^{-7}$	7,00
100,01	$1\cdot10^{-9}$	9,00
100,1	$1\cdot10^{-10}$	10,00
101	$1\cdot10^{-11}$	11,00
110	$1\cdot10^{-12}$	12,00

При проведенні титрування виникає необхідність вирішення наступних питань:

1. Чи можливо провести кількісне визначення потрібної речовини методом кислотно-основного титрування?
2. Якщо можливо, то який індикатор підходить для визначення точки еквівалентності титрування?

За допомогою кривих кислотно-основного титрування можна знайти відповідь на ці питання. Криві титрування являють собою графічне зображення зміни pH розчину в процесі титрування. Перед тим, як накреслити криву титрування, треба зробити розрахунок pH середовища розчину, що титрується, і скласти таблицю з відповідними числовими значеннями.

Титрування сильної кислоти сильною основою.

При взаємодії сильної кислоти і лугу утворюється сіль, розчин якої має нейтральну реакцію (pH = 7). Для розрахунку pH у процесі титрування, поки не досягнуто точки еквівалентності, треба враховувати концентрацію розчину невідтитрованої сильної кислоти, а після точки еквівалентності – концентрацію розчину сильної основи, яку добавлено в надлишку. В таблиці 3 подано значення pH розчину при титруванні сильної кислоти лугом.

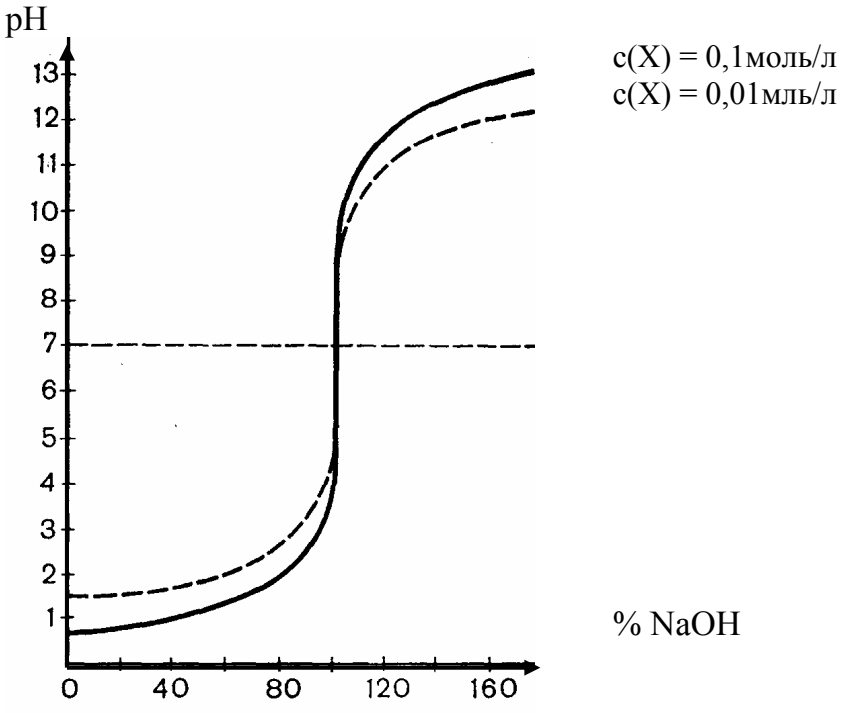


Рис.1. Крива титрування розчину соляної кислоти розчином лугу.

За даними таблиці побудовано криву титрування (рис. 1). З рисунка 1 видно, що при титруванні сильної кислоти сильною основою біля точки еквівалентності спостерігається різка зміна pH розчину. Стрибкоподібна зміна pH поблизу

точки еквівалентності, коли відхилення від точки еквівалентності становить ±0,1%, називають "стрибок титрування".

З даних таблиці 3 і рисунка 1 видно, що стрибок титрування знаходиться в інтервалі pH від 4 до 10. У цьому випадку для визначення кінця титрування з помилкою не більшою, ніж ± 0,1% , можна брати будь-який індикатор, для якого інтервал переходу знаходиться в межах від 4 до 10, наприклад, метиловий червоний (інтервал переходу 4,8 – 6,0), фенолфталеїн (інтервал переходу 8,2 – 10,0).

Отже при титруванні сильної кислоти сильною основою можна користуватися індикаторами, для яких інтервал переходу знаходиться в межах від 4 до 10.

Титрування слабкої кислоти лугом.

При взаємодії слабкої кислоти з лугом у точці еквівалентності утворюється сіль слабкої кислоти і сильної основи, наприклад,

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O.$$

Таблиця 4. Титрування розчину оцтової кислоти розчином лугу

Додано лугу, у % від кількості кислоти	pH розчину	Формула для обчислення pH
0	2,87	$pH = \frac{1}{2}pK - \frac{1}{2}\lg C_к$
10	3,8	$pH = pK + \lg\frac{C_c}{C_к}$
20	4,15	
30	4,37	
40	4,57	
50	4,75	
60	4,93	
70	5,12	
80	5,35	
90	5,70	
99,0	6,75	
99,9	7,75	
100	8,87	$pH = 7 + \frac{1}{2}pK + \frac{1}{2}\lg C_c$
100,1	10,0	$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_o$
101	11,0	
110	12,0	

До точки еквівалентності в розчині є суміш слабкої кислоти і солі цієї кислоти, тобто буферна суміш. Тому до точки еквівалентності треба використовувати формулу для обчислення pH буферної суміші:

$$pH = pK + \lg\frac{C_c}{C_к}$$

У точці еквівалентності обчислюють pH розчину солі сильної основи і слабкої кислоти:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK + \frac{1}{2}\lg C_c$$

При додаванні лугу після точки еквівалентності в розчині буде надлишок

лугу. У цьому випадку обчислюють pH розчину за концентрацією надлишку лугу:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_o.$$

У таблиці 4 подано значення pH розчину в процесі титрування слабкої кислоти сильною основою.

Таблиця 5. Взаємодії оцтової кислоти з розчином аміаку

Додано розчину NH_3, у % від кількості CH_3COOH	pH розчину	Формула для обчислення pH
0	2,87	$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg C_к$
10	3,8	$pH = pK + \lg \frac{C_с}{C_к}$
20	4,15	
30	4,37	
40	4,57	
50	4,75	
60	4,93	
70	5,12	
80	5,35	
90	5,70	
99,0	6,75	
100	7,0	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_к - \frac{1}{2} pK_о$
101	7,25	$pH = 14 - pK_о + \lg \frac{C_о}{C_к}$
110	7,25	
120	8,65	

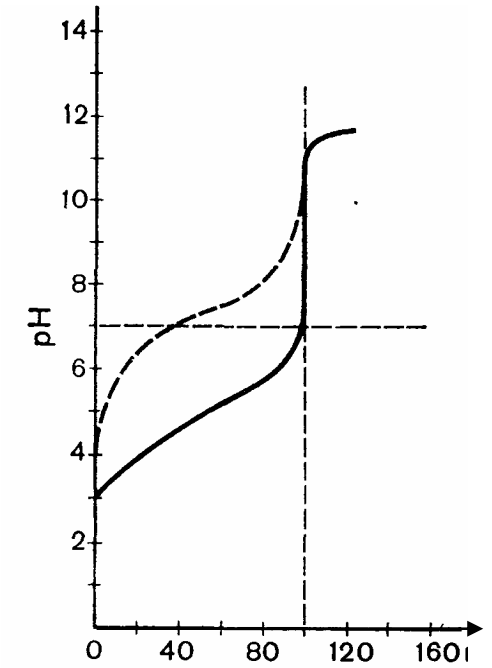


Рис. 2. Крива титрування розчину оцтової кислоти $c(CH_3COOH)$ = 0,1моль/л розчином лугу (суцільна лінія); пунктирна лінія — теж саме, але концентрації зменшені в10 разів .

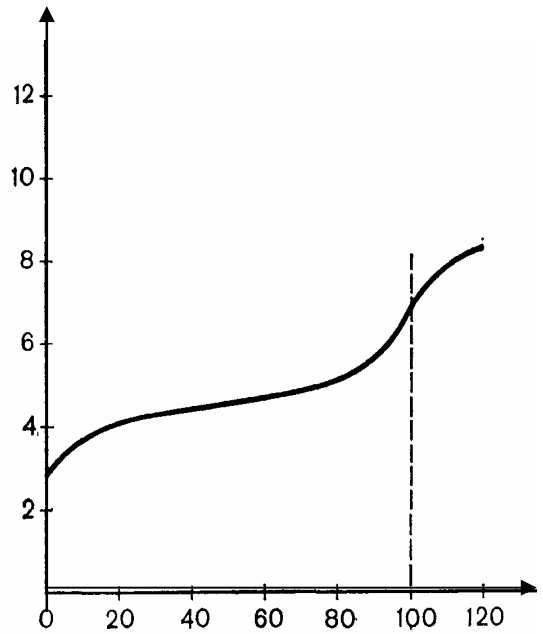


Рис. 3. Крива титрування розчину оцтової кислоти $c(CH_3COOH)$ = 0,1моль, розчином $NH_3 \cdot H_2O$ (NH_4OH).

За даними таблиці 4 побудована крива титрування (рис. 2). Дані з таблиці, а також характер кривої титрування на рис. 2 показують, що стрибок титрування знаходиться в інтервалі pH від 7,75 до 10,0. Отже, для проведення титрування з похибкою, яка не перевищує ±0,1%, потрібно брати індикатори з інтервалом пе-

реходу в межах від 7,75 до 10,0. Розбіжність між pH розчину точки еквівалентності і pT індикатора повинна бути мінімальною.

Взаємодія слабкої кислоти зі слабкою основою.

У процесі взаємодії слабкої кислоти із слабкою основою утворюється буферна суміш. До точки еквівалентності буферна суміш складається із слабкої кислоти і її солі, а після точки еквівалентності – із слабкої основи і її солі. У таблиці 5 наведено результати обчислення зміни pH у процесі взаємодії розчину оцтової кислоти з. розчином аміаку (гідроксиду амонію).

Дані таблиці нанесені на графік (рис 3). Дані з таблиці, а також характер кривої титрування показують, що при взаємодії слабкої кислоти зі слабкою основою стрибка титрування практично немає. Таким чином, відтитрувати слабку кислоту слабкою основою практично неможливо.

Криві титрування можна одержувати не тільки розрахунковим шляхом, але й експериментально, використовуючи прилади для виміру pH – потенціометри (pH-метри). Експериментально одержані криві титрування використовують для вибору індикаторів і визначення можливості титрування при розробці нових методик аналізу.

Вибір індикаторів при титруванні кислотами та основами

Умовою правильного вибору індикатора є те, щоб індикатор помітно для ока змінював забарвлення у межах стрибка титрування, а різниця значень pT індикатора і pH розчину в точці еквівалентності була мінімальною. Показник титрування індикатора знаходять з довідника, а pH розчину в точці еквівалентності обчислюють за рівнянням реакції.

Вище було сказано, що титрувати можна сильну основу сильною кислотою, слабку основу сильною кислотою і слабку кислоту сильною основою. Крім того, можна також титрувати солі слабких кислот і сильних основ та солі слабких основ і сильних кислот. Розглянемо правила вибору індикаторів у різних випадках кислотно-основного титрування.

Титрування сильних основ сильними кислотами. При титруванні сильної основи сильною кислотою в точці еквівалентності утворюється розчин солі сильної основи і сильної кислоти, який має нейтральну реакцію (pH =7).

Найкращим індикатором у цьому випадку буде індикатор, для якого pT = 7. Крім того, враховуючи те, що інтервал pH стрибка титрування від 4 до 10, можна брати індикатори, що мають інтервал переходу в межах інтервалу стрибка титрування.

Титрування слабких основ сильними кислотами. Внаслідок титрування слабкої основи сильною кислотою утворюється сіль слабкої основи і сильної кислоти. Такі солі у водних розчинах зазнають гідролізу, і реакція розчину буде слабокислою (pH < 7). Таким чином, при титруванні слабких основ сильними кислотами треба використовувати індикатори, що мають pT < 7. Щоб вибрати індикатор з потрібною величиною pT, обчислюють pH розчину у точці еквівалентності, беруть той індикатор, для якого pT максимально наближається до значення pH у точці еквівалентності.

Титрування слабких кислот сильними основами. При взаємодії слабкої кислоти і сильної основи утворюється сіль сильної основи і слабкої кислоти. Внаслідок гідролізу такої солі реакція розчину буде слаболужною pH > 7. При

титруванні в цьому випадку треба використовувати індикатори, що мають pT > 7. Для точного вибору індикатора обчислюють pH розчину в точці еквівалентності, беруть той індикатор, для якого pT максимально наближається до значення pH у точці еквівалентності.

Титрування солей слабких кислот і сильних основ. Внаслідок взаємодії такої солі з сильною кислотою утворюється вільна слабка кислота. Тому в точці еквівалентності реакція розчину буде слабокислою: pH < 7. У цьому випадку для титрування треба брати індикатор, що має pT < 7. Для точного вибору індикатора треба обчислити pH розчину в точці еквівалентності. Беруть той індикатор, для якого pT максимально наближається до значення pH у точці еквівалентності

Титрування багатоосновних кислот. Багатоосновні кислоти здебільшого титрують до кислих солей. Так, фосфорну кислоту можна титрувати до

- однозаміщеної солі;
- двозаміщеної солі.

Рівняння реакції для першого випадку:

$$H_3PO_4 + NaOH = H_2O + NaH_2PO_4.$$

У цьому випадку pH у точці еквівалентності знаходимо за формулою

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,1 + 7,2}{2} = 4,65.$$

З таблиці pT індикаторів можна вибрати найбільш придатний метиловий червоний (pT = 5) або метилоранж (pT = 4).

Фосфорну кислоту можна титрувати і до двозаміщеного фосфату:

$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightleftarrows 2H_2O + Na_2HPO_4.$$

Знаходимо pH розчину в точці еквівалентності:

$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,2 + 12,3}{2} = 9,75.$$

З таблиці pT індикаторів в цьому випадку можна вибрати індикатор тимолфталеїн (pT = 10).

Титрування солей багатоосновних кислот можна вести:

- до утворення кислих солей;
- до утворення вільної кислоти.

Так, наприклад, карбонат натрію можна титрувати до гідрокарбонату натрію:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl.$$

У точці еквівалентності pH розчину дорівнюватиме:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$

Для титрування найкраще застосовувати фенолфталеїн (pT = 9).

Карбонат натрію можна відтитрувати також і до вугільної кислоти:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl.$$

За формулою обчислення pH слабкої кислоти знаходимо pH розчину в точці еквівалентності (для 0,05 *M* розчину H_2CO_3):

$$pH = \frac{1}{2}pK - \frac{1}{2}\lg C_к = \frac{1}{2} \cdot 6,5 - \frac{1}{2}\lg 0,05 = 3,25 + 0,65 = 3,90$$

У цьому випадку треба брати метилоранж (pT = 4).

ПОМИЛКИ ТИТРУВАННЯ

Основними причинами помилок при титруванні є похибки вимірювання об’ємів, відхилення pT індикатора від pH точки еквівалентності, а також не досить різка зміна кольору індикатора біля точки еквівалентності.

Для титриметричних визначень використовують робочі розчини сильних кислот і сильних основ. Помилки при титруванні в одних випадках залежать від того, що зміна кольору індикатора спостерігається, коли затратили деякий надлишок сильної кислоти або лугу. В інших випадках помилки титрування пов'язані з тим, що зміна кольору індикатора спостерігається ще до повного відтитровування.

Можливі помилки при титруванні у методі нейтралізації можна розділити на такі групи:

- помилки виміру об'єму;
- індикаторні помилки.

