



Поглавје 9

Титриметриски методи за анализа

Титриметријата, како аналитичка метода, каде се мери волуменот на реагенсот што стехиометриски реагира со аналитот, се појавува во почетокот на осумнаесетиот век. За разлика од гравиметрија, титриметријата како аналитичка техника, на почетокот не е широко прифатена. На крајот на деветнаесеттиот век, многу познати хемичари – аналитичари сè уште ја ставале гравиметрија на прво место во однос на титриметрија и малку од тогашните стандардни текстови вклучуваат титрациони методи. Но веќе на почетокот на дваесеттиот век, титриметријата започнува да ја заменува гравиметријата, за набрзо да стане најчесто употребуваната аналитичка метода.

Интересно е тоа што таложната гравиметрија се развила без соодветна на теоријата за талочење. Односот помеѓу исталожената маса и масата на аналитот, наречен гравиметриски фактор, експериментално се определувал користејќи позната маса на аналит (како надворешен стандард). Гравиметрискиот фактор не можел да се пресмета со користење на таложната стехиометриска реакција, бидејќи хемиските формули и атомските маси тогаш сè уште не биле достапни! За разлика од гравиметријата, развојот и прифаќањето на титриметријата се темелел на разбирањето на стехиометриската, термодинамичката и хемиската рамнотежа. На почетокот од дваесетиот век, точноста и прецизноста на титриметриските методи станале споредливи со оние на гравиметриските методи, со што титриметријата станала докажана аналитичка техника.

титриметрија

Секоја метода во која волуменот се користи како сигнал.

титрант

Реагенс додаден во растворувачот што го содржи анализот и чиј волумен претставува сигнал.

еквивалентна точка

Точка при титрацијата, во која анализот и титрантот реагираат во стехиометриски еквивалентни количества.

завршна точка

Точката при титрација, кога се престанува со додавање на титрантот.

индикатор

Обоено соединение, чија промена на обојувањето ја означува завршната точка при титрација.

титрациска грешка

Определена грешка при титрацијата, што се должи на разликата меѓу завршната точка и еквивалентната точка.

9.A Преглед на титриметријата

Титриметриските методи се класифицираат во четири групи, врз основа на типот на реакцијата каде се применуваат. Тоа се киселинско-базните титрации, во кои киселинскиот или базниот **титрант** реагира со аналит кој е база или киселина; комплексометриски титрации каде се одвива метал-лиганд реакција на образување комплекс; редокс титрации, каде што титрантот е оксидационен или редукиционен реагенс; и таложни титрации, во кои анализот и титрантот реагираа, при што се добива талог. Покрај хемиските разлики, сите титрации имаат повеќе заеднички карактеристики, што се разгледуваат во ова поглавје.

9.A.1 Еквивалентна точка и завршна точка

За титрацијата да биде точна, мора да се додаде стехиометриски еквивалентно количество на титрантот во растворот што го содржи анализот. Оваа стехиометриска смеса се нарекува **еквивалентна точка**. За разлика од таложната гравиметрија, каде што таложниот реагенс се додава во вишок, определување на точниот волумен на титрантот, потребен за да се достигне еквивалентната точка, е од суштинско значење. Производот од волуменот во еквивалентната точка, V_{eq} и концентрацијата на титрантот, C_T , ги дава моловите од титрантот кои реагираат со анализот.

$$\text{Молови на титрант} = V_{eq} \times C_T$$

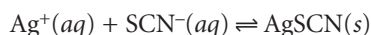
Ако е позната стехиометријата на титрациската реакција, може да се пресметаат моловите на анализот.

За жал, кај повеќето титрации, најчесто нема јасен сигнал при постигнување на еквивалентната точка. Всушност, се престанува со додавање на титрантот кога се добива **завршна точка**, по наш избор. Често оваа завршна точка е означена со промената на бојата на супстанца што е додадена во растворот што го содржи анализот. Овие супстанции се нарекуваат **индикатори**. Разликата помеѓу волуменот на завршната точка и оној на еквивалентната точка е т.н. определена грешка на методата, која најчесто се вика **титрациска грешка**. Ако волумените на завршната и еквивалентната точка се совпаѓаат, тогаш титрациската грешка е незначителна и може да се занемари. За добивање точни резултати со титрациска метода, пресуден е изборот на соодветна завршна точка.

9.A.2 Волуменот како сигнал*

Речиси сите хемиски реакции можат да послужат како титриметриски методи ако исполнуваат три услови. Првиот услов е сите реакции што го вклучуваат титрантот и анализот да се со познат стехиометриски однос. Ако не е така, тогаш моловите на титрантот потребни за добивање на завршната точка не можат да покажат колкаво количество на аналит се наоѓа во анализираниот примерок. Втор услов е титрациската реакција да се одвива брзо. Ако се додава титрант побрзо од одвивањето на реакцијата, тогаш завршната точка ќе ја надмине еквивалентната точка за значителна вредност. Конечно, мора да се достапни соодветни методи за определување на завршната точка со прифатлива мера на прецизност. Ова се важни ограничувања и затоа се применуваат неколку титрациони стратегии.