Помилки виміру об'єму розчинів виникають унаслідок неточності відмірювання об’ємів розчинів визначуваної речовини і титранта. Вони складаються з об'єму однієї краплі (~0,05 см^3), котрою звичайно перетитровують розчин, і похибки калібрування мірного посуду (бюретки, піпетки, мірної колби), для яких допускаються відхилення ±0,02мл. Відносна помилка титрування (ВПТ) залежить від об'єму розчину, що титрується, і витраченого об'єму розчину титранта і дорівнює

$$ВПТ = \pm \frac{\Delta V \cdot 100\%}{V}$$

де: ΔV – сумарна абсолютна похибка вимірювання об'єму (відхилення у вимірюванні об'єму бюретки (0,02 мл) + відхилення у вимірюванні об'єму піпетки (0,02 мл) + об'єм краплі (0,05 мл) = 0,09мл),

V – об'єм розчину, що титрується, або об'єм розчину титранта, мл.

Відносна помилка титрування (ВПТ) за рахунок помилки вимірювання об’єму може бути значною, якщо для титрування беруть дуже маленький об’єм аналіту. Наприклад, при титруванні 1мл розчину, якщо ΔV = 0,09мл (усі відхилення у вимірюванні об'ємів):

$$ВПТ = \pm \frac{0{,}09мл \cdot 100\%}{1мл} = 9\ \%.$$

Тому однією з умов титриметричного аналізу є титрування по можливості більшого об’єму розчину визначуваної речовини. Так, наприклад, для об’єму 20 – 25мл помилка виміру знижується до 0,45 – 0,36 %. Для відповідальних аналізів проводять контрольне титрування в тих же умовах стандартного зразка з відомим умістом речовини. Помилка контрольного титрування буде дорівнювати помилці проведеного аналізу.

Індикаторні помилки можна поділити на такі групи:

- протонна (воднева) помилка;
- гідроксильна помилка;
- кислотна помилка;
- основна помилка;
- сольова помилка.

Індикаторні помилки можуть бути при відмінності точки кінця титрування (pT індикатора) і точки еквівалентності.

З цієї причини при недотитруванні кислот або перетитруванні основ виникає *протонна* (воднева) помилка, тому що в розчині після закінчення титрування знаходиться деякий надлишок протонів (іонів водню).

При недотитровуванні лугів і перетитровуванні кислот наприкінці титрування в розчині з'являється надлишок гідроксид іонів і *виникає* гідроксильна помилка

При недотитровуванні слабких кислот у розчині залишається деяка кількість кислоти в молекулярній формі і виникає *кислотна* помилка.

Якщо не дотитровується слабка основа, то наприкінці титрування в розчині залишається надлишок основи і з'являється, *основна* помилка

До індикаторних варто віднести помилки, зв'язані з кількістю доданого індикатора і змінами його показника титрування. Показник титрування індикатора може змінитися при зміні *іонної сили* розчину, яка зростає в присутності продуктів титрування і понижує активність іонів індикатора. Це приводить до зміщення рівноваги: $HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$ і виникненню *сольової* помилки.

Робочі розчини методу кислотно-основного титрування

Робочими розчинами у методі кислотно-основного титрування є розчини кислот і основ. Найчастіше використовують розчини соляної, сірчаної і азотної кислот, а також розчини гідроксидів натрію, калію, барію.

Для виготовлення робочих розчинів кислот беруть концентровані HCl чи H_2SO_4. Концентрована соляна кислота легко втрачає хлороводень у вигляді газу. Концентрована сірчана кислота поглинає водяну пару з повітря, концентрація кислоти при цьому змінюється. Луги дуже важко дістати в чистому вигляді; при їх виготовленні (а особливо при зберіганні) завжди утворюється певна кількість соди в результаті поглинання вуглекислого газу з повітря. Крім того, луги містять воду й інші домішки.

Отже, приготувати розчини кислоти чи лугу з точно відомою молярною концентрацією еквівалента, виходячи з точної наважки, не можна. Тому в методі нейтралізації спочатку готують розчини з приблизною концентрацією, а потім установлюють точну молярну концентрацію еквівалента цих розчинів (нормальність) за допомогою вихідних речовин.

Для встановлення точної молярної концентрації еквівалента (нормальності) робочих розчинів сильних кислот найчастіше використовують вихідну речовину *буру* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, а для встановлення нормальності розчинів лугу — *щавлеву кислоту* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Перекристалізація бури і щавлевої кислоти. Бура і щавлева кислота кристалізуються з водою. При зберіганні вони можуть втрачати певну кількість води. Тому ці речовини треба перекристалізовувати навіть тоді, коли за чистотою препарат цілком придатний для роботи.

Для перекристалізації бури препарат розчиняють до насичення при температурі 55 – 60°C (при 60°C в 50 мл води розчиняється приблизно 23 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Перекристалізація при вищій температурі недопустима, тому що при високій температурі з розчину виділятиметься суміш десятиводного кристалогідрату $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ з п'ятиводним кристалогідратом

$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ і препарат не матиме певного складу. Насичений при 55 – 60°С розчин фільтрують і охолоджують. Для прискорення кристалізації розчин перемішують скляною оплавленою паличкою. При цьому виділяються дрібні кристали (повільна кристалізація призводить до виділення великих кристалів, які завжди містять маточний розчин).

Кристали бури відфільтровують, промивають 2 - 3 рази холодною водою, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і висушують на повітрі. Висушування вважається закінченим, якщо при перемішуванні дрібні кристали не пристають до поверхні скляної палички. Сухий препарат зберігають у склянках з притертими пробками.

Щоб одержати чисту щавлеву кислоту ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), готують її насичений розчин у гарячій воді. Розчин фільтрують, і фільтрат швидко охолоджують. Виділені кристали відфільтровують, промивають 1 – 2 рази холодною водою і віджимають між аркушами фільтрувального паперу. Вологий порошок розміщують тонким шаром на аркуші фільтрувального паперу і висушують на повітрі. Препарат зберігають у склянках з притертими пробками.

Приготування робочого розчину соляної кислоти. З концентрованої соляної кислоти готують розчин з с(HCl) ≈ 0,1моль/л (0,1н розчин). Для приготування 1 л 0,1 н. розчину соляної кислоти треба взяти такий об'єм концентрованої кислоти, в якому міститься 3,65 г хлороводню. З таблиці, яка є в багатьох довідниках, знаходимо, що концентрована соляна кислота з густиною 1,19· г/см^3 містить 37,2% хлороводню. Знаходимо, скільки грамів такого розчину треба взяти, щоб вміст хлороводню становив 3,65 г:

$$m(р-ну) = \frac{m(HCl) \cdot 100\%}{\omega(HCl)} = \frac{3{,}65г \cdot 100\%}{37{,}2\%} = 9{,}811г$$

Знаючи густину соляної кислоти, знаходимо її об'єм (V):

$$V(р-ну) = \frac{m(р-ну)}{\rho(р-ну)} = \frac{9{,}811г}{1{,}19\frac{г}{мл}} = 8{,}24мл$$

Відміряють циліндром 8,2мл концентрованої соляної кислоти, розводять приблизно до 1л водою і розчин перемішують. Точну концентрацію цього розчину встановлюють за бурою $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Рівняння реакції взаємодії бури з соляною кислотою:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

Згідно з цим рівнянням фактор еквівалентності бури дорівнює $\frac{1}{2}$.

Для встановлення точної молярної концентрації еквівалента (нормальності) робочого розчину соляної кислоти досить приготувати 250мл 0,1н. розчину бури. Наважку бури $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ для приготування такого розчину обчислюють за такою формулою:

$$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = c(\tfrac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V(р-ну) \cdot M(\tfrac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O);$$

$$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 0{,}1моль/л \cdot 0{,}25л \cdot 190{,}866г/моль = 4{,}7717г.$$

На аналітичних терезах зважують 4,7717г бури, переносять її у мірну колбу на 250мл і розчиняють у воді. Потім розводять водою до риски і добре перемішують. Треба пам'ятати, що бура досить погано розчиняється в холодній воді,

тому краще перенести наважку в стакан і розчинити в гарячій воді, розчин перенести у мірну колбу на 250мл, добре промити стакан і цю воду злити у мірну колбу. Розчин у мірній колбі розводять, охолоджують до кімнатної температури, доводять до риски водою і перемішують. Приготовлений розчин бури використовують для встановлення точної молярної концентрації еквівалента (нормальності) робочого розчину соляної кислоти. Для цього беруть три конічні колби на 150—200мл і в кожну з них піпеткою відміряють по 25мл приготовленого розчину бури і додають по 1—2 краплі індикатора – метилового червоного або метилоранжу. Розчин титрують приготовленим робочим розчином соляної кислоти. З трьох результатів беруть середній, якщо ці результати відрізняються між собою не більш ніж на 0,1мл. У противному разі титрування бури соляною кислотою повторюють.

Приготування і встановлення точної молярної концентрації еквівалента (нормальності) робочого розчину лугу. Гідроксид натрію і гідроксид калію завжди містять домішки води й карбонату, кількість яких залежить головним чином від умов виготовлення і зберігання препаратів. Тому, виходячи з наважки, не можна приготувати розчин лугу точної концентрації.

Для встановлення точної молярної концентрації еквівалента (нормальності) робочого розчину лугу використовують щавлеву кислоту, яка взаємодіє з лугом:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

З цього рівняння видно, що фактор еквівалентності щавлевої кислоти дорівнює $\frac{1}{2}$.

Щавлева кислота належить до слабких кислот, тому наприкінці титрування розчин матиме лужну реакцію. Для титрування найкраще взяти фенолфталеїн ($pT = 9$).

Для встановлення точної молярної концентрації еквівалента (нормальності) лугу можна також використати титрований розчин соляної кислоти. У цьому випадку нормальність розчину буде встановлено з меншою точністю, бо при роботі можуть скластись помилки, допущені при встановленні нормальності кислоти і лугу.

Вище було показано, що при титруванні сильної кислоти сильною основою можна використовувати індикатори, що мають pT в межах інтервалу стрибка титрування (від 4 до 10), наприклад, метиловий червоний чи фенолфталеїн.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ У НЕВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Кислотно-основне титрування у воді має обмежені можливості. Зокрема, багато кислот і основ у воді не розчиняються, мають малу силу (pK > 6) і не титруються. Практично неможливе визначення їхніх сумішей, якщо різниця у величинах pK менша від 4. У зв'язку з цим у практиці аналізу часто необхідно регулювати розчинність і силу кислот і основ. Для цього використовують водно-органічні суміші та неводні розчинники. Вони здатні змінювати силу кислот і основ, мають гарну спроможність розчиняти різні речовини, особливо органічні сполуки. Наприклад, бензойна кислота не розчинна у воді, її неможливо відтитрувати у водному середовищі. Але таке титрування проводять, застосувавши етиловий спирт, у якому бензойна кислота добре розчинна. Частіше усьо-

го для поліпшення розчинності використовують суміші спирту й ацетону з водою або ж проводять титрування в середовищі 96 %-ного етанолу.

Особливо велике значення неводні розчинники придбали як регулятори сили кислот і основ. При цьому відзначаються такі загальні закономірності.

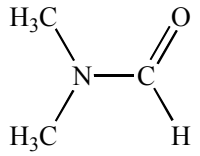
1. Кислотні розчинники (CH_3COOH, $HCOOH$) як сильні донори протонів підвищують силу основ. Наприклад, у мурашиній кислоті зростає основність аніліну (рК в H_2O) = 9,42; рК в $HCOOH$ = 0,44), кофеїну (рК в H_2O = 13,4; рК в $HCOOH$ = 0,78).
2. Кислотні розчинники знижують силу кислот, унаслідок розвинених конкурентних протонно-донорних властивостей. Наприклад, HCl, H_2SO_4, HNO_3 у воді є сильними кислотами, а в оцтовій кислоті вони проявляють властивості слабких кислот (рК(HCl) = 8,55; рК (H_2SO_4) = 7,24; рК (HNO_3) = 9,38).
3. Основні розчинники (піридин, формамід, диметилформамід) як сильні акцептори протонів знижують силу основ (конкуренція основи і розчинника). Наприклад, для триметиламіну у воді рК = 4,8, у диметилформаміді рК = 9,2. Для аміаку у воді рК = 4,2, у диметилформаміді рК = 9,4.
4. Сила кислот в основних розчинниках із великою діелектричною проникністю звичайно змінюється незначно.
5. Амфіпротонні розчинники (спирти) мають малу діелектричну проникність і знижують кислотність і основність речовин.

Застосування неводних розчинників підвищує можливості титрування суміші декількох слабких кислот або суміші декількох основ. Наприклад, суміш бензойної і саліцилової кислот не можна титрувати у воді внаслідок близькості значень р*К,* а в ацетоні таку суміш можна проаналізувати, тому що в ньому для бензойної кислоти *рК* = 20,7, а для саліцилової кислот *рК* = 16,7. Така відмінність значень рК для бензойної і саліцилової кислот достатня для проведення титрування суміші цих кислот. Неводне титрування частіше усього проводять у метанолі, етанолі, оцтовій кислоті, ацетоні, діоксані або в їхніх сумішах.

Метанол CH_3OH і *етанол* C_2H_5OH зручні для проведення кислотно-основного титрування, тому що в них розчиняється багато органічних і неорганічних кислот і основ, які погано розчинні у воді. Спирти відносяться до амфіпротонних розчинників. Кислотність і основність речовин у метанолі і етанолі зменшується в порівнянні з водою внаслідок зменшення дисоціації, що приводить до диференціювання кислот і основ по силі і дозволяє відтитрувати їх при спільній присутності. Експериментально знайдено, що рК кислот і основ у метанолі та етанолі змінюються на певну величину, яка залежить від типу кислоти або основи.

Етанол і метанол особливо ефективні при титруванні кислот типу НА, для яких спостерігаються особливо великі зміни рК. Титрантами у метанолі чи етанолі використовують метанольні або етанольні розчини $HC1$ або $HClO_4$, метанольні або етанольні розчини CH_3OK, CH_3ONa, C_2H_5OK, C_2H_5ONa (розчини основ). Криві титрування слабких кислот і основ у метанолі і етанолі мають виражений стрибок титрування.

Диметилформамід (ДМФ) $(CH_3)_2NCHO$ має таку структурну формулу:



Диметилформамід має досить велику діелектричну проникність (ε = 36,7) і малу константу автопротолізу *(pK* = 18). Це сприяє порівняно високій іонізації кислот і основ і розширює межі шкали рК для кислот і основ. ДМФ має протофільні властивості і має основний характер.

Робочими розчинами у ДМФ можуть бути розчини хлорної кислоти, пікринової кислоти. Титрантами з основними властивостями у ДМФ є гідроксиди тетраалкіламонію (гідроксид тетраетиламонію $(C_2H_5)_4NOH$ або гідроксид тетраметиламонію $(CH_3)_4NOH$).

Оцтова кислота CH_3COOH має низьку діелектричну проникність (ε = 6,3), має виражені протогенні властивості. Вона викликає підвищення сили основ. Сила кислот в оцтовій кислоті зменшується внаслідок конкурентних протогенних властивостей розчинника.

Оцтову кислоту застосовують при аналізі слабких органічних основ (піридин, хінолін, основи алкалоїдів).

Робочі розчини у методах неводного титрування.

У фармації застосовують різноманітні титранти. Речовини основного характеру титрують:

- розчинами $HC1O_4$, у безводній оцтовій кислоті (або діоксані);
- розчинами HCl у суміші пропіленгліколю з хлороформом.

При титруванні речовин кислотного характеру застосовують такі робочі розчини:

- метилат натрію CH_3ONa або метилат калію CH_3OK у суміші бензолу з метанолом;
- розчин NaOH або KOH у метанолі;
- розчин гідроксиду тетраетиламонію $(C_2H_5)_4NOH$ у спирті.

Для індикації точки еквівалентності при титруванні в неводних середовищах найбільш часто використовують такі кислотно-основні індикатори:

- тропеолін 00,
- тимоловий синій,
- метиловий жовтогарячий,
- кристалічний фіолетовий.

Властивості індикаторів у неводних розчинниках змінюються внаслідок зміни їхніх констант іонізації. У таблиці приведені рК індикаторів, які використовують у деяких розчинниках.

У практиці хімічного аналізу часто при титруванні в неводному середовищі використовують інструментальні методи індикації точки еквівалентності:

- потенціометричні методи,
- амперометричні методи,
- кондуктометричні методи тощо.

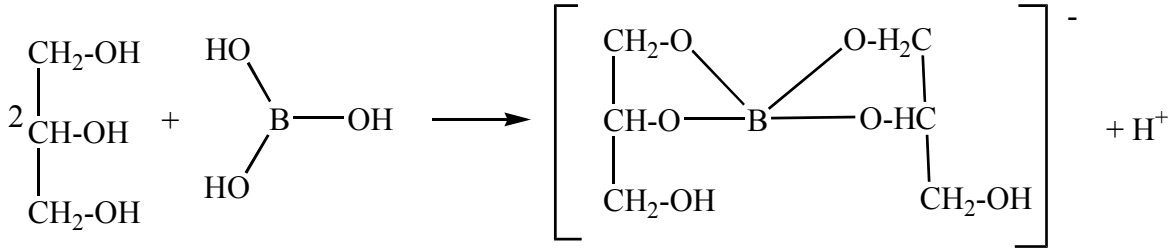
ЗАСТОСУВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Методом кислотно-основного титрування проводять аналіз великої кількості хімічних сполук і фармацевтичних препаратів як органічної, так і неорганічної природи.

З неорганічних речовин цим методом визначають сильні кислоти і основи, слабкі кислоти та основи (із *pK* < 5 – 6), кислі й основної солі, солі слабких кис-

лот і основ, оксиди тощо. При цьому використовують пряме і зворотне титрування.

Кислотно-основним методом можна визначати речовини, що не володіють вираженими кислотно-основними властивостями. У цих випадках застосовують *замісне* титрування. Для цього спочатку проводять хімічну реакцію з речовиною, яку аналізують, при цьому утворюється еквівалентна кількість кислоти або лугу. Прикладом є аналіз борної кислоти, яка є дуже слабкою кислотою ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$), не може титруватись розчином лугу. Тому проводять реакцію з гліцерином:



Гліцерин ***Борна кислота*** ***Гліцероборна кислота***

Одержують гліцероборну кислоту (комплексну сполуку аніонного типу). Гліцереборна кислота являє собою досить сильну кислоту і титрується робочим розчином NaOH у присутності фенолфталеїну.

При титруванні багатьох органічних препаратів для поліпшення їхньої розчинності застосовують у якості розчинника спиртово-водні суміші, а також органічні розчинники, наприклад, додають до водного розчину препарату ефір.

Широке поширення в аналізі багатьох сполук і фармацевтичних препаратів одержало *неводне титрування.* Неводним титруванням визначають препарати (фталазол, гідрохлорид морфіну, амідопірин і ін.), що представляють собою слабкі основи, слабкі кислоти або солі, Використання неводних розчинників дозволяє поліпшити розчинність препарату, умови титрування і більш чітко визначити точку еквівалентності. Методом кислотно-основного титрування визначають функціональні групи органічних сполук, що володіють кислотним або основним характером.

Приклади застосування методу нейтралізації

Визначення оцтової кислоти. Реакція між розчинами оцтової кислоти і лугу відбувається за **таким** рівнянням:

$$CH_3COOH + NaOH = H_2O + CH_3COONa.$$

Отже, у точці еквівалентності в розчині буде сіль сильної основи і слабкої кислоти. Внаслідок гідролізу цієї солі розчин матиме лужну реакцію:

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-.$$

Значення pH в точці еквівалентності обчислюють за формулою

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\,pK + \frac{1}{2}\lg C_c.$$

Припустимо, що при титруванні концентрація солі в кінці титрування становитиме приблизно 0,05 моль/л. Для оцтової кислоти $pK = 4{,}75$. Отже,

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\cdot 4{,}75 + \frac{1}{2}\lg 0{,}05 = 7 + 2{,}38 - 0{,}65 = 8{,}78.$$

З таблиці індикаторів знаходимо, що для титрування оцтової кислоти лугом найбільше підходить фенолфталеїн (pT = 9).

Визначення карбонатної твердості води. Твердість води зумовлена наявністю в ній розчинних солей кальцію і магнію. Розрізняють два види твердості: *карбонатну* (тимчасову) та *некарбонатну* (постійну). Карбонатна твердість залежить від наявності у воді гідрокарбонатів кальцію і магнію. Вона майже повністю усувається при нагріванні води до кипіння. При цьому гідрокарбонат кальцію розкладається і випадає осад карбонату кальцію:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Гідрокарбонат магнію при цьому також розкладається, але карбонат магнію, що утворюється, помітно розчиняється у воді. Некарбонатна твердість зумовлена наявністю хлоридів і сульфатів кальцію та магнію, які при кип'ятінні залишаються в розчині.

Загальна твердість — це загальний вміст розчинних солей кальцію і магнію.

Твердість води визначають у міліграм-еквівалентах розчинних солей кальцію і магнію в одному літрі води.

Визначення карбонатної твердості проводять титруванням певного об'єму води робочим розчином соляної кислоти при наявності метилоранжу. При цьому відбуваються реакції:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O;$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Метод ґрунтується на припущенні, що вода не містить гідрокарбонатів інших металів, наприклад гідрокарбонату натрію.

Для визначення відбирають піпеткою або мірним циліндром 100 мл досліджуваної води, добавляють 2 - 3 краплі метилоранжу і титрують робочим розчином соляної кислоти до зміни забарвлення індикатора з жовтого на оранжеве. Для визначення карбонатної твердості у міліграм-еквівалентах в 1 л води обчислення ведуть за такою формулою:

$$T = \frac{c(HCl)\cdot V(HCl)\cdot 1000}{V(\text{води})}$$

Описані приклади складають тільки незначну частину можливостей застосування кислотно-основного титрування, які збільшуються при використанні неводних розчинників та інструментальних методів індикації точки еквівалентності.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Загальна характеристика.

Реакції утворення комплексних і малодисоційованих сполук є основою методів визначення ряду іонів. Велике значення в титриметричному аналізі має комплексоутворення іонів металів із групою поліамінокарбонових кислот, що об'єднуються загальною назвою «комплексони».

При титруванні іони металу й аніони титранта утворюють легкорозчинні комплексні сполуки, які залишаються в розчині. Лише в окремих випадках визначення утворюються малорозчинні сполуки, що випадають в осад.

Для встановлення точки еквівалентності застосовують найчастіше два способи:

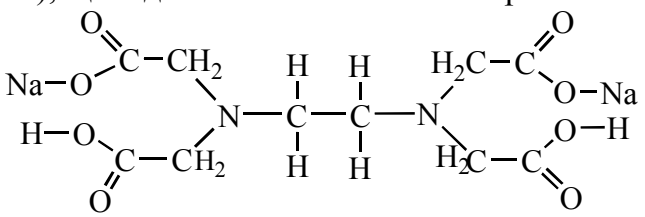
1. У розчин уводять речовину, що є індикатором на один з реагуючих іонів, і утворює з ним забарвлену або малорозчинну сполуку. Індикатор підбирають так, щоб забарвлення або осад виникали (або зникали) тільки після того, як практично усі визначувані іони будуть зв'язані відповідними іонами робочого розчину в комплексну сполуку;
2. Визначувану речовину визначають за кількістю іонів H^+, які утворились у результаті реакції комплексоутворення розчину. У цьому випадку для визначення точки еквівалентності застосовують звичайні кислотно-основні індикатори.

Комплексонометрія.

Деякі поліамінокарбонові кислоти (комплексони) утворюють із катіонами металів стійкі комплексні сполуки. Застосовують такі комплексони:

- комплексон I, (нітрилотриоцтова кислота);
- комплексон II, (етилендиамінтетраоцтова кислота);
- комплексон III, (динатрієва сіль етилендиамінтетраоцтової кислоти.

Найбільше застосовується динатрієва сіль етилендиамінтетраоцтової кислоти (скорочено – ЕДТА), що відома також за назвою "трилон Б":



Схематично позначають молекулу трилону Б – Na_2H_2Y.

ЕДТА – кислота, що містить 4 протони, у розчині дисоціює по 4 стадіях. За першими двома стадіями дисоціація проходить у значній мірі (pK_1 = 2,07, pK_2 = 2,75). По третій і четвертій стадіям ЕДТА дисоціює набагато менше (pK_3 = 6,24, pK_4 = 10,34). Тому ЕДТА в кислому середовищі (pH 4 - 5) частково дисоціює і знаходиться у стані іонів H_2Y^{2-}. У слабколужному середовищі (pH 8 - 9) H_2Y^{2-} переходить у HY^{3-}, а в сильнолужному (pH > 12) ЕДТА знаходиться в стані іонів Y^{4-}.

Трилон Б реагує в розчинах із катіонами міді, вісмуту, свинцю, кадмію, заліза, нікелю, кобальту, марганцю, цинку, торію, галію, індію, кальцію, стронцію, барію, магнію і деяких інших металів. Утворюються стійкі комплексні сполуки. Стійкість комплексних сполук металів із ЕДТА різна, залежить від зарядності й електронної конфігурації іона металу і змінюється в залежності від pH середовища. Найбільш стійкі комплекси ЕДТА з багатозарядними іонами *p*- і *d*-

елементів можуть утворюватися навіть у кислому середовищі. До них відносяться комплекси з Bi^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} тощо. Менш стійкі комплекси з ЕДТА утворюють іони *s-елементів* (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} тощо).

Спроможність трилону Б реагувати з такою великою кількістю катіонів обумовлюється присутністю в його молекулі одночасно декількох солеутворюючих карбоксильних груп, а також атомів азоту, які проявляють електронодонорні комплексоутворюючі властивості. У трилонатах катіон металу з'єднаний з атомами кисню карбоксильних груп, а також утворює координаційні зв'язки з атомами азоту.

Трилон Б (та інші комплексони, що тут не розглядаються) є дуже цінним реактивом для титриметричного аналізу.

В усіх випадках не залежно від заряду катіона металу **1моль трилону Б завжди реагує з 1моль металу.** Отже, при реакції не утворюються ніякі проміжні і побічні продукти, присутність яких ускладнює визначення в інших методах титриметрического аналізу.

Специфічною особливістю трилону Б є також його здатність вступати в реакцію

- з катіонами магнію
- з катіонами лужноземельних металів – кальцієм, стронцієм, барієм.

Для катіонів цих металів комплексоутворення з іншими лігандами майже не проявляється. Сила спорідненості трилону Б до цих іонів настільки велика, що навіть осад сульфату барію розчиняється в розчині трилону Б (до цього сульфат барію вважали типовою нерозчинною сполукою, для якої немає розчинника). Взаємодія трилону Б з іонами лужноземельних металів використовується для їх титриметричного кількісного визначення.

Реакція між трилоном Б і катіонами різних металів протікає в різних умовах кислотності. Так, наприклад, повне зв'язування лужноземельних металів відбувається лише в лужному середовищі, тоді як деякі тривалентні метали цілком реагують із трилоном Б в кислому середовищі навіть при досить низьких значеннях pH розчину. Це дає можливість визначати одні метали у присутності інших, змінюючи кислотність розчину.

Є два основних варіанти трилонометричного титрування, які використовують різні способи встановлення точки еквівалентності.

- У першому варіанті кінець титрування встановлюють за допомогою металіндикаторів і речовин, що утворюють із катіонами металів забарвлені комплексні сполуки.
- У другому варіанті трилонометричних визначень точку еквівалентності встановлюють, виходячи зі зміни кислотно-основних властивостей системи під час титрування. До розчину солі металу додають надлишок робочого розчину трилону Б:

$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} = MeY^{2-} + 2H^+$$

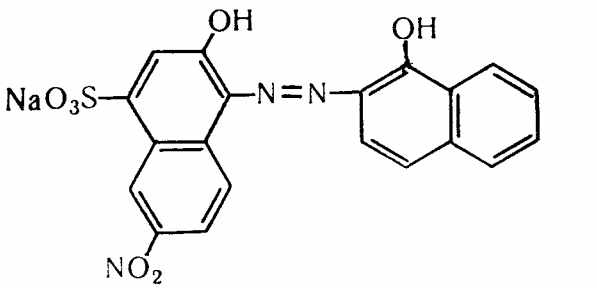
Катіони металу витісняють еквівалентну кількість іонів водню (утворюється кислота). Визначення закінчують титруванням кислоти робочим розчином лугу, використовуючи для встановлення точки еквівалентності звичайні кислотно-основні індикатори. У практиці трилонометричних визначень останній метод має обмежене значення; найбільше поширений спосіб титрування з металіндикаторами.

ІНДИКАТОРИ У КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЇ

У комплексонометрії застосовують металіндикатори, які здатні утворювати забарвлені сполуки з катіонами визначуваних металів і не реагують з іонами робочого розчину. У більшості інших методів титриметричного аналізу індикатор дає кольорову реакцію з речовиною робочого розчину після додавання хоча б однієї надлишкової краплі робочого розчину. Металіндикатори мають своє власне забарвлення; яке відрізняється від забарвлення сполуки з катіонами металу. Тому в точці еквівалентності зникає забарвлення комплексної сполуки індикатора з катіоном металу, і виникає забарвлення чистого індикатора.

Одним із найбільше поширених металіндикаторів є ***кислотний хром чорний спеціальний***, або ***еріохром чорний Т.***

Хімічна формула еріохрому чорного Т:



Позначимо схематично формулу еріохрому чорного Т через NaH_2In. Стан рівноваги між різними іонами індикатора в розчині характеризується таким рівнянням:

$$NaH_2In \rightarrow Na^+ + H_2In^-$$

H_2In^-	$\rightleftharpoons$	HIn^{2-}	$\rightleftharpoons$	In^{3-}
Винно-червоний		*Синій*		*Жовтогарячий*
pH < 6		pH = 6 – 12		pH > 12

Більшість трилонометричних визначень із цим індикатором проводиться в слабколужних розчинах (pH = 10 – 12), де переважає кількість індикатора, що знаходиться в стані забарвлених у синій колір аніонів HIn^{2-}. При додаванні невеликої кількості індикатора до розчину солі металу весь індикатор переходить у забарвлену комплексну сполуку з катіоном металу, наприклад:

$$HIn^{2-} + Me^{2+} = MeIn^{-} + H^{+}$$

Синій *Винно-червоний*

При титруванні розчином трилону Б відбувається в першу чергу зв'язування вільних іонів металу в комплекс з трилоном:

$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} = MeY^{2-} + 2H^{+}$$

При цьому колір розчину залишається винно-червоним. Після того, як трилон Б зв'яже в міцну комплексну сполуку усі вільні іони металу, наступна порція доданого розчину трилону Б буде забирати іони металу від забарвленої у винно-червоний колір сполуки $MeIn^{-}$. Розчин стає синім.

$$MeIn^{-} + H_2Y^{2-} = MeY^{2-} + HIn^{2-}$$

Винно-червоний *Синій*

Отже, точка еквівалентності характеризується зміною винно-червоного кольору розчину (забарвлення іонів сполуки індикатора з металом $MeIn^{-}$) на синій колір (забарвлення іонів вільного індикатора HIn^{2-}).

У комплексонометрії застосовують й інші металіндикатори. Відомості про деякі із них приведені нижче.

- *Ксиленоловий жовтогарячий*. Утворює стійкі в кислому і слабокислому середовищі забарвлені комплекси з Fe^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} та іншими іонами. У вільному стані в розчинах індикатор забарвлений у жовтий колір (при pH < 6,4) або червоний колір (pH > 6,4). Комплексні сполуки з катіонами металів мають червоний колір. Застосовують ксиленоловий жовтогарячий у вигляді 0,1%-ного спиртового розчину.
- *Пірокатехіновий фіолетовий*. Утворює комплекси синього кольору. Індикатор застосовують для визначення Bi^{3+}, Ti^{4+} (при pH = 2 - 4); Cu^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+} (при pH = 5 – 6); Cd^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} (при pH = 9 – 10).
- *Мурексид* (амонійна сіль пурпурової кислоти). Мурексид утворює комплекси з Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, які стійкі в нейтральному та лужному середовищі. У нейтральному середовищі розчини індикатора забарвлені в червоно-фіолетовий колір. При pH = 9,2 – 10,3 індикатор має фіолетове забарвлення, а при pH > 10,3 – синьо-фіолетове. Комплекси мурексиду мають жовтий (Ni^{2+}), жовтогарячий (Cu^{2+}) або червоний колір (Ca^{2+}).

ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

У процесі титрування іонів металів робочим розчином трилону Б виділяються іони водню (змінюється pH). Зміна pH впливає на колір деяких металіндикаторів, а також на міцність комплексів, які утворює трилон Б. Тому для підтримки необхідного значення pH у розчин, що титрується, додають відповідний буферний розчин. Буферні суміші зв'язують іони H^{+}, які виділяються при титруванні. Часто застосовують такі буферні розчини:

- амонійний буферний розчин ($NH_4CI + NH_3$, pH = 9,5 – 10)
- боратний буферний розчин ($Na_2B_4O_7 + HC1$, pH = 7,6 – 9,2)
- фосфатний буферний розчин ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$, pH = 5,4 – 8)

Робочими розчинами комплексонометричного титрування можуть бути розчини трилону Б, а при титруванні надлишку трилону Б – розчини сульфату магнію або розчини сульфату цинку. Робочий розчин трилону Б готують за точною наважкою хімічно чистого реактиву на дистильованій воді, вільній від со-

лей Ca^{2+} і Mg^{2+}. Титр розчину трилону Б також можна установлювати по стандартах металічного цинку, сульфату цинку, сульфату магнію, карбонату кальцію.

У фармації для визначення точної концентрації робочого розчину трилону Б застосовують металічний цинк, точну наважку якого розчиняють у розведеній сірчаній кислоті (30мл), доводять об'єм розчину водою до 1л. Піпеткою відбирають аліквотну частину розчину і титрують розчином трилону Б. Розчини трилону Б стійкі протягом трьох місяців. Титр розчинів сульфату цинку і сульфату магнію встановлюють або за точною наважкою металічного цинку чи магнію, або за стандартним розчином трилону Б. Розчини сульфату цинку і сульфату магнію стійкі протягом шести місяців.

При проведенні титрування для поліпшення чіткості переходу кольору іноді використовують суміш металохромного індикатора з індиферентним барвником, який грає роль внутрішнього світлофільтра. Частіше усього використовують такі суміші:

- ✻ еріохром чорний Т + метиловий жовтий;
- ✻ метиловий тимоловий синій + метиловий жовтогарячий;
- ✻ мурексид + нафтоловий зелений і т.д.

Застосовують декілька видів комплексонометричного титрування:

- ⌦ пряме титрування,
- ⌦ зворотне титрування,
- ⌦ замісне титрування.

При ***прямому титруванні*** розчин аналізованої солі металу титрують розчином трилону Б у присутності відповідного індикатора. Наприклад, прямим титруванням визначають хлорид кальцію. До аналізованого розчину додають 5мл амонійного буферного розчину, 0,1г суміші індикатора еріохрому чорного Т з NaCl (1:500) або 7 крапель розчину індикатора в спирті і титрують розчином трилону Б до синьо-фіолетового забарвлення.

Зворотне титрування застосовують, якщо для солі металу індикатор не підібраний. До розчину аналізованої солі (наприклад, Al^{3+}) додають надлишок 0,05М розчину трилону Б, а також індикатор еріохром чорний Т. Трилон Б , що не прореагував, титрують другим робочим розчином методу – сульфатом магнію або сульфатом цинку до переходу забарвлення від синього до червоного. Результат розраховують за формулами для зворотного титрування.

Замісне титрування застосовують, наприклад, для визначення солей металів, для котрих важко підібрати індикатор. До розчину аналізованої солі металу (наприклад, Ba^{2+}) додають надлишок іншої комплексної солі трилону Б с меншою константою стійкості (наприклад, сіль цинку $Na_2[ZnY]$). Іони барію, утворюють більш міцний комплекс із трилоном Б, ніж цинк, витісняють еквівалентну кількість іонів цинку:

$$Ba^{2+} + [ZnY]^{2-} = [BaY]^{2-} + Zn^{2+}$$

Вільні іони цинку титрують розчином трилону Б.

Метод комплексонометричного титрування має високу чутливість (до 10^{-3}моль/л), виконується швидко і просто, має високу вибірність, широко застосовується в практиці хімічного аналізу.

У фармації комплексонометричне титрування використовують для визначення хлориду кальцію, глюконату і лактату кальцію; оксиду і сульфату цинку; сульфату магнію; основного нітрату вісмуту тощо.

Широко застосовують комплексонометрію для визначення твердості води. Методом комплексонометрії можна визначити як загальну твердість, так і твердість, обумовлену присутністю тільки іонів кальцію. Для визначення загальної твердості води титрування ведуть у середовищі амонійного буфера, застосовуючи індикатор еріохром чорний Т. При визначенні тільки солей кальцію титрування робочим розчином трилону Б ведуть у сильно лужному середовищі, застосувавши індикатор мурексид.

Комплексонометричне титрування дозволяє з високою точністю проводити аналіз різних сплавів, мінералів. При цьому можливо визначення багатьох елементів при спільній їх присутності.

МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ (ОКСИДИМЕТРІЯ)

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ

В окисно-відновному титруванні (оксидиметрії) застосовують окисно-відновні реакції. При його проведенні речовина, що титрується, вступає в окисно-відновну реакцію з титрантом. Для кількісного аналізу підходять тільки ті реакції, які:

а) протікають швидко і до кінця (є практично необоротними);
б) утворюють продукти певного складу;
в) не вступають у побічні реакції;
г) дозволяють фіксувати точку еквівалентності.

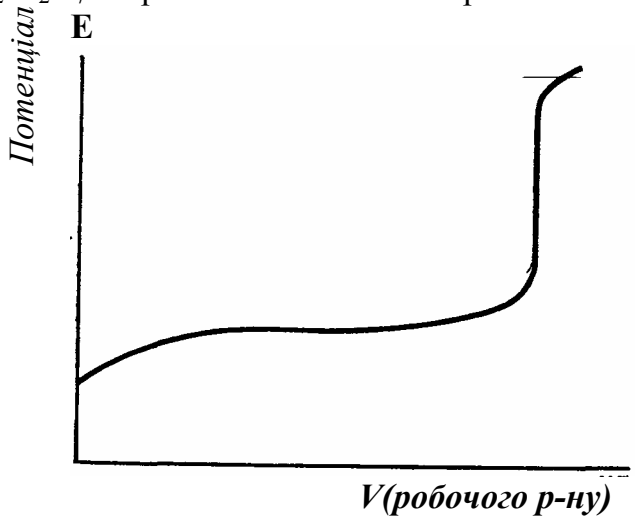
При титруванні окисників або відновників змінюється окисно-відновний потенціал системи. Характер цієї зміни має велике значення для встановлення точки еквівалентності потенціометричним методом, для правильного вибору потрібного індикатора. Графічне зображення зміни потенціалу системи у залежності від об'єму робочого розчину окисника або відновника називається *кривою титрування*(див. мал. на наступній сторінці).

Необхідною умовою придатності реакції є можливість визначення точки еквівалентності. Для цього різниця електродних потенціалів окисника і відновника повинна бути не меншою, ніж 0,4 - 0,5В (якщо беруть індикатор). А при визначенні точки еквівалентності інструментальними методами ця різниця потенціалів повинна бути не меншою, ніж 0,2В. Інакше реакція не проходить до кінця, або при титруванні відсутній відповідний різкий стрибок потенціалу поблизу точки еквівалентності. Індикація кінця титрування стає практично неможливою.

Титрантами в методах оксидиметрії можуть бути розчини як окисників, так і відновників. Досить часто у залежності від умов вони можуть вступати в різні реакції, у яких бере участь різна кількість електронів. Тому титранти можуть мати різний фактор еквівалентності. Наприклад, у кислому середовищі іон MnO_4^- ($\overset{+7}{Mn}$)приєднує 5 електронів і відновлюється до Mn^{2+} (фактор еквівалентності $\frac{1}{Z}=\frac{1}{5}$), у нейтральному або слабко лужному середовищі іон MnO_4^- приймає 3 електрони і відновлюється до MnO_2 ($\frac{1}{Z}=\frac{1}{3}$), а в сильно лужному середовищі приймає тільки 1 електрон і відновлюється до MnO_4^{2-} ($\frac{1}{Z}=1$).

У методах оксидиметрії в якості титрантів частіше використовують окисники у зв'язку з тим, що вони більш стійкі в розчиненому стані, ніж відновники,

які легко окисляються киснем повітря. Так, наприклад, відомий науковий факт, що розчин окисника $K_2Cr_2O_7$ зберігався незмінним 24 роки.



Крива титрування

В окисно-відновному титруванні є можливості регулювання потенціалів титранта і речовини, яку визначають. Для цього використовують зміну pH середовища, комплексоутворюючі добавки, збільшення температури тощо. Завдяки великому наборові титрантів і можливості регулювання процесу титрування, методами оксидиметрії аналізують багато різноманітних речовин.

Розроблено понад 50 методів окисно-відновного титрування. Їх називають за типом застосовуваного титранта. Найбільше застосування одержали такі методи окисно-відновного титрування:

- перманганатометричне титрування, титрант – розчин $KMnO_4$;
- йодометричне титрування, титранти – розчини I_2 і $Na_2S_2O_3$;
- броматометричне титрування, титрант – розчин $KBrO_3$;
- дихроматометричне титрування, титрант – розчин $K_2Cr_2O_7$;
- цериметричне титрування, титрант – розчин $Ce(SO_4)_2$.

Рідко застосовують титрування: аскорбінометричне – титрант розчин аскорбінової кислоти; титанометричне – титрант розчин $TiC1_3$; йодхлорометричне – титрант розчин IC1 тощо.

Деякі титранти, а також їх стандартні окисно-відновні потенціали (E^0) наведені в таблиці 6.

Використовують декілька видів окисно-відновного титрування:

- пряме титрування,
- зворотне титрування,
- замісне титрування (титрування методом заміщення).

Пряме титрування проводять, якщо різниця електродних потенціалів окисника і відновника перевищує 0,4В. Це забезпечує необхідну повноту і швидкість протікання реакції. При прямому титруванні до аналізованого розчину поступово додають робочий розчин.

Зворотне титрування використовується при окисно-відновних реакціях , що протікають повільно. При цьому до розчину, який титрують, додають надлишок титранта і витримують певний час для того, щоб реакція пройшла практично до кінця. Потім надлишок цього титранта відтитровують іншим титрантом. Такий спосіб застосовують, наприклад, при визначенні сульфідів. До роз-

чину сульфіду натрію додають надлишок титранта (розчину I_2), залишок I_2 потім титрують іншим титрантом (розчином $Na_2S_2O_3$).

Таблиця 6. Деякі титранти окисно-відновного титрування

Титрант	Напівреакція	E^0, В
$KMnO_4$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$	+1,51
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,67
	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,61
I_3^- ($K[I_3]$)	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0,54
$KBrO_3$	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O$	+1,44
Br_2	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,09
$NaNO_2$	$NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$	+1,20
$Ce(SO_4)_2$	$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,44
$K_3[Fe(CN)_6]$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)6]^{4-}$	+0,48
$FeC1_3$	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$CrSO_4$	$Cr^{2+} - e^- \rightarrow Cr^{3+}$	-0,412
$SnCl_2$	$Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$	-0,15
VSO_4	$V^{2+} - e^- \rightarrow V^{3+}$	-0,255
Гідразин	$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$	+0,23
	$N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow N_2 + H_2O + 4e^-$	-1,16

Замісне титрування проводять, титруючи замісник, тобто речовину, яка утворилась в еквівалентній кількості при взаємодії визначуваної речовини з яким-небудь реактивом. Наприклад, при кількісному визначенні активного хлору в хлорному вапні до суспензії хлорного вапна додають надлишок КІ , а йод , що виділився, титрують розчином $Na_2S_2O_3$.

ІНДИКАТОРИ МЕТОДІВ ОКИСЛЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ

Точку еквівалентності при титруванні окисниками або відновниками встановлюють

- інструментальними методами;
- за допомогою індикаторів.

З інструментальних методів широке застосування знайшли потенціометричне й амперометричне титрування.

Індикатором іноді може бути самий робочий розчин титранта, що має інтенсивне забарвлення, наприклад, $KMnO_4$. Перманганат калію має червоно-фіолетовий колір, тому при титруванні розчином перманганату калію точку еквівалентності легко установити за рожевим забарвленням, що виникає в розчині після того, як весь відновник окислений, і в розчин додали одну краплю надлишку перманганату калію. Треба мати на увазі, що розчин змінює колір уже після досягнення точки еквівалентності, тобто тоді, коли розчин трохи перетитрований. Але помилка титрування тут невелика і нею при звичайних визначеннях можна знехтувати. Рожеве забарвлення спостерігається вже досить чітко, якщо до 25 – 30мл розчину додано 0,02 - 0,03мл робочого розчину перманганату калію.

В індикаторних способах використовують:

- специфічні індикатори, які змінюють свій колір тільки у тому випадку, коли у розчині з'явиться титрант, або при зникненні визначуваної речовини;
- окисно-відновні індикатори (редокс-індикатори), що змінюють колір при зміні окисно-відновного потенціалу системи.

Специфічним індикатором може бути сполука, що дає специфічну кольорову реакцію з робочим розчином речовини. Одним із таких індикаторів є крохмаль, який утворює з молекулами йоду адсорбційну сполуку інтенсивно-синього кольору. Крохмаль є специфічним індикатором на йод. З іншими окисниками крохмаль не утворює забарвлених сполук. Він є оборотним індикатором; синє забарвлення зникає, якщо в розчині немає молекул I_2, і знову виникає, якщо в розчині з'явиться вільний йод.

Речовина, що змінює свій колір у залежності від величини окисно-відновного потенціалу системи, може бути індикатором. Такі індикатори називаються **окисно-відновними індикаторами (редокс-індикатори)**. Серед редокс-індикаторів відомі:

- оборотні редокс-індикатори, що оборотно змінюють свій колір при зміні потенціалу системи;
- необоротні редокс-індикатори, що піддаються необоротному окисленню або відновленню, у результаті чого колір індикатора змінюється необоротно;
- люмінесцентні індикатори, у розчинах яких при відповідному потенціалі з'являється люмінесценція (світіння розчину).

Індикатором може бути забарвлена органічна речовина, що руйнується під впливом надлишку введеного окисника. Такі індикатори називаються ***необоротними індикаторами.*** Індикатори цього типу застосовують, головним чином, при титруванні розчином бромату калію; для цього звичайно використовують метилоранж або метиловий червоний. Недоліком цих індикаторів є те, що надлишок окисника в окремих місцях розчину, що утворюється при титруванні, поступово руйнує індикатор, і забарвлення розчину починає слабшати або навіть зовсім зникає ще до точки еквівалентності. Тому через деякий час у процесі титрування доводиться знову додавати невеликі порції індикатора і спостерігати за зміною кольору розчину. Крім того, перехід забарвлення є необоротним. Від додавання відновника до перетитрованого розчину попереднє забарвлення не відновлюється. Отже, робота з такими необоротними індикаторами вимагає від аналітика великої уваги і практичного досвіду.

Існує багато органічних речовин різних класів, які в окисленій формі і відновленій формі мають різний колір, причому перехід окисленої форми індикатора у відновлену форму є оборотним. При додаванні до окисленої форми індикатора сильного відновника індикатор переходить у відновлену форму, змінюючи своє забарвлення. Навпаки, під впливом розчину окисника відновлена форма індикатора знову перетворюється в окислену форму і відповідно змінюється забарвлення. Редокс-індикатори існують у двох формах:

- в окисленій формі: $Ind_{ок}$
- у відновленій формі: $Ind_{відн}$.