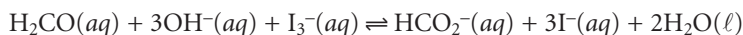
Едноставен пример на титрација е определување на Ag^+ со тиоцијанат, SCN^- како титрант.



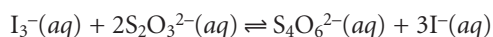
*Освен мерењето на волуменот на титрантот, може да се мери и неговата маса. Бидејќи густината на титрантот се изразува како маса врз волумен, масата на титрантот и волуменот на титрантот се пропорционални.

Овие реакции настануваат брзо и се со позната стехиометрија. Титрантот SCN^- се приготвува лесно користејќи KSCN . Во растворот што го содржи анализот се додава мало количество на Fe^{3+} , за да се забележи титрациската завршна точка. Црвено обоениот $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ комплекс ја означува завршната точка. Ова е еден пример за директна титрација бидејќи титрантот реагира со анализот.

Кога титрациската реакција е многу бавна, или нема погоден индикатор или не е можна директна титрациска реакција, тогаш се применуваат индиректни анализи. На пр. за определување на концентрацијата на формалдехид, H_2CO , во воден раствор. Реакција што се користи за оксидација на H_2CO со I_3^-

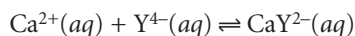


е погодна, но за директна титрација е многу бавна реакција. Затоа се додава познато количество на I_3^- во вишок и се остава реакцијата да заврши. Вишокот I_3^- потоа може да се титрира со тиосулфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

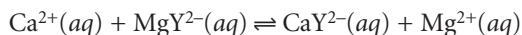


Овој тип на титрација се вика **повратна титрација**.

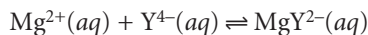
Калциумовите јони играат важна улога во повеќе важни водни еколошки системи. Директните определувања се темелат на реакција со лигандот -етилендиаминететраоцетна киселина (EDTA), означена како Y^{4-} .



Меѓутоа, често се случува да нема соодветен индикатор за оваа директна титрација. Но при реакција на Ca^{2+} со вишок од Mg^{2+} -EDTA комплекс

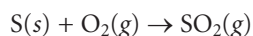


се добива еквивалентно количество од Mg^{2+} . Потоа ослободениот Mg^{2+} се титрира со EDTA

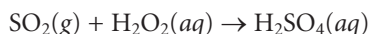


при што се добива погодна завршна точка. Преку титрираното количество на Mg^{2+} може индиректно да се пресмета количеството Ca^{2+} во примерокот. Бидејќи во овој случај се титрираат јони истиснати од анализот, овие титрации се наречени **титрации со истиснување**.

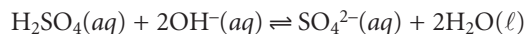
Кога не е можно да се изведе погодна реакција што го вклучува анализот, може да се генерираат друг вид хемиски видови, погодни за титрација. На пример, содржината на сулфур во јаглен може да се определи, применувајќи реакција на согорување при што сулфурот преминува во сулфур диоксид.



Издвоениот SO_2 се внесува во воден раствор на водород пероксид, H_2O_2 ,



и се добива сулфурна киселина која може да се титрира со NaOH ,



со која индиректно се определува сулфурот.

9A.3 Криви на титрација

За да се определи завршната точка, се следат некои својства на титрациската реакција, со точно позната вредност во еквивалентната точка. На пр., еквивалентната точка на титрација на HCl со NaOH се добива на $\text{pH} = 7$. Може да се најде завршната

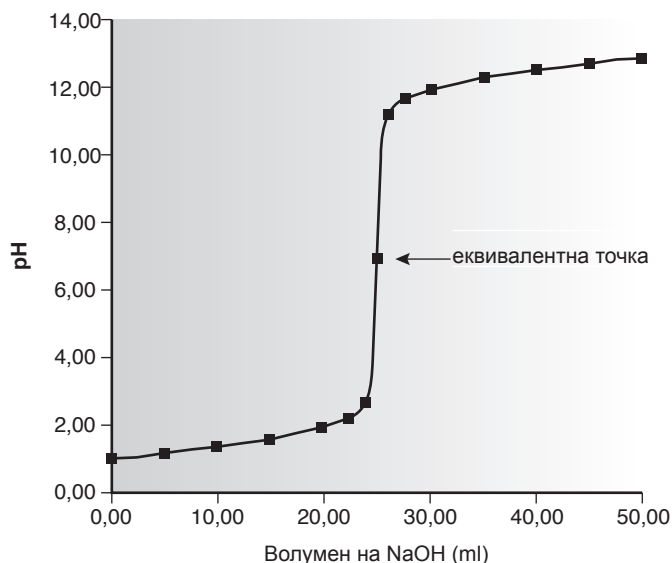
повратна титрација Титрација во која познат вишок реагенс се додава во раствор што го содржи аналит. По завршување на реакцијата со анализот, вишокот реагенс се определува со титрација.