Між ними встановлюється динамічна рівновага:

$$Ind_{ок} + ne^- \rightleftarrows Ind_{відн.}$$

За рівнянням Петерса між окисно-відновним потенціалом (Е) у розчині, що титрується, і співвідношенням концентрацій окисленої форми індикатора і відновленої форми індикатора існує такий взаємозв'язок:

$$E = E^0_{Ind} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ind_{ок}]}{[Ind_{відн.}]}$$

Колір однієї форми індикатора відрізняється від кольору іншої форми індикатора. Зміна забарвлення розчину відбувається при певному співвідношенні концентрацій двох форм індикатора і лежить у межах відношень концентрацій обох форм індикатора від 1/10 до 10/1. Найбільш чітка зміна забарвлення спостерігається при рівності концентрацій окисленої і відновленої форм індикатора. При $[Ind_{ок}] == [Ind_{відн.}]$ окисно-відновний потенціал (Е) дорівнює нормальному окисно-відновному потенціалу E^0_{Ind}

При цьому половина молекул індикатора існує в окисленій формі, а половина – у відновленій формі. Інтервал переходу індикатора (**ІП**), у якому відбувається помітне для очей зміна забарвлення розчину, лежить у межах відношень концентрацій обох форм індикатора від 1/10 до 10/1 і дорівнює:

При $\frac{[Ind_{ok}]}{[Ind_{відн.}]} = \frac{1}{10}$; $E = E^0 + \frac{0,059}{n}\lg 10^{-1} = E^0 - \frac{0,059}{n}$;

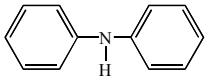
при $\frac{[Ind_{ok}]}{[Ind_{відн.}]} = \frac{10}{1}$; $E = E^0 + \frac{0,059}{n}\lg 10^{1} = E^0 + \frac{0,059}{n}$;

Отже інтервал переходу(**ІП**) ред-окс індикатора знаходиться у межах значень окисно-відновного потенціалу розчину, який можна розрахувати за формулою:

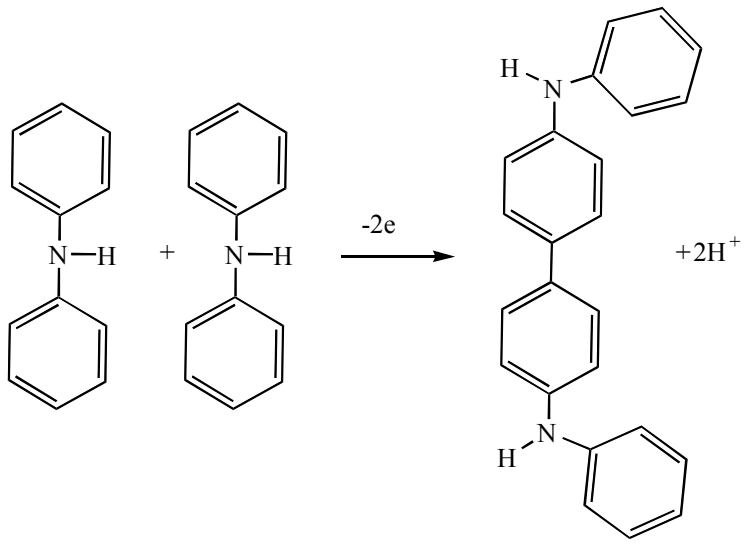
$$\text{ІП} = E^0 \pm \frac{0,059}{n}.$$

Інтервал переходу редокс-індикаторів дуже невеликий на відміну від інтервалу переходу кислотно-основних індикаторів. Можна підібрати такий індикатор, щоб зміна його забарвлення проходило поблизу точки еквівалентності.

З оборотних редокс-індикаторів часто застосовують, наприклад, дифеніламін.

Дифеніламін  як індикатор застосовують у вигляді розчину в концентрованій сірчаній кислоті.

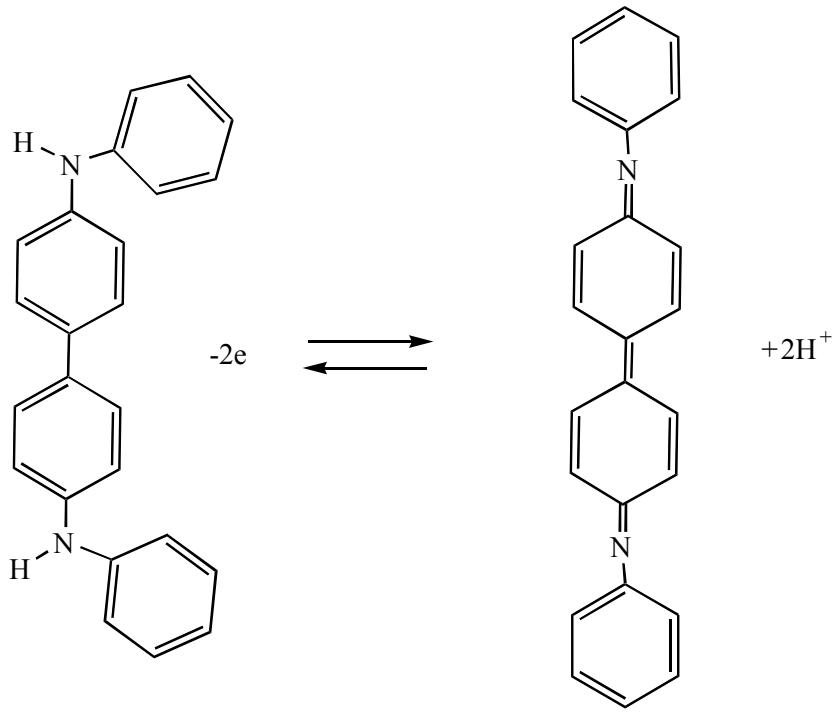
Під впливом концентрованої сірчаної кислоти відбувається необоротне окислення дифеніламіну (віддача $2e^-$ двома молекулами дифеніламіну) з утворенням безбарвного дифенілбензидину :



дифеніламін дифенілбензидин

безбарвні

Потім дифенілбензидин оборотно окисляється з утворенням продуктів фіолетово-синього кольору - дихінондиаміну.



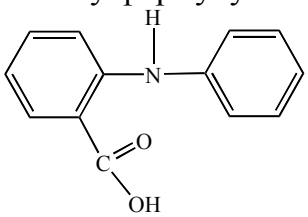
відновлена форма (дифенілбензидин), *безбарвний*

окислена форма (дихінондиамін), *фіолетово-синій колір*

Реакція оборотна в сильно кислому середовищі. Нормальний окисно-відновний потенціал системи дифенілбензидин - дихінондиамін дорівнює +0,77В, тобто при цій величині потенціалу системи концентрації окисленої і відновленої форм індикатора однакові. Дифеніламін застосовують як індикатор при титруванні заліза (II) розчином дихромату калію, а також у ряді інших випадків. Для визначення треба брати дуже невелику кількість індикатора, тому що дифенілбензидин утворює з дихінондиаміном важко розчинну молекулярну сполуку

зеленого кольору. Ця особливість ускладнює перехід індикатора з відновленої форми в окислену форму.

Іноді кращі результати дає застосування похідної сполуки дифеніламіну: *фенілантранілової кислоти,* що має таку формулу:



Нормальний окисно-відновний потенціал фенілантранілової кислоти дорівнює +1,08В. Механізм перетворень фенілантранілової кислоти аналогічний описаному вище для дифеніламіну. У відновленій формі індикатор безбарвний, а в окисленій формі індикатор має червоно-фіолетовий колір. Застосовують у вигляді 0,005М розчину натрієвої солі фенілантранілової кислоти у воді.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ

Загальна характеристика.

Перманганатометрія - метод титриметричного аналізу, в якому робочим розчином є розчин перманганату калію. Титрування розчином перманганату застосовують для визначення багатьох відновників: заліза (II), олова (II), ванадію (IV), урану (IV), марганцю (II) та ін. Деякі речовини органічного походження також здатні окислятися розчином перманганату калію. До них відносяться, наприклад, спирти, оксикислоти, альдегіди, ненасичені кислоти та ін. У залежності від умов перманганат калію відновлюється до марганцю (II) або марганцю (IV). У кислому середовищі реакція протікає за таким рівнянням:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

При невеликій концентрації водневих іонів у слабокислих розчинах або лужних розчинах перманганат калію відновлюється до нерозчинного оксиду марганцю (IV):

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e} = MnO_2 + 2H_2O.$$

Осад оксиду марганцю (IV) ускладнює спостереження точки еквівалентності. Тому частіше усього титрування відновників ведуть у кислому середовищі (перше рівняння). Титрування в слабокислому або лужному розчині застосовують тільки для визначення марганцю (II) і в деяких інших спеціальних випадках, які тут не розглядаються.

Перманганат калію є сильним окисником: його нормальний окисно-відновний потенціал при відновленні до марганцю (II) дорівнює +1,52В. Це дає можливість визначати за допомогою титрування перманганатом калію не тільки сильні відновники, наприклад, іони заліза (II), олова (II) або титану (III), а також слабкі відновники. Необхідно пам'ятати, що для створення кислого середовища при титруванні перманганатом калію не можна використовувати соляну кислоту, щоб уникнути побічної реакції - окислення HCl перманганатом із виділенням вільного хлору.

Перманганат калію не має властивостей вихідної речовини; препарат завжди має більшу або меншу кількість домішок оксиду марганцю (IV), від яких важко позбутися. Крім того, концентрація розчину перманганату калію змінюється при зберіганні під впливом світла, невеликих кількостей органічних речо-

вин, що потрапляють у розчин. З цих причин розчини перманганату калію точно відомої концентрації не можна приготувати безпосередньо з наважки, взятої на аналітичних терезах. Потрібну кількість препарату відважують на технічних терезах і готують розчин приблизної концентрації. Точну концентрацію розчину встановлюють за іншими вихідними речовинами.

Для кількісних визначень частіше всього використовують децинормальний розчин перманганату калію ($c(\frac{1}{5}KMnO_4)$ = 0,1моль/л). Більш розведені розчини, наприклад, сантинормальний розчин ($c(\frac{1}{5}KMnO_4)$ = 0,01моль/л) нестійкі, їх готують перед використанням із більш концентрованих розчинів.

При титруванні розчином перманганату калію звичайно не застосовують ніяких спеціальних індикаторів. Точку еквівалентності встановлюють за рожевим забарвленням, що виникає від невеликого надлишку доданого розчину $KMnO_4$. Помилку титрування, що виникає при такому способі титрування, легко визначити за допомогою холостої проби.

Приготування розчину перманганату калію.

Щоб приготувати 1л розчину $KMnO_4$, ($c(\frac{1}{5}KMnO_4)$ = 0,1моль/л), треба відважити на технічних терезах приблизно 3,2 г препарату. Наважку переносять у мірну колбу і заливають приблизно наполовину дистильованою водою, після чого старанно перемішують до повного розчинення кристалів $KMnO_4$. Ці кристали розчиняються досить повільно; кінець розчинення важко встановити тому, що розчин забарвлений в інтенсивний червоно-фіолетовий колір. Тому завжди треба перевіряти, чи не залишилися на дні колби кристалики перманганату калію.

Встановлювати точну молярну концентрацію еквівалента (нормальність) розчину перманганату калію по вихідній речовині доцільно через 10 - 12 днів після приготування. У перші дні концентрація розчину помітно змінюється внаслідок відновлення перманганату калію домішками органічних речовин, які потрапляють у дистильовану воду з повітря. Більш стійкі розчини можна приготувати, якщо для розчинення наважки застосувати свіжо перегнану дистильовану воду. Розчин перманганату треба захищати від світла, особливо від прямих сонячних променів, тому що під дією світла відбувається самодовільне розкладання $KMnO_4$ з виділенням осаду MnO_2. Ця речовина каталітично прискорює розкладання перманганату калію при дії світла. Тому приготовлений розчин треба зберігати в посуді з темного скла, закритим скляною пробкою. Корковою пробкою краще не користуватися. Дрібні шматочки коркової пробки можуть потрапляти в розчин і, як органічна речовина, реагувати з перманганатом калію.

Перед установленням нормальності розчину $KMnO_4$ осад MnO_2, що може утворитись при розкладанні перманганату калію, необхідно відокремити декантацією або фільтруванням через скляний фільтр у приміщенні, вільному від пилюки.

Вихідні речовини методу перманганатометрії

Щоб установити точну молярну концентрацію еквівалента (нормальність) розчину перманганату можна використовувати такі вихідні речовини:

- щавлева кислота $H_2C_2O_4$;
- оксалат натрію $Na_2C_2O_4$;

- сіль Мора $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;
- оксид миш'яку (III) As_2O_3

Частіше усього беруть щавлеву кислоту або оксалат натрію.

Щавлева кислота окисляється розчином перманганату за таким рівнянням:

$$\begin{array}{r|c} 5 & H_2C_2O_4 - 2e = 2CO_2 + 2H^+ \\ 2 & MnO_4^{2-} + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \\ \hline & 10 \end{array}$$

З рівняння видно, що при окисленні молекула $H_2C_2O_4$ віддає два електрони; отже, фактор еквівалентності щавлевої кислоти дорівнює $\frac{1}{2}$.

Щавлева кислота кристалізується з двома молекулами води; її формула $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Кристалізаційна вода з часом поступово вивітрюється, тому щавлевою кислотою, що зберігалася тривалий час, не можна безпосередньо користуватися для встановлення нормальності перманганату. Щавлеву кислоту треба спочатку перекристалізувати. Для цього беруть таку наважку щавлевої кислоти, яка потрібна для приготування гарячого насиченого розчину, розчиняють її в киплячій дистильованій воді і при фільтруванні гарячого розчину позбуваються від нерозчинних домішок. Гарячий фільтрат швидко охолоджують водою. Дрібні кристали щавлевої кислоти відокремлюють фільтруванням, віджимають між листками фільтрувального паперу і висушують на повітрі, розсипаючи тонким шаром і перемішуючи час від часу скляною паличкою. Коли окремі кристалики перестануть прилипати до палички (ознака достатнього висушування), препарат зсипають у склянку і щільно закривають пробкою. Наважку щавлевої кислоти масою 1,5600г відважують на аналітичних терезах, переносять наважку в мірну колбу на 250мл, розчиняють її в дистильованій воді і доводять водою до кільцевої позначки, після чого розчин у колбі старанно перемішують.

Оксалат натрію. Хімічна реакція, при взаємодії розчину оксалату натрію з розчином перманганату калію в кислому середовищі така ж, як і у випадку взаємодії $KMnO_4$ із щавлевою кислотою (див. нижче). Перевага оксалату натрію перед щавлевою кислотою в тому, що він кристалізується безводним, у сухому стані не змінюється і може довго зберігатися.

Встановлення молярної концентрації еквівалента (нормальності) розчину перманганату за оксалатом натрію або за щавлевою кислотою.

Реакція між перманганатом калію й оксалатом натрію відбувається за таким рівнянням:

$$\begin{array}{r|l} 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O; \\ 5 & C_2O_4^{2-} = 2\bar{e} + 2CO_2; \\ \hline & 2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O, \end{array}$$

або в молекулярному вигляді

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Рівняння реакції з щавлевою кислотою:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Приведені вище рівняння відображають сумарний процес. Насправді реакція значно складніша, вона має ряд проміжних стадій. Це видно з того, що при додаванні перших крапель розчину перманганату до підкисленого сірчаною кислотою розчину оксалату натрію або щавлевої кислоти реакція відбувається не відразу. Розчин тривалий час залишається забарвленим у рожевий колір. Нагрівання прискорює реакцію, але й у цьому випадку знебарвлення перших крапель перманганату калію наступає через досить довгий час. Наступні порції робочого розчину реагують швидше, і згодом швидкість реакції збільшується настільки, що навіть значні кількості розчину $KMnO_4$ відновлюються дуже швидко. Дослідження показали, що каталізатором у цій реакції є іони марганцю(II).

Визначення пероксиду водню

Загальна характеристика і принцип методу. Пероксид водню – це сполука, що має одночасно властивості як окисника, так і відновника. Він здатний окисляти сильні відновники. При цьому H_2O_2 відновлюється до води. Прикладом такої реакції може бути взаємодія між H_2O_2 і розчином сірчистої кислоти:

$$H_2O_2 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + H_2O.$$

Сильні окисники, навпаки, реагуючи з пероксидом водню, виділяють вільний кисень. Причина такої своєрідної поведінки цієї сполуки в тому, що кисень у H_2O_2 має проміжний ступінь окислення -1 і здатний не тільки приєднувати, але і віддавати електрони. У першому випадку відбувається відновлення кисню за такою схемою:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$$

Навпаки, віддаючи електрони, кисень з H_2O_2 окисляється і перетворюється в молекулярний кисень:

$$H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+$$

Методи кількісного визначення H_2O_2 можуть базуватися на його окисних або відновних властивостях. Метод перманганатометричного визначення H_2O_2 має значення для контролю якості препарату і визначення масової частки H_2O_2 у водних розчинах.

Розглянемо перманганатометричне визначення пероксиду водню, при якому H_2O_2 виявляє свої відновні властивості. Пероксид водню надходить у продаж у вигляді 30%-го розчину (його називають "пергідроль") або 3%-го водного розчину. Концентрація пероксиду водню у водних розчинах із часом зменшується внаслідок самодовільного розкладання цієї сполуки з виділенням вільного кисню:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Розкладання H_2O_2 за приведеною вище схемою сповільнюється у присутності деяких речовин (*стабілізаторів).* Таку стабілізуючу дію проявляє,

наприклад, фосфорна кислота, яку звичайно додають у невеликих кількостях до розчинів H_2O_2.

Взаємодія між пероксидом водню і перманганатом калію відбувається за таким рівнянням:

$$\begin{array}{l|l} 5 & H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+ \\ 2 & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \\ & \qquad\qquad\qquad\quad 10 \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 = 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

або в молекулярному вигляді:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O.$$

З рівняння видно, що кожна молекула пероксиду водню віддає при окисленні два електрони. Отже, фактор еквівалентності для H_2O_2 дорівнює $\frac{1}{2}$.

При проведенні титрування до розчину, що містить H_2O_2, додають для створення кислого середовища розведену сірчану кислоту і титрують робочим розчином перманганату калію до блідо-рожевого забарвлення.

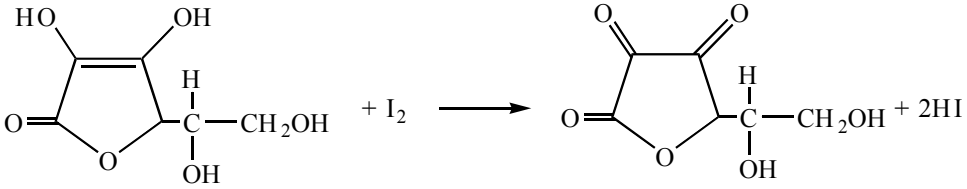
ЙОДОМЕТРІЯ

Загальна характеристика методу

Йодометрія – метод титриметричного аналізу, який використовує окисно-відновні реакції відновників з молекулярним йодом, крім того можна використовувати взаємодію окисників з розчином йодиду калію. Основна реакція методу:

$$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$$

Ця реакція оборотна. У залежності від умов вона може проходити в прямому та у зворотному напрямках. Йод є окисником середньої сили: нормальний окисно-відновний потенціал дорівнює +0,54В. Тому сильні відновники легко окисляються вільним йодом. Прикладом може бути окислення йодом аскорбінової кислоти:



Аскорбінова кислота

Цю реакцію застосовують для йодометричного визначення аскорбінової кислоти.

Сильні окисники виділяють вільний йод із розчинів йодидів. Так відбувається взаємодія між йодидом калію і дихроматом калію або перманганатом калію, або солями заліза (III) тощо. Реакція між йодидом калію й іонами заліза (III):

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2,$$

застосовується для визначення заліза.

Отже, йодометрію можна використовувати для визначення як відновників, так і окисників. У першому випадку для титрування застосовують робочий розчин йоду. В другому випадку застосовують робочий розчин тіосульфату натрію, що реагує з йодом за таким рівнянням:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

З рівнянь видно, що реакції в системі $I_2/2I^-$ відбуваються без участі водневих іонів. Тому окисно-відновний потенціал системи $I_2/2I^-$ не залежить від концентрації водневих іонів у розчині Йодометричне титрування можна проводити у широкому інтервалі pH. Це дає можливість підбирати в кожному окремому випадку потрібні значення pH для визначення окисників чи відновників.

Йодометричний метод можна застосовувати для визначення більшого числа речовин, ніж в інших методах титриметричного аналізу. Ця особливість йодометричного методу обумовлює його широке застосування при аналізі різноманітних речовин. Існують добре розроблені і точні методи йодометричного визначення міді, олова, миш'яку, сурми, сірки, хрому, марганцю, заліза, церію, ванадію і багатьох інших елементів та сполук.

Другою важливою особливістю йодометрії є висока точність визначення точки еквівалентності, що пояснюється наявністю чутливого специфічного індикатора. Індикатором у методі йодометрії є розчин крохмалю, який утворює навіть з найменшими кількостями молекулярного йоду забарвлену в інтенсивно-синій колір адсорбційну сполуку.

Є два основних джерела помилок при йодометричних визначеннях:

- ❖ леткість йоду;
- ❖ окислення розчинів йодиду калію киснем повітря.

Йод і його розчини досить леткі, тому для зменшення помилки через леткість йоду, усі роботи треба, по можливості, виконувати в закритих склянках або колбах. Через леткість йоду і надто малу розчинність його у воді для титрування використовують розчини йоду в концентрованому розчині йодиду калію. При визначенні окисників у розчині створюють великий надлишок йодиду калію, щоб перевести йод, що виділяється при реакції, у розчинну комплексну сполуку $K[I_3]$ і зменшити леткість йоду.

Другою причиною помилок є окислення розчинів йодиду калію киснем повітря. Реакція проходить за таким рівнянням:

$$4I^- + 4H^+ + O_2 = 2I_2 + 2H_2O.$$

Швидкість цієї реакції залежить від різних факторів. У нейтральних розчинах реакція відбувається дуже повільно. Висока концентрація водневих іонів у кислих розчинах збільшує швидкість окислення. Тому не варто залишати на тривалий час на повітрі підкислені розчини йодиду калію. Швидкість окислення зростає також під впливом прямих сонячних променів. Деякі речовини каталітично прискорюють реакцію між KI й O_2. До них належать, наприклад, солі міді (II), оксиди азоту тощо.

Характеристика робочих розчинів та індикаторів

Йод (I_2) погано розчиняється у воді, але його розчинність значно зростає в присутності йодиду калію, що утворює з молекулами йоду розчинну комплексну сполуку $K[I_3]$:

$$KI + I_2 = K[I_3]$$

Доцільно брати 3 – 4-кратний надлишок йодиду калію. Такий надлишок потрібний для того, щоб збільшити розчинність йоду. Крім того, леткість йоду в розчинах із високою концентрацією йодиду калію значно менше, ніж леткість кристалічного йоду.

Препарат йоду, що звичайно буває в продажі, не відповідає вимогам, що пред'являються до вихідних речовин. Кристалічний йод містить вологу, домішки хлору, брому і деяких інших речовин. Такий йод непридатний для готування розчину точно відомої концентрації безпосередньо з наважки. Точну молярну концентрацію еквівалента (нормальність) розчину йоду встановлюють методом титрування. Звичайно для цього застосовують розчин тіосульфату натрію, точну концентрацію якого спочатку встановлюють за іншою вихідною речовиною, наприклад $K_2Cr_2O_7$.

Концентрація розчинів йоду, що зберігають при денному освітленні, поступово збільшується тому, що йодид калію, який знаходиться в розчині, окисляється киснем повітря з виділенням вільного йоду. Тому треба захищати титровані розчини йоду від світла, тримаючи їх у склянках із темного скла.

Тіосульфат натрію $Na_2S_2O_3$ (іноді тіосульфат натрію неправильно називають гіпосульфітом) кристалізується з п'ятьма молекулами води. При збереженні кристалізаційна вода поступово вивітрюється. Через якийсь час склад солі перестає відповідати її хімічній формулі $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Концентрація розчинів тіосульфату натрію не є стабільною, при зберіганні. Причинами такої зміни можуть бути:

- взаємодія з CO_2;
- взаємодія з O_2 із повітря;
- дія тіобактерій.

Розчинений у воді CO_2 взаємодіє $Na_2S_2O_3$:

$$Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O = NaHSO_3 + S + NaHCO_3.$$

Щоб запобігти цій реакції, тіосульфат натрію необхідно розчиняти у воді, із якої видалений (кип'ятінням) вуглекислий газ. Також можна додати в розчин тіосульфату натрію невелику кількість карбонату натрію. У цьому випадку оксид вуглецю (IV) CO_2 реагує головним чином із Na_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3,$$

Другою характерною особливістю розчинів тіосульфату натрію є здатність окислятися киснем повітря:

$$2Na_2S_2O_3 + O_2 = 2S + 2Na_2SO_4.$$

Розчини тіосульфату натрію змінюють концентрацію при дії мікроорганізмів – тіобактерій, які із повітря потрапляють у розчин. Тіобактерії витягають із тіосульфату натрію сірку. При цьому відбувається виділення сірки, помутніння розчину. Таким мутним розчином краще не користуватися для йодометричних визначень. Необхідно взяти свіжий розчин тіосульфату натрію.

Зазначені вище особливості роблять недоцільним готування точних розчинів тіосульфату безпосередньо з наважки. Розчин тіосульфату натрію звичайно готують приблизно відомої концентрації. Точну молярну концентрацію еквівалента (нормальність) розчину тіосульфату натрію встановлюють методом титрування розчину вихідної речовини. Найчастіше для цього використовують розчин дихромату калію $K_2Cr_2O_7$.

Препарат $K_2Cr_2O_7$ легко одержати у чистому стані перекристалізацією із водного розчину і висушуванням при температурі $150-180^oC$. Сіль не містить кристалізаційної води і не змінює свого складу при зберіганні. Водні розчини дихромату калію відрізняються великою стійкістю; їхня концентрація тривалий час залишається незмінною. При встановленні точної молярної концентрації еквівалента (нормальності) робочого розчину тіосульфату натрію за дихроматом калію протікають такі реакції:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O;$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

З цих рівнянь видно, що кількість йоду еквівалентна кількості взятого дихромату калію. А між кількістю виділеного йоду і кількістю витраченого на титрування тіосульфату натрію існують також еквівалентні співвідношення. Отже, за нормальністю й об'ємом узятого розчину дихромату калію й об'ємом витраченого на титрування розчину тіосульфату натрію можна обчислити точну концентрацію розчину тіосульфату натрію:

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)\cdot v(K_2Cr_2O_7)}{v(Na_2S_2O_3)}$$

Крохмаль утворює з розчином йоду адсорбційну сполуку інтенсивно-синього кольору. Чутливість реакції йоду з крохмалем залежить від багатьох факторів:

- присутності іонів йоду,
- способу приготування і зберігання розчину крохмалю,
- температури і тощо

Іони йоду сприяють утворенню синьої сполуки молекулярного йоду з крохмалем. Чутливість реакції зменшується при збільшенні температури. Отже, точність установлення точки еквівалентності при титруванні холодних розчинів значно більша, ніж при титруванні гарячих розчинів.

Чутливість залежить також від способу приготування індикатора. Правильно приготовлені розчини крохмалю повинні забарвлюватись в чисто синій колір від додавання однієї краплі 0,01н. розчину йоду. Неправильно приготовлені розчини індикатора або розчини, що зберігалися тривалий час, утворюють із йодом сполуки фіолетового кольору. Такі розчини крохмалю мало придатні, тому що чутливість реакції в цьому випадку значно зменшується.

При йодометричному визначенні окисників може виникнути значна помилка внаслідок окислення крохмалю йодом. Реакція проходить досить повільно, але при тривалій дії високої концентрації йоду на крохмаль значна частина йоду витрачається на цю побічну реакцію, і результати такого титрування будуть неправильними. Крім того, у кислому розчині крохмаль поступово гідролізує, що також може привести до певної помилки визначення. Тому на початку титрування йоду тіосульфатом натрію не додають індикатор. Розчин крохмалю

додають у кінцевій стадії титрування, коли розчин, що титрується, має блідо-жовтий колір. Таким чином зменшують час, протягом якого крохмаль і вільний йод знаходяться разом в одному розчині.

Приготування розчину крохмалю. Як індикатор беруть 0,2%-ний розчин крохмалю. Нагрівають у колбі до кипіння 500мл дистильованої води, потім збовтують у пробірці або в маленькому стаканчику 1г розчинного крохмалю з 10мл холодної води і виливають утворену суспензію в киплячу воду. Кип'ятіння продовжують ще 1 – 2хв. Розчин крохмалю охолоджують і закривають колбу ватним тампоном. Правильно приготовлений розчин крохмалю має бути прозорим і не містити окремих грудочок твердого крохмалю. З часом розчин крохмалю коагулює і при цьому каламутніє. Такий старий розчин крохмалю непридатний для йодометричних визначень. Розчин крохмалю треба захищати від проникнення мікроорганізмів, що псують індикатор. Можна стерилізувати його, додавши невелику кількість (5 - 10мг) йодиду ртуті(II) чи хлориду цинку. Такі стерилізовані розчини зберігаються тривалий час. Для кожного титрування витрачають 2 – 3мл розчину індикатора.

Йодометричне титрування широко застосовується в хімічному аналізі. З неорганічних речовин цим методом аналізують I_2, $KMnO_4$, Na_3AsO_4, Hg_2Cl_2, $CuSO_4$ і багато органічних лікарських препаратів: формалін, акрихін, антипірин, анальгін, коразол, аскорбінову кислоту, пеніцилін тощо. Застосовують декілька варіантів методу:

- пряме титрування;
- зворотне титрування;
- замісне титрування.

Пряме титрування розчином йоду застосовують при аналізі відновників, які легко відновлюються і досить швидко реагують з I_2, наприклад, аскорбінова кислота, анальгін, $Na_2S_2O_3$.

Зворотне титрування використовують при аналізі Hg_2Cl_2, формальдегіду, антипірину та деяких інших речовин.

Замісним титруванням визначають такі окисники, як $KMnO_4$, Na_3AsO_4, $CuSO_4$. Наприклад, $KMnO_4$ аналізують, розчиняючи його точну наважку у воді в мірній колбі. До аліквотної частини отриманого розчину додають 20%-ний розчин KI і після десятихвилинного стояння суміші йод , що виділився, титрують робочим розчином $Na_2S_2O_3$:

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 5I_2 + 8H_2O$$

Йодометричне титрування також використовується в аналізі органічних сполук для визначення кількісного вмісту функціональних груп (алкоксильні групи R—O—R, які присутні у складних ефірах R-CO-OR; карбонові кислоти RCOOH; гідразини R–NH – NH_2.

БРОМАТОМЕТРИЧНЕ І БРОМОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ (БРОМАТОМЕТРІЯ, БРОМОМЕТРІЯ)

При **броматометричному** титруванні відбувається відновлення бромат-іонів у кислому середовищі до бромід іонів:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O$$

Окисно-відновний потенціал системи $E^0_{BrO_3^-/Br^-} = +1{,}44В$. Титрантом методу служить робочий розчин $KBrO_3$. Бромат калію в кислому середовищі є одним із сильних окисників і здатний взаємодіяти з речовинами, окисний потенціал яких менший принаймні на 0,4В, ніж 1,44В. У реакції відновлення іонів BrO_3^-до Br^- бромат-іон приймає 6 електронів, тому фактор еквівалентності для $KBrO_3$ дорівнює $\frac{1}{6}$. Титр розчину $KBrO_3$ установлюють йодометричним методом, додавши надлишок KI і HC1 При цьому $KBrO_3$ взаємодіє з KI, виділяючи еквівалентну кількість I_2:

$$KBrO_3 + 6KI + 6HC1 \rightarrow KBr + 3I_2 + 6KC1 + 3H_2O$$

Йод, що виділився, титрують робочим розчином $Na_2S_2O_3$ у присутності крохмалю до знебарвлення розчину. При **броматометричному** титруванні у розчин аналіту додають KBr і застосовують індикатори: метиловий жовтогарячий, метиловій червоний. ЦІ індикатори знебарвлюються після точки еквівалентності бромом, який утворюється при взаємодії надлишку титранта $KBrO_3$ із KBr.