Титрација со истиснување

Титрација во која анализот истиснува одредени видови на јони, најчесто од комплексите, а количеството на истиснатите јони се определува со титрација.

Слика 9.1

Киселинско–базна крива на титрација за 25,0 ml, 0,100 M HCl со 0,100 M NaOH.



точка следејќи го pH со стаклена електрода или со додавање на индикатор што ја менува бојата на pH = 7,0.

Да претпоставиме дека единствениот достапен индикатор ја менува бојата на pH = 6,8. Дали завршната точка е доволно блиску до еквивалентната точка, за да може титрациската грешка да се занемари? На ова прашање може да се одговори ако е познато како се менува pH во текот на титрацијата.

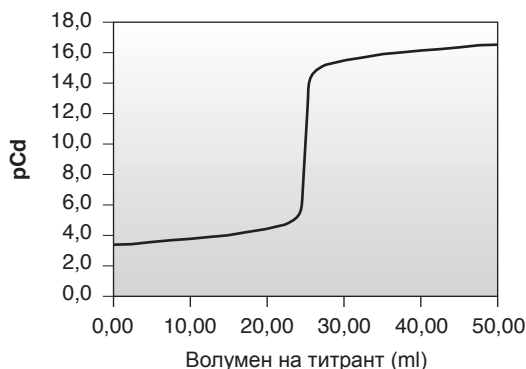
крива на титрација

График што го покажува текот на титрацијата како функција од волуменот на додадениот титрант.

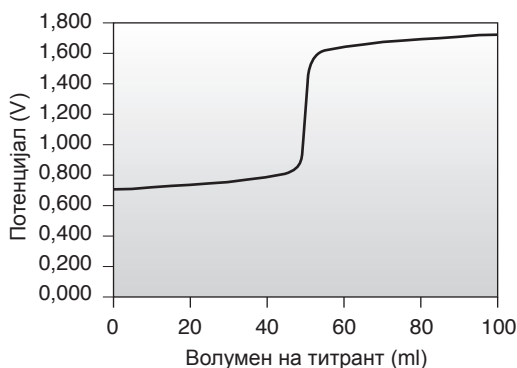
Кривата на титрација дава визуелна слика за некои својства, како што е промената на pH при додавање на титрант (слика 9.1). Можеме да ги мериме вредностите на оваа крива на титрација експериментално, вртнувајќи ја електродата во растворот што го содржи анализот, и следејќи го pH со додавање на титрант. Како што ќе биде покажано подоцна, може да се пресмета кривата, земајќи ја предвид реакцијата одговорна за промената на pH. Конструираниот крива може да се употреби за проценка на можната титрациска грешка. На пример, кривата на титрација на слика 9.1 покажува дека завршна точка на pH = 6,8 дава мала титрациска грешка. Но добивање на завршна точка при титрацијата, на pH = 11,6, од друга страна пак, дава неприфатливо голема титрациска грешка.

Кривата на титрација на слика 9.1 не се однесува единствено на киселинско–базна титрација. Секоја крива на титрација што ги следи промените на концентрацијата на хемиските видови во титрациската реакција (нанесени логаритамски) како функција од волуменот на титрантот, има сличен сигмоидален облик. Уште неколку примери се дадени на слика 9.2.

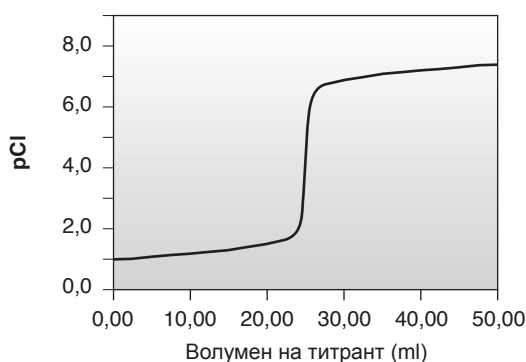
Концентрацијата не е единственото својство што може да се користи за да се конструира крива на титрација. Други параметри, како што се температурата и апсорбанцата, може да се користат ако во еквивалентната точка покажуваат значителна промена во вредноста. Многу титрациони реакции се егзотермни. Кога титрантот и анализот реагираат, температурата во системот рамномерно се зголемува. Титрацијата е завршена кога со додавање на титрант не се добива егзотермна реакција, и температурата се изедначува. Типична крива на титрација на температурата во однос на волуменот на титрантот е прикажана на слика 9.3. Кривата на титрација содржи два линеарни сегменти, чиј пресек ја определува еквивалентната точка.



а)



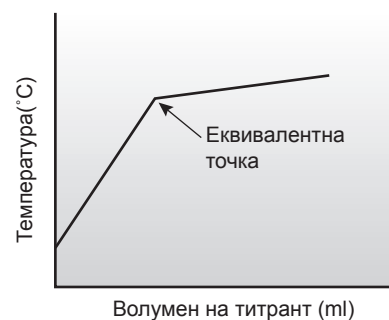
б)



в)

Слика 9.2

Пример за криви на (а) комплексометриска титрација, (б) редокс титрација и (в) таложна титрација.