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HC1 \rightarrow 3Br_2 + 6KC1 + 3H_2O$$

Броматометричне титрування застосовують для аналізу речовин і лікарських препаратів, що містять миш'як:

- миш'яковистий ангідрид (оксид арсену(III)),
- новарсенол,
- міарсенол,
- осарсол.

Наприклад, наважку As_2O_3 розчиняють у 2 – 3 мл 10%-ного розчину NaOH, додають воду, концентровану сірчану кислоту і KBr. Розчин нагрівають до кипіння і титрують робочим розчином $KBrO_3$. При цьому As_2O_3 окисляється до As_2O_5

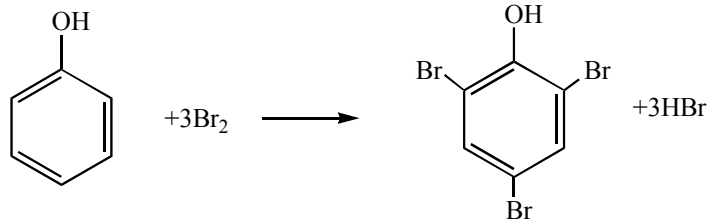
$$3As_2O_3 + 2KBrO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 3As_2O_5 + K_2SO_4 + 2HBr$$

Індикатор – метиловий червоний. Титрування ведуть до знебарвлення розчину.

У **бромометричному** титруванні титрантом має бути розчин брому Br_2. Але через те, що розчин брому нестійкий і токсичний, то звичайно використовують бром, який утворюється при взаємодії $KBrO_3$ з надлишком KBr у кислому середовищі:

$$KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

У розчин визначуваної речовини вводять кислоту, наприклад H_2SO_4, і KBr, а в якості робочого розчину ведуть титрування розчином $KBrO_3$, для якого відома точна концентрація. Молекулярний бром, який при цьому утворюється, відразу ж реагує з визначуваною речовиною, наприклад, з фенолом:



$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \quad E^0_{Br_2/Br^-} = +1{,}087B$$

При цьому відбувається бромування багатьох органічних сполук, особливо групи фенолів: фенолу, резорцину, тимолу, саліцилової кислоти тощо.

При бромометричному титруванні наважку речовини розчиняють у воді, додають розчин KBr і HC1. Отриману суміш титрують 0,1 н. $KBrO_3$ у присутності метилового жовтогарячого.

Застосовують у бромометрії також замісне титрування. Цим способом за Державною Фармакопеєю аналізують резорцин і фенол, додаючи до розчину визначуваної речовини певний об'єм розчину $KBrO_3$, а також значний надлишок KBr і HC1. Суміш залишають на 10 хвил. За цей час відбувається реакція бромування речовини вільним бромом, що виділився при реакції $KBrO_3$ з KBr. Надлишок брому, що не прореагував, визначають, додаючи до суміші розчин KI. Бром кількісно витісняє йод із KI. Йод, що виділився, титрують розчином $Na_2S_2O_3$.

НІТРИТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Нітрити мають властивості окисника і використовуються для кількісного визначення відновників Sn^{2+}, Fe^{2+}, As_2O_3 тощо. При цьому нітрити відновлюються до оксиду азоту. ($E^0_{NO_2^-/NO} = +1{,}20B$)

$$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\ (г) + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Крім того, $NaNO_2$ вступає (у кислому середовищі) у реакцію з органічними ароматними амінами, утворюючи діазосполуки:

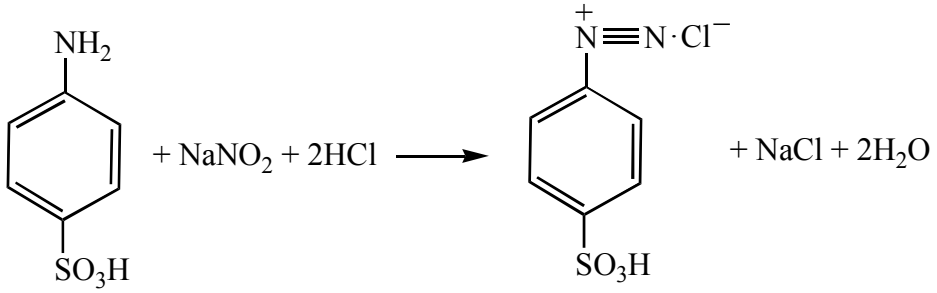
$$R\text{-}NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow [R\text{-}N^+\equiv N]Cl^- + 2H_2O + NaCl$$

Реакція діазотування органічних сполук проходить кількісно і широко використовується в аналізі органічних сполук і лікарських препаратів, що мають аміногрупу: стрептоциду, сульфацилу, норсульфазолу тощо. У кислому середовищі $NaNO_2$ також здатний кількісно вступати в реакцію нітрозування вторинних амінів, утворюючи нітрозосполуки:

$$R_2NH + HNO_2 \rightarrow R_2\text{–}N\text{–}N{=}O + H_2O$$

Нітрозоаміни потім можуть бути відновлені воднем до амінів або гідразинів, відігнані і потім відтитровані кислотою або KIO_3.

Титрантами в методі нітритометрії є 0,5 і 0,1 М розчини $NaNO_2$. Титр розчину $NaNO_2$ установлюють за вихідною речовиною: хімічно чистою сульфаніловою кислотою, висушеною попередньо до постійної маси. При цьому відбувається така реакція:



Наважку сульфанілової кислоти розчиняють у воді в присутності $NaHCO_3$ (утворюється водорозчинна сіль сульфанілової кислоти), додають HC1, KBr і титрують робочим розчином $NaNO_2$. Швидкість титрування повинна бути уповільненою: спочатку 2мл за 1 хвилину, наприкінці титрування – 0,05мл за 1

хвилину. Для прискорення взаємодії визначуваної речовини з $NaNO_2$ до реакційної суміші додають KBr. Для визначення точної концентрації робочого розчину $NaNO_2$ можна також використати титрований розчин $KMnO_4$:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + 3H_2O + K_2SO_4$$

У нітритометрії застосовують зовнішні та внутрішні індикатори. В якості *зовнішнього індикатора* використовують йодкрохмальний папір, який наготовлюють із фільтрувального паперу, просоченого розчином KI і розчином крохмалю. Йодкрохмальний папір – зовнішній індикатор, у розчин, що титрується, його занурювати не можна. Після точки еквівалентності в розчині з'являється надлишок $NaNO_2$, який у кислому середовищі взаємодіє з KI, що міститься в йодкрохмальному папері, із виділенням I_2:

$$2NaNO_2+2KI+4HCl \rightarrow 2NaCl+2KCl+I_2+2NO + 2H_2O$$

Йод, що виділився, забарвлює йодкрохмальний папір у синій колір. Наприкінці титрування після додавання кожної порції робочого розчину $NaNO_2$ наносять на йодкрохмальний папір за допомогою скляної палички краплю розчину, який титрують. У точці еквівалентності папір синіє. Паралельно проводять контрольний дослід.

У якості *внутрішніх індикаторів* у методі нітритометрії можуть бути використані редокс-індикатори – тропеолін 00, або суміш тропеоліну 00 з метиленовим синім. При застосуванні тропеоліну 00 забарвлення розчину змінюється від червоного до жовтого, а при застосуванні суміші тропеоліну 00 з метиленовим синім забарвлення розчину змінюється від малинового до синього.

Кінець титрування при використанні нітритометрії можна визначати також потенціометричним методом за допомогою pH-метра або іономера.

ЦЕРИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Цериметрія включена в Державну Фармакопею і застосовується для кількісного визначення As^{3+}, Fe^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^-, органічних кислот, фенолів, амінів, амінокислот, вуглеводів. У цериметричному титруванні використовуються окисні властивості іонів церію(IV) $Ce(SO_4)_2$

$$Ce^{4+}+e \rightleftarrows Ce^{3+}$$

Аналіз периметричним методом проводять у кислому середовищі. У залежності від типу кислоти змінюється стандартний потенціал окисно-відновної пари Ce^{4+}/Ce^{3+} :

- в середовищі HC1 $E^0 = +1,28$ В;
- в середовищі H_2SO_4 $E^0 = +1,45$ В;
- в середовищі HNO_3 $E^0 = +1,60$ В.

Робочий розчин сульфату церію(IV), $c(Ce(SO_4)_2)$ = 0,1моль/л або $c(Ce(SO_4)_2)$ = 0,01моль/л готують, розчиняючи сульфат церію при легкому підігріванні у воді, що містить H_2SO_4 (25 мл/л). Титр $Ce(SO_4)_2$ установлюють йодометричним методом. Для цього до точно відміряного об'єму розчину $Ce(SO_4)_2$ додають розведену (20 %) сірчану кислоту, воду і 10%-ний розчин KI. Йод, що виділився, титрують тіосульфатом натрію. Титрант можна також готувати розчиненням у H_2SO_4 комплексної солі трисульфатоцерату(IV) амонію $(NH_4)_2[Ce(SO_4)_3]$.

Індикатори методу цериметрії – фероїн, о-фенантролін та ін. Використовують також індикаторні властивості титранта, що має жовтий колір (при титруванні безбарвних розчинів), і інструментальні методи. Наприклад, $FeSO_4$ визначають, розчиняючи точну наважку препарату в розведеній H_2SO_4. Титрують робочим розчином $Ce(SO_4)_2$ у присутності індикатора фероїну до переходу забарвлення розчину з червоного у синє.

МЕТОДИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МЕТОДІВ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ

Методи титриметрического аналізу, в яких застосовують реакції утворення осадів, наприклад AgCl, із визначуваними речовинами називаються методами осаджувального титрування

Основні вимоги до реакцій утворення осадів, які застосовують для осаджувального титрування:

- Реакція осадження (утворення осаду) повинна проходити з великою швидкістю.
- Осади повинні бути практично не розчинні (добуток розчинності для бінарного електроліту повинен бути менше, ніж $1 \cdot 10^{-10}$ моль^2 / л^2).
- Для реакції осадження повинні бути відомі способи визначення кінця титрування.

Для визначення точки еквівалентності (кінця титрування) використовують:

- **індикатори**, які показують появу в розчині невеликого надлишку титранта або практично повне видалення визначуваної речовини з розчину, що титрується;
- **вимірювання у процесі титрування фізико-хімічної властивості розчину**, що різко змінюється (електропровідності, окисно-відновних потенціалу, оптичної густини, розсіювання світла частками осаду тощо).

Найбільше застосування знайшли такі види осаджувального титрування:

- аргентометричне титрування, титрант – розчин $AgNO_3$;
- тіоціанатометричне (роданометричне) титрування, титрант – розчин роданіду амонію NH_4SCN;
- меркурометричне титрування, титрант – розчин $Hg_2(NO_3)_2$;
- сульфатометричне титрування, титрант – розчин $BaCl_2$ або розчин H_2SO_4.

Аргентометричне титрування застосовують для аналізу таких солей:

- хлоридів, ДР(AgCl) = $1{,}8 \cdot 10^{-10}$;
- бромідів, ДР(AgBr)= $4{,}9 \cdot 10^{-13}$;
- йодидів, ДР(AgI) = $1 \cdot 10^{-16}$;
- ціанідів, ДР(AgCN) =$7 \cdot 10^{-15}$;
- тіоціанатів (роданідів), ДР(AgSCN) = $1 \cdot 10^{-12}$

Методом тіоціанатометричного титрування визначають солі срібла.

Рідше застосовують меркурометричне титрування – осадження галогенідів у вигляді малорозчинних солей ртуті (I): Hg_2Cl_2 (ДР = $1{,}3 \cdot 10^{-18}$) і Hg_2I_2 (ДР = $4{,}5 \cdot 10^{-29}$) і сульфатометричне титрування – осадження солей барію або сульфатів у вигляді осаду $BaSO_4$ (ДР = $1{,}08 \cdot 10^{-10}$).

ІНДИКАТОРИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ

Для методу осаджувального титрування немає загальних індикаторів, які можна було б застосовувати при титруванні різних іонів. Індикатор вибирають у залежності від умов і порядку титрування. Індикаторами можуть бути речовини, які біля точки еквівалентності утворюють

- забарвлені нерозчинні сполуки (наприклад, Ag_2CrO_4 – цеглисто-червоний осад),
- розчинні забарвлені сполуки (наприклад, $[FeSCN]^{2+}$ – червоний розчин),
- адсорбційні забарвлені сполуки (наприклад, флюоресцеїн)
- забарвлені комплексні сполуки катіонів із металіндикаторами (наприклад, забарвлені у фіолетовий колір комплексні сполуки іонів барію з металіндикаторами нітхромазо).

Докладне застосування індикаторів викладено в кожному методі осаджувального титрування.

Помилки осаджувального титрування

При титруванні індикатор змінює забарвлення в більшості випадків після додавання надлишкової краплі робочого розчину. Це приводить до збільшення помилки кількісного визначення. Помилка зростає при зменшенні концентрації індикатора. Тому не рекомендується при титруванні використовувати малі кількості індикаторів. Необхідно точно дотримуватися розроблених методик проведення аналізів методами осаджувального титрування.

АРГЕНТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ
(АРГЕНТОМЕТРІЯ)

В аргентометрії робочим розчином служить розчин нітрату срібла $AgNO_3$. Використовують робочі розчини з молярною концентрацією нітрату срібла 0,1моль/л, 0,05моль/л, 0,02моль/л і 0,01моль/л. Титр розчину $AgNO_3$ установлюють за наважкою перекристалізованого і висушеного до постійної маси NaCl або КС1.

При визначенні Ag^+ використовують робочий розчин КС1 або NaCl, які готують за точною наважкою хлориду калію або хлориду натрію.

Застосовують два варіанти методу аргентометричного титрування:

- метод Мора (індикатор хромат калію),
- метод Фаянса (індикатор флюоресцеїн або еозин).

Метод Мора призначений для визначення хлоридів і бромідів. Індикатор (хромат калію) з нітратом срібла утворює цегляно-червоний осад хромату срібла Ag_2CrO_4

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$$

Індикатор застосовують у вигляді 5%-ного розчину. При титруванні хлоридів і бромідів утворюється білий осад AgCl або жовтувато-білий осад AgBr. У присутності галогенід-іонів осад Ag_2CrO_4 не утворюється, тому що його розчинність ($1\cdot10^{-4}$моль/л) більша, ніж розчинність AgCl ($1{,}25\cdot10^{-5}$моль/л) і AgBr ($7{,}94\cdot10^{-7}$моль/л). Отже з розчинів при титруванні, насамперед, випадають осади галогенідів срібла. Після практично повного осадження AgCl або AgBr у розчині з'являється надлишок $AgNO_3$, що взаємодіє з K_2CrO_4, і утворює цегляно-червоний Ag_2CrO_4. Осади галогенідів срібла забарвлюються при цьому в рожевий колір. Метод Мора можна використовувати тільки в нейтральному або слаб-

колужному середовищі (pH = 7 – 10). У кислому середовищі K_2CrO_4 перетворюється в $K_2Cr_2O_7$:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

А $K_2Cr_2O_7$ не має індикаторних властивостей внаслідок високої розчинності $Ag_2Cr_2O_7$. У сильно лужному середовищі нітрат срібла перетворюється в AgOH, що розкладається на Ag_2O і H_2O:

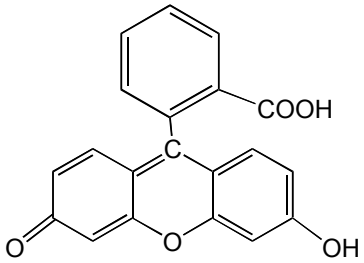
$$AgNO_3 + NaOH = NaNO_3 + AgOH\downarrow;$$

$$2AgOH = Ag_2O\downarrow + H_2O$$

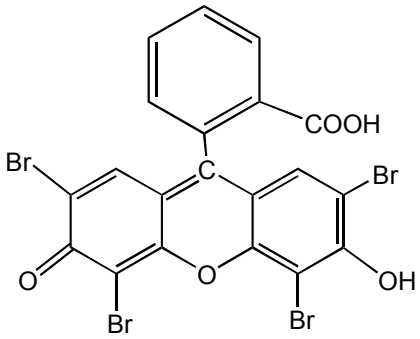
Визначенню хлоридів і бромідів за методом Мора заважають катіони Ba^{2+}, Bi^{3+} тощо, які утворюють осади з K_2CrO_4, а також заважає NH_3, який дає комплексні сполуки із солями срібла. Визначати методом Мора йодиди і тіоціанати не можна, тому що осади AgI і AgSCN здатні адсорбувати індикатор – хромат калію K_2CrO_4 із розчину. Тому рожеве забарвлення з'являється до точки еквівалентності, що приводить до помилкових результатів.