Слика 9.3

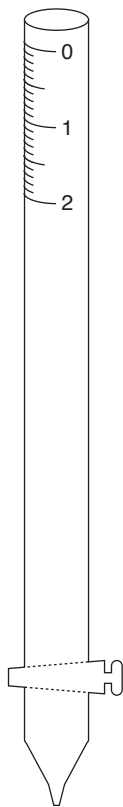
Пример за термометриска крива на титрација

9A.4 Бирети

При киселинско–базната титрација, најважен дел од приборот е оној што овозможува додавање на титрант во растворот што го содржи анализот. Најчесто користен начин за додавање на титрант е со бирета (слика 9.4). Биретата е долга, тенка, градуирана цевка, на која се наоѓа славина за додавање титрант. Кај бирети со помал дијаметар се добива подобро дефиниран менискус, со што се олеснува прецизното читање на волуменот на биретата. Биретите се достапни во повеќе големини и со различна прецизност на отчитување, (табела 9.1), при што изборот на биретата зависи од потребите на анализата што се прави. Точноста на биретата може да се подобри

бирета

Волуметриска сад што се користи за додавање на различни, но точно определени волумени на раствор.



Слика 9.4
Волуметриска бирета со градуирана скала.

Табела 9.1 Карактеристики на волуметриски бирети

Волумен (ml)	Класи*	Поделци (ml)	Толеранција (ml)
5	A	0,01	±0,01
	B	0,01	±0,02
10	A	0,02	±0,02
	B	0,02	±0,04
25	A	0,1	±0,03
	B	0,1	±0,06
50	A	0,1	±0,05
	B	0,1	±0,10
100	A	0,2	±0,10
	B	0,2	±0,20

*Карактеристики за класа А и класа В стакларија земени од Американскиот сојуз за тестирање на материјали (ASTM) E288, E542, и E694 стандарди.

со калибрирање на неколку помали волумени, користејќи слична метода како онаа опишана во поглавје 5 за калибрирање на пипети. На овој начин, додадениот волумен на титрантот може да се коригира за можните разлики во дијаметарот на биретата. Титрациите може да бидат автоматски, со користење на пумпа за додавање на титрант со константна брзина на протокот, и вентил за контрола на протокот (слика 9.5). Волуменот на додадениот титрант се определува множејќи ја брзината на протокот со поминатото време. Кај автоматската титрација, додатна предност е микрокомпјутерот што ги анализира и чува податоците од анализата.

9Б Титрации базирани на киселинско–базни реакции

киселинско–базна титрација
Титрација во која што реакцијата помеѓу аналитот и титрантот е киселинско – базна реакција.

Првите **киселинско–базни титрации** се користеле за определување на киселоста или базноста на растворот, и чистотата на карбонатите и земноалкалните оксиди. Пред 1800-та, во киселинско–базните титрации се користеле H_2SO_4 , HCl и HNO_3 , како киселински титранти, и K_2CO_3 и Na_2CO_3 како базни титранти. Завршните точки се определувале со користење на визуелни индикатори, како што е лакмус, кој е црвен за киселински раствори и син за базните раствори, или набљудувајќи до кога се ослободува CO_2 при неутрализација на CO_3^{2-} . Точноста на киселинско–базните титрации била прилично ограничена од применливоста на индикаторот и заради отсуството на јак базен титрант за анализа на слаби киселини.

Применливоста на киселинско–базната титриметрија се подобрила во 1846 кога бил употребен NaOH , како прв јак базен титрант. Развојот на синтезата на органските бои довел до повеќе нови индикатори. Првиот синтетизиран индикатор е фенолфталеин, во 1871 од Вауег и веќе од 1877 се користел како визуелен индикатор за киселинско–базни титрации. Наскоро се синтетизираат и други индикатори, како на пр. метил оранж. И покрај зголемената достапност на индикатори, тешко се правел соодветен изборот на индикатор, заради непостоење на теоријата на киселинско–базни реакции. Развивањето на теоријата за рамнотежа, кон крајот на деветнаесетиот век, довело до значителни подобрувања во разбирање на теоријата за киселинско–базната хемија, а со тоа и на киселинско–базната титриметрија.



Слика 9.5
Типичен инструмент
за изведба на
автоматизирана титрација.
Со дозвола од Fisher Scientific.

Со воведување на pH скалата од Sørensen, во 1909 се внел добар критериум за споредба на визуелните индикатори. Определувањето на киселинско-базните константи на дисоцијација овозможиле пресметување на теоретските криви на титрации, како што истакнал Вјеггум во 1914. За прв пат била предложена рационална метода за избор на визуелни индикатори, со што киселинско-базната титриметрија станала применлива алтернатива на гравиметријата.

9Б.1 Киселинско-базни криви на титрација

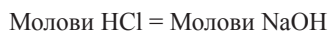
На почетокот на ова поглавје, беше кажано дека експериментално определената завршна точка треба да соодветствува со титрациската еквивалентна точка. За киселинско-базните титрации, еквивалентната точка се карактеризира со определено pH, што е функција од киселинско-базната јачина и од концентрацијата на аналитот и титрантот. Но, pH на завршната точка, може но не мора да одговара на pH на еквивалентната точка. За да се разбере односот помеѓу завршната точка и еквивалентната точка мора да се знае промената на pH во текот на титрацијата. Во овој дел е прикажано како се конструираат кривите на титрација, за неколку важни типови на киселинско-базни титрации.

Се користат рамнотежните пресметки дадени во поглавјето 6. Во ова поглавје ќе биде прикажано, и како да се нацрта приближна крива на титрација, користејќи мал број на едноставни пресметки.

Титрација на јака киселина и јака база Како прва крива на титрација е прикажана титрацијата на 50,0 ml на 0,100 M HCl од 0,200 M NaOH. За реакцијата на јака база со јака киселина, единствената важна рамнотежна реакција е



Првата задача при конструирање на крива на титрација е пресметувањето на волуменот на NaOH, потребен за да се добие еквивалентната точка. За еквивалентната точка, од реакцијата 9.1,



или

$$c_a V_a = c_b V_b$$

каде што 'а' ја означува киселината, HCl, и 'b' ја означува базата, NaOH. Волуменот на NaOH потребен за да се добие еквивалентната точка е:

$$V_{\text{екв.точка}} = V_b = \frac{c_a V_a}{c_b} = \frac{(0,100\text{M})(50,0\text{ ml})}{(0,200\text{ M})} = 25,0\text{ ml}$$

Пред еквивалентната точка, HCl е присутна во вишок и pH е определена со концентрацијата на вишокот на HCl. На почеток, растворот е 0,100 M HCl. Бидејќи HCl е јака киселина, pH е:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{HCl}] = -\log(0,100) = 1,00$$

Рамнотежната константа за реакцијата 9.1 е $(K_w)^{-1}$, или $1,00 \times 10^{14}$. Заради нејзината голема вредност, се смета дека разгледуваната реакција 9.1 протекува до крај, на десно. По додавање на 10,0 ml NaOH, концентрацијата на вишокот од HCl изнесува

$$\begin{aligned} [\text{HCl}] &= \frac{\text{вишок молови HCl}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C V - C V}{V_a + V_b} \\ &= \frac{(0,100\text{ M})(50,0\text{ ml}) - (0,200\text{ M})(10,0\text{ ml})}{50,0\text{ ml} + 10,0\text{ ml}} = 0,050\text{ M} \end{aligned}$$

при што pH е 1,30.

Во еквивалентната точка, моловите на HCl се еднакви со моловите на NaOH. Бидејќи нема вишок ни од базата ни од киселината, pH се определува од дисоцијацијата на водата.

$$K_w = 1,00 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-7}\text{ M}$$

Од тука, pH во еквивалентната точка е 7,00.

Конечно, за волумен на NaOH поголем од волуменот во еквивалентната точка, pH се определува од концентрацијата од вишокот на OH^- . На пример, ако се додаде 30,0 ml од титрант со концентрација на OH^-

Табела 9.2 Податоци за титрација на 50,00 ml на 0,100 M HCl со 0,0500 M NaOH

волумен (ml) на титрант	pH
0,00	1,00
5,00	1,14
10,00	1,30
15,00	1,51
20,00	1,85
22,00	2,08
24,00	2,57
25,00	7,00
26,00	11,42
28,00	11,89
30,00	12,50
35,00	12,37
40,00	12,52
45,00	12,62
50,00	12,70

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= \frac{\text{вишок молови NaOH}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} \\
 &= \frac{(0,200 \text{ M})(30,0 \text{ ml}) - (0,100 \text{ M})(50,0 \text{ ml})}{50,0 \text{ ml} + 30,0 \text{ ml}} = 0,0125 \text{ M}
 \end{aligned}$$

За да се најде концентрацијата на H_3O^+ , се користи изразот за K_w

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{0,0125} = 8,00 \times 10^{-13}$$

при што се добива вредност за $\text{pH} = 12,10$. Во табела 9.2 и слика 9.1 се прикажани дополнителните резултати за оваа крива на титрација. При пресметување на крива за титрација на јака база со јака киселина, се постапува на ист начин, освен што вишокот на јака база е пред еквивалентната точка а јаката киселина е во вишок по еквивалентната точка.

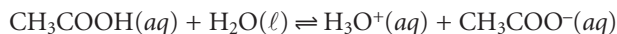
Титрација на слаба киселина со јака база Да разгледаме титрација на 50,0 ml од 0,100 M оцетна киселина, CH_3COOH , со 0,100 M NaOH. Повторно, се започнува со пресметување на волуменот на NaOH потребен за постигнување на еквивалентната точка,

$$\text{Молови } \text{CH}_3\text{COOH} = \text{Молови NaOH}$$

$$C_a V_a = C_b V_b$$

$$V_{\text{екв.точка}} = V_b = \frac{C_a V_a}{C_b} = \frac{(0,100 \text{ M})(50,0 \text{ ml})}{(0,100 \text{ M})} = 50,0 \text{ ml}$$

Пред да се додаде NaOH, треба да се пресмета pH на растворот на 0,100 M оцетната киселина. Бидејќи оцетна киселина е слаба киселина, pH се пресметува со методата објаснета во поглавје 6.