При виконанні аналізу за методом Мора до аналізованого розчину додають як індикатор 0,5мл 5%-ного розчину K_2CrO_4 і титрують робочим розчином $AgNO_3$. Індикатор забарвлює розчин, що титрується, у жовтий колір. При досягненні точки еквівалентності розчин над осадом і осад набувають рожевого кольору. Методом Мора аналізують такі лікарські препарати: КС1, KBr, NaCl, NaBr тощо.

У **методі Фаянса** застосовують адсорбційні індикатори флюоресцеїн або еозин (тетрабромфлюоресцеїн). Методом Фаянса визначають частіше усього йодиди: KI, NaI тощо, які неможливо проаналізувати методом Мора, а також хлориди і броміди.



флюоресцеїн



еозин (тетрабромфлюоресцеїн)

Флюоресцеїн – жовтувато-червоний порошок, розчинний в органічних розчинниках і у водному розчині NaOH. Застосовують флюоресцеїн у вигляді 0,1 – 0,2%-ного розчину в спирті при титруванні хлоридів розчинами $AgNO_3$. На початку титрування розчин має жовто-зелене забарвлення, у точці еквівалентності осад AgCl набуває яскраво-рожевого кольору внаслідок адсорбції молекул флюоресцеїну.

Еозин застосовують у вигляді еозинату натрію – червоного кристалічного порошку, розчинного у воді. Для визначення точки еквівалентності при титруванні бромідів і йодидів розчином $AgNO_3$ застосовують 0,5%-ний водний розчин індикатора. У точці еквівалентності забарвлення осаду з жовтого стає рожевим.

Флюоресцеїн та еозин являють собою кислоти. Позначимо умовно формулу флюоресцеїну чи еозину так: HInd. При дисоціації молекули розпадаються на іони H^+ і Ind^-:

$$HInd \leftrightarrows H^+ + Ind^-.$$

При титруванні, наприклад, бромідів розчином $AgNO_3$ утворюється осад AgBr, який адсорбує з розчину близькі за властивостями іони (відповідно до правила Панета – Фаянса). До точки еквівалентності частинки осаду AgBr адсорбують із розчину іони Br^-, що знаходяться в розчині, і набувають негативного заряду. Іон Ind^-, маючи також негативний заряд, відштовхуються від частинок осаду AgBr, що мають негативний заряд. При досягненні точки еквівалентності практично всі іони Br^- переходять в осад AgBr, а при додаванні надлишкової краплі робочого розчину $AgNO_3$ у розчині з'являються іони Ag^+. Частинки осаду AgBr за правилом Панета – Фаянса адсорбують іони Ag^+ і набувають позитивного заряду. Позитивно заряджені частинки осаду AgBr притягують негативно заряджені аніони індикатора Ind^- і забарвлюються у рожевий колір.

Еозин не можна застосовувати в якості адсорбційного індикатора при титруванні хлоридів тому, що аніони еозину адсорбуються на частинках осаду AgCl разом з іонами Cl^-, і з початку титрування осад відразу набуває рожевого кольору. Еозин використовують у якості адсорбційного індикатора при титруванні тільки бромідів, йодидів і тіоціанатів, де таке явище не відбувається. Титрування по методу Фаянса проводять у нейтральному або слабокислому середовищі. У лужному середовищі вести аналіз не можна внаслідок утворення Ag_2O.

При виконанні титрування по методу Фаянса до аналізованого розчину (KI, NaI, KBr і т.п.) додають 1 - 2мл розведеної оцтової кислоти, 5 крапель 0,1%-ного розчину еозинату натрію і титрують робочим розчином $AgNO_3$ до рожевого забарвлення осаду.

МЕТОД ФОЛЬГАРДА
(ТІОЦІАНАТОМЕТРІЯ)

У методі Фольгарда (тіоціанатометрії) у якості робочого розчину використовують розчин NH_4SCN. Титр розчину NH_4SCN установлюють за стандартним розчином $AgNO_3$. При титруванні проходить реакція:

$$AgNO_3 + NH_4SCN = AgSCN\downarrow + NH_4NO_3$$

Індикатором у методі Фольгарда служить насичений розчин залізоамонійного галуну $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ або іншої солі заліза (III), наприклад, $Fe(NO_3)_3$. Для запобігання гідролізу розчин солі заліза(III) підкислюють азотною кислотою. При титруванні $AgNO_3$ розчином NH_4SCN у присутності індикатора спочатку з'являється білий осад AgSCN. Після точки еквівалентності тільки з'явиться надлишок NH_4SCN, розчин забарвлюється в червоний колір внаслідок утворення комплексних іонів $[Fe(SCN)]^{2+}$:

$$Fe^{3+} + SCN^- = [Fe(SCN)]^{2+}$$

Червоний колір $[Fe(SCN)]^{2+}$ помітний навіть при концентрації $6{,}4 \cdot 10^{-6}$моль/л.

Титрування в методі Фольгарда на відміну від аргентометричного титрування можна проводити в кислому середовищі (стійкість забарвленого комплексу $[Fe(SCN)]^{2+}$). Титруванню не заважає присутність іонів Ba^{2+} Bi^{3+}, Pb^{2+} та ін., які не реагують з іонами SCN^-. В аналітичній практика цим методом проводять кількісне визначення іонів Ag^+. Крім того, методом Фольгарда також визначають галогеніди і тіоціанат. У цьому випадку використовують зворотне титрування:

наважку речовини (наприклад, NaCl) розчиняють у воді (~20 мл); додають точний об’єм (40 – 50мл) розчину $AgNO_3$ з точно відомою молярною концентра-

цією і 2мл розчину індикатора (насичений розчин залізоамонійного галуну). При цьому відбувається реакція між NaCl і $AgNO_3$:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3.$$

Частина $AgNO_3$ витрачається на цю реакцію, а решта залишається в надлишку, який титрують робочим розчином NH_4SCN

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN\downarrow$$

до появи червоного забарвлення:

$$Fe^{3+} + SCN^- = [Fe(SCN)]^{2+}$$

Порядок додавання розчинів $AgNO_3$ і насиченого розчину залізоамонійного галуну необхідно чітко виконувати при визначенні йодидів: індикатор додають після додавання розчину $AgNO_3$ і повного осадження іонів I^-. Присутність у розчині іонів I^- може перешкоджати точному визначенню кінця титрування через виділення молекулярного йоду I_2, який утворюється при взаємодії Fe^{3+} з іонами I^-:

$$2Fe^{3+} + 6I^- = 2Fe^{2+} + 3I_2.$$

У фармацевтичній практиці метод Фольгарда застосовують для кількісного визначення $AgNO_3$. Точну наважку препарату розчиняють у воді (~20 мл), додають невелику кількість розведеної азотної кислоти, 2 мл насиченого розчину залізоамонійного галуну і титрують робочим розчином NH_4SCN до появи червоного забарвлення.

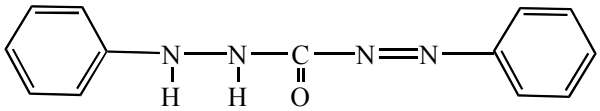
МЕРКУРОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ
(МЕРКУРОМЕТРІЯ)

Меркурометричний метод заснований на титруванні розчинів хлоридів і йодидів робочим розчином нітрату ртуті(I) $Hg_2(NO_3)_2$:

$$2Cl^- + Hg_2^{2+} = Hg_2Cl_2\downarrow;\ ДР(Hg_2Cl_2) = 1{,}3\cdot10^{-14}$$

Меркурометрія економічно вигідніша в порівнянні з аргентометрією, а також має більшу чутливість.

Індикатори методу – розчин роданіду (тіоціанату) заліза (III) або розчин дифенілкарбазону.



Дифенілкарбазон

Тіоціанат заліза (III) одержують безпосередньо в розчині галогеніду, що титрується, додаючи до нього 1мл 0,05 н. NH_4SCN і 2 мл концентрованого розчину $Fe(NO_3)_3$. З'являється червоне забарвлення внаслідок утворення комплексного іона $[Fe(SCN)]^{2+}$. Червоне забарвлення розчину не зникає під час титрування, поки в ньому знаходиться надлишок іонів галогеніду. При повному їхньому зв'язуванні після точки еквівалентності в розчині з'являється надлишок титранта $Hg_2(NO_3)_2$. Розчин знебарвлюється внаслідок осадження іонів SCN^- іонами Hg_2^{2+} у вигляді більш міцної сполуки:

$$Hg_2^{2+} + 2[Fe(SCN)]^{2+} = 2Fe^{3+} + Hg_2(SCN)_2\downarrow$$

При титруванні проводять контрольний дослід і віднімають від результатів титрування об'єм титранта, витраченого на взаємодію з індикатором. Індика-

тор дифенілкарбазон (2 – 3 краплі 1 – 2%-ного спиртового розчину) додають до розчину галогеніду, що титрується, перед закінченням титрування. У точці еквівалентності з'являється осад інтенсивно-синього кольору.

Дифенілкарбазон вважають адсорбційним індикатором. Дифенілкарбазон дозволяє провести визначення галогенідів, а також солей ртуті (I) у сильнокислому середовищі, а також у мутних і забарвлених розчинах.

У якості робочого розчину в методі застосовують розчин $Hg_2(NO_3)_2$ із молярною концентрацією еквівалента 0,1моль/л, який готують із нітрату ртуті (I), розчиняючи його в розчині HNO_3 із молярною концентрацією HNO_3 0,2моль/л. У нітраті ртуті (I) може знаходитися домішка нітрату ртуті (II). Для відновлення Hg^{2+} додають трохи металічної ртуті, збовтують і залишають на добу. При цьому йде реакція між іонами Hg^{2+} і металічною ртуттю:

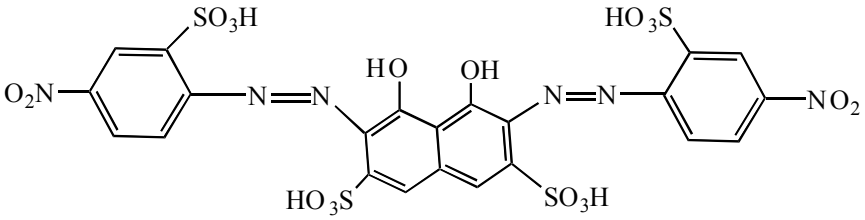
$$Hg^{2+} + Hg = Hg_2^{2+}.$$

Титр приготовленого розчину $Hg_2(NO_3)_2$ установлюють за розчином хімічно чистого хлориду натрію. При застосуванні меркурометричного титрування необхідно дотримувати обережності, тому що ***солі ртуті отруйні***.

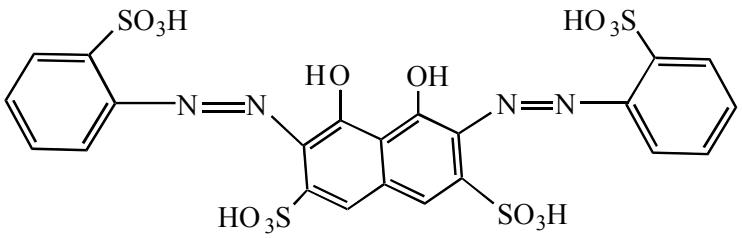
СУЛЬФАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ
(СУЛЬФАТОМЕТРІЯ)

Сульфатометрію застосовують для аналізу солей барію, титруючи їх розчином H_2SO_4. При цьому утворюється осад $BaSO_4$ (ДР = $1{,}08\cdot 10^{-10}$). Можливий і зворотний варіант: визначення сульфатів титруванням розчином солі барію. Робочими розчинами методу є розчини H_2SO_4, $Ba(NO_3)_3$ або $BaCl_2$. Титр розчину H_2SO_4 установлюють за стандартними розчинами Na_2CO_3 або $Na_2B_4O_7$ методами, прийнятими в кислотно-основному титруванні. Титр розчину солі барію встановлюють за розчином H_2SO_4 відомої молярної концентрації еквівалента.

У методі сульфатометричного титрування застосовують металохромні індикатори нітхромазо, ортаніловий С (сульфоназо III) та інші індикатори для визначення іонів барію:



Нітхромазо



Ортаніловий С (сульфоназо III)

Обидва індикатори у вільному стані мають рожевий колір і утворюють з іонами Ba^{2+} комплексні сполуки фіолетового кольору. Якщо розчином солі барію титрують сульфати, то в точці еквівалентності забарвлення розчину змінюється з рожевого на фіолетове. При зворотному титруванні – із фіолетового в рожеве. Титрування ведуть у кислому середовищі, при pH 4 – 5. Для зменшення розчинності сульфату барію в розчин, що титрується, додають етанол до одержання $\omega(C_2H_5OH) = 50\%$.

Сульфатометричне титрування дозволяє замінити трудомістку гравіметрію при визначенні сульфатів і солей барію на простий і швидкий титриметричний метод.

****

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А.Золотова. В 2-х т. Том 2. – М.: Высшая школа, 2002. – 496с.
2. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – 559 с.
3. Пономарёв В.Д. Аналитическая химия. т. 2. Количественный анализ. –М.: Высшая школа, 1982. – 207 с.
4. Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П’ятницький І.В. Аналітична хімія. – К.: Вища школа, 1982. – 544 с.
5. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Книга 2. –М.: Химия, 1990. – 846 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. –М.: Химия, 1971. – 480 с.
7. О.М. Гайдукевич, В.В. Болотов, Ю.В. Сич та ін. Аналітична хімія. Вид-во "Основа" НФАУ 2000. – 432с.
8. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 2001. – 464с
9. Практикум по аналитической химии (под редакцией В.Д. Пономарёва, Л.И. Ивановой). –М.: Высшая школа, 1983. 288 с.
10. Державна Фармакопея України/Державне підприємство"Науково-експертний фармакопейний центр". – 1-е вид. – Харків: РІРЕГ, 2001. – 556с

Зміст

ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ 1
ОСНОВНІ УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ 3
ОСНОВИ ГРАВІМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ 3
Методи відгонки 4
Методи виділення 4
Методи осадження 4
ПРИКЛАДИ ГРАВІМЕТРИЧНИХ ВИЗНАЧЕНЬ 5
ТЕХНІКА ГРАВІМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ 6
ЗАСТОСУВАННЯ ГРАВІМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ 10
ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ 12
Суть методу 12
Приготування робочих розчинів 13
Вихідні речовини. 14
УСТАНОВЛЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОБОЧИХ РОЗЧИНІВ 15
Стандарт-титри (фіксанали) 15
Мірний посуд 16
МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ 20
Інтервал переходу індикатора 20
Показник титрування індикатора. 22
Криві кислотно-основного титрування 22
Вибір індикаторів при титруванні кислотами та основами 27
ПОМИЛКИ ТИТРУВАННЯ 29
КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ У НЕВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ 32
ЗАСТОСУВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ 34
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ 38
ІНДИКАТОРИ У КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЇ 40
ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ 41
МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ (ОКСИДИМЕТРІЯ) 43
ІНДИКАТОРИ МЕТОДІВ ОКИСЛЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ 45
ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ 49
Загальна характеристика. 49
Приготування розчину перманганату калію. 50
Вихідні речовини методу перманганатометрії 50
Визначення пероксиду водню 52
Характеристика робочих розчинів та індикаторів 54
МЕТОДИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ 61
АРГЕНТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ(АРГЕНТОМЕТРІЯ) 62
МЕРКУРОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ 65
СУЛЬФАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ 66
СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 67