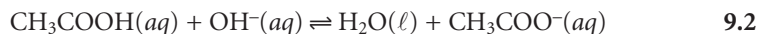


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x)(x)}{0.100 - x} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.32 \times 10^{-3}$$

На почетокот на титрацијата pH е 2,88.

Со додавање на NaOH, дел од оцетната киселина преминува во нејзината конјугирана база.



Било кој раствор што содржи споредливо количество на слаба киселина, HA, и нејзината конјугирана слаба база, е пуфер. Како што е прикажано во поглавје 6, користејќи ја Henderson – Hasselbalch-овата (Хендерсон – Хаселбалх) равенка може да се пресмета pH на пуферот.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Рамнотежната константа за реакција 9.2 е голема ($K = K_a/K_w = 1,75 \times 10^9$), затоа се смета дека оваа реакција оди до крај. Пред еквивалентната точка, концентрацијата на неизреагираната оцетна киселина е

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{\text{неизреагирани молови } \text{CH}_3\text{COOH}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

и концентрацијата на ацетатот е

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{\text{додадени молови NaOH}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

На пример, по додавање на 10,0 ml NaOH концентрациите на CH_3COOH и CH_3COO^- се

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(0,100 \text{ M})(50,0 \text{ mL}) - (0,100 \text{ M})(10,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 10,0 \text{ mL}} = 0,0667 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{(0,100 \text{ M})(10,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 10,0 \text{ mL}} = 0,0167 \text{ M}$$

при што pH е

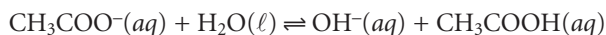
$$\text{pH} = 4,76 + \log \frac{0,0167}{0,0667} = 4,16$$

Со слична пресметка, по додавањето на 20,0 ml од NaOH, се добива pH кое изнесува 4,58.

Во еквивалентната точка, почетните моловите на оцетна киселина се еднакви со додадените молови на NaOH. Бидејќи нивната реакција протекува до крај, доминантен јон во растворот е CH_3COO^- , кој е слаба база. За да се пресмета pH, прво треба да се определи концентрацијата на CH_3COO^- .

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{\text{молови } \text{CH}_3\text{COOH}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{(0,100 \text{ M})(50,0 \text{ ml})}{50,0 \text{ ml} + 50,0 \text{ ml}} = 0,0500 \text{ M}$$

Оттука, како што е прикажано во поглавје 6, се пресметува pH за слаба база.



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{(x)(x)}{0,0500 - x} = 5,71 \times 10^{-10}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 5,34 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Концентрацијата на H_3O^+ , е $1,87 \times 10^{-9}$, или pH е 8,73.

По еквивалентната точка, NaOH е додаден во вишок, и pH се определува на сличен начин како и при титрација на јака киселина со јака база. На пример, по додавање на 60,0 ml од NaOH, концентрацијата на OH^- е

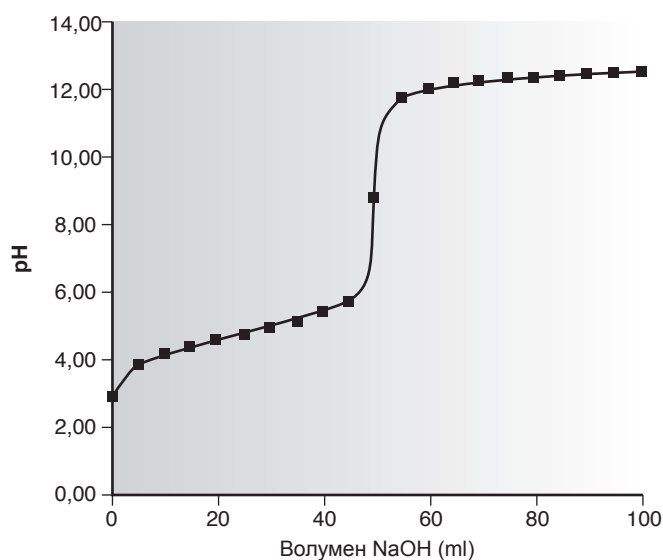
$$[\text{OH}^-] = \frac{(0,100 \text{ M})(60,0 \text{ mL}) - (0,100 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 60,0 \text{ mL}} = 0,00909 \text{ M}$$

при што pH изнесува 11,96. Во табела 9.3 и слика 9.6 се дадени резултатите на оваа титрација. Пресметките за титрацијата на слаба база со јака киселина се слични, освен што почетната вредност за pH се определува од слабата база, pH во еквивалентната точка од конјугираната слаба киселина, и pH после еквивалентната точка од концентрацијата на вишокот од јаката киселина.

Табела 9.3

Податоци за титрација на 50,0 ml на 0,100 M оцетна киселина со 0,100 M NaOH

Волумен на NaOH (ml)	pH
0,00	2,88
5,00	3,81
10,00	4,16
15,00	4,39
20,00	4,58
25,00	4,76
30,00	4,94
35,00	5,13
40,00	5,36
45,00	5,71
48,00	6,14
50,00	8,73
52,00	11,29
55,00	11,68
60,00	11,96
65,00	12,12
70,00	12,22
75,00	12,30
80,00	12,36
85,00	12,41
90,00	12,46
95,00	12,49
100,00	12,52



Слика 9.6

Крива на титрација на 50,0 ml од 0,100 M оцетна киселина ($pK_a = 4,76$) со 0,100 M NaOH.

Ваквиот приод кон титрацијата на монопротонска слаба киселина со јака база, може да се прошири и за реакции кои вклучуваат полипротонски киселини или бази односно смеса од бази или смеси од киселини. Но со порастот на комплексноста на титрациите, потребните пресметки бараат сè повеќе време. Затоа не е за изненадување што се развиени голем број на алгебарски¹ и компјутерски² приоди, како помош при конструирањето на кривите на титрација.

Цртање на крива на киселинско–базна титрација При проценување на односот помеѓу еквивалентната и завршната точка, потребно е да се конструира приближна крива на титрација. Во ова поглавје е прикажана едноставна метода за скицирање на било која крива на титрација. Целта е да се скицира крива на титрација брзо, користејќи малку пресметки.

Брзо цртање на титрационата крива се постигнува употребувајќи го следниот приод. Со исклучок на почетната pH и pH во еквивалентната точка, pH на било која друга точка на кривата на титрација е определена било со вишокот од јака киселина или јака база, или од пуферот составен од слаба киселина или нејзината конјугирана база. Како што веќе беше прикажано, пресметувањето на pH на раствор што содржи вишок од јака киселина или јака база е едноставно.

pH на пуферот може лесно да се пресмета користејќи ја Хандерсон–Хаселбалховата равенка (Hendersonn–Hasselbalch). Ова пресметување може да се изостави, ако се направат следните претпоставки. Во поглавје 6, беше покажано дека пуферскиот pH интервал изнесува ± 1 pH од двете страни на пуферската pK_a . pH е на понискиот крај од овој опсег, $pH = pK_a - 1$, кога концентрацијата на слабата киселина е околу десет пати поголема од онаа на конјугираната слаба база. Пуферското pH на повисока граница, $pH = pK_a + 1$, е кога концентрацијата на слабата киселина е десет пати пониска од онаа на конјугираната слаба база. При титрацијата на слаба киселина или слаба база, пуферскиот регион се протега во интервал на волумени од околу 10 % од волуменот на еквивалентната точка до околу 90 % од волуменот на еквивалентната точка*.

Стратегијата за брзо скицирање на кривата на титрација е едноставна. Се започнува со цртање на оските, pH се поставува на y–оската и волуменот на титрантот на x–оската. Откако ќе се пресмета волуменот на титрантот во еквивалентната точка, се црта вертикална линија која ја сече x–оската. Потоа, се определува pH за два волумени пред еквивалентната точка и за два волумени по постигнување на еквивалентната точка. За да се заштеди време, се пресметуваат pH вредностите само кога се определени од вишокот на јаката киселина или јаката база. За слаби киселини или бази се користат граници на нивната пуферска област за да се проценат две точки. Прави линии се повлекуваат низ секоја двојка од точки, при што секоја линија ја сече вертикалната линија што го претставува волуменот на еквивалентната точка. Конечно, се поврзуваат трите линиски сегменти. Овој пристап е илустриран во пример 9.1, каде е дадена титрација на слаба киселина со јака база.

Пример

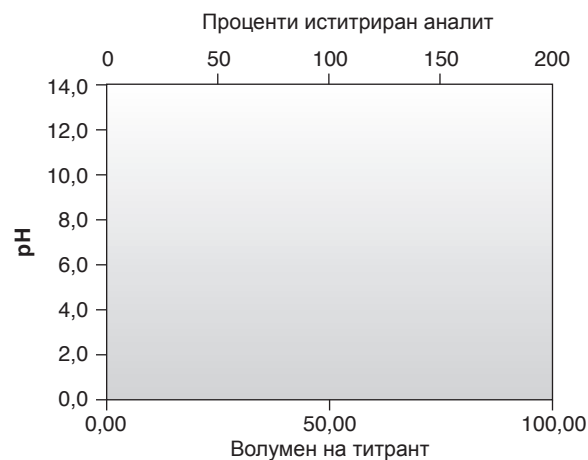
Пример 9.1

Скицирај крива на титрација за 50,0 ml на 0,100 M оцетна киселина со 0,100 M NaOH. Ова е истата титрација за која се пресметани вредностите на кривата на титрација (табела 9.3 и слика 9.6).

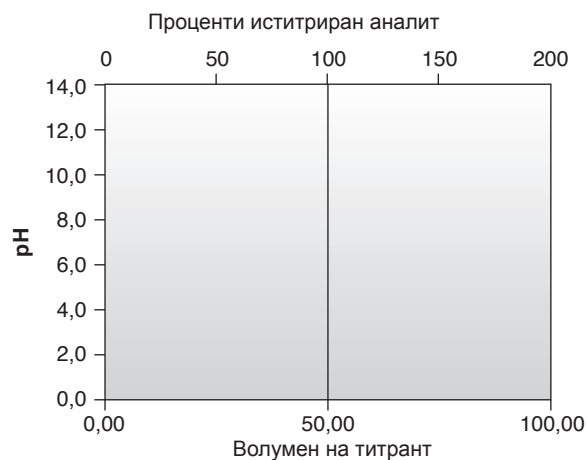
Решение

Прво се цртаат оски за кривата на титрација (слика 9.7 а). Волуменот на NaOH потребен за постигнување еквивалентната точка, како што е веќе покажано, е 50,0 ml, при што се црта вертикална линија која ја сече x–оската на тој волумен (слика 9.7 б).

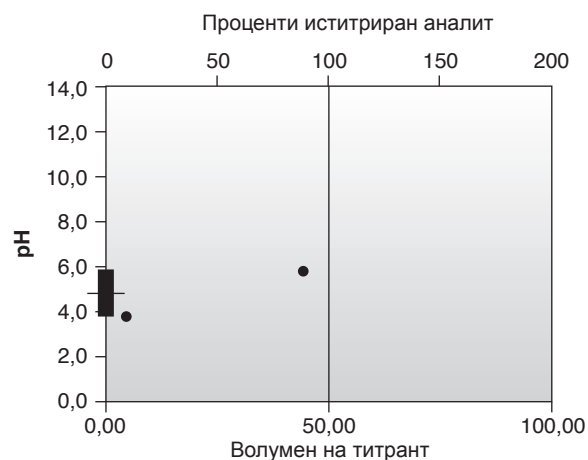
*Прашањето 4 на крајот од ова поглавје е задача која те наведува да размислиш зошто овие pH граници одговараат на околу 10 % и 90 % од волуменот на еквивалентната точка.



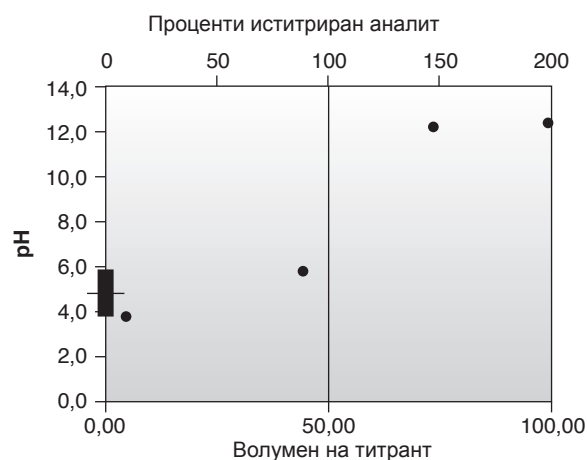
а)



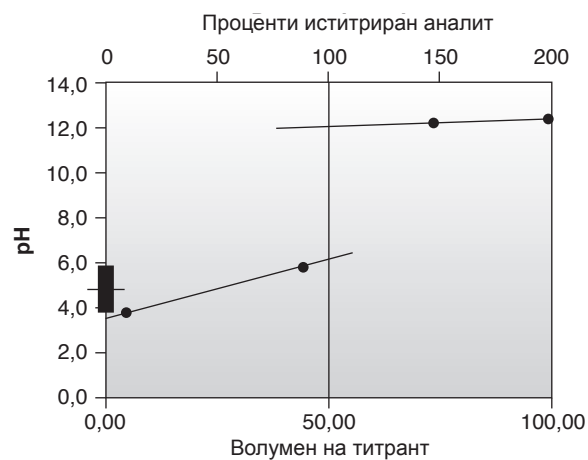
б)



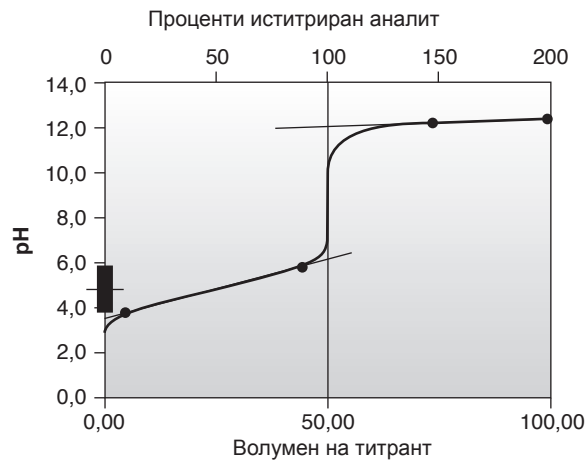
в)



г)



д)



е)

Слика 9.7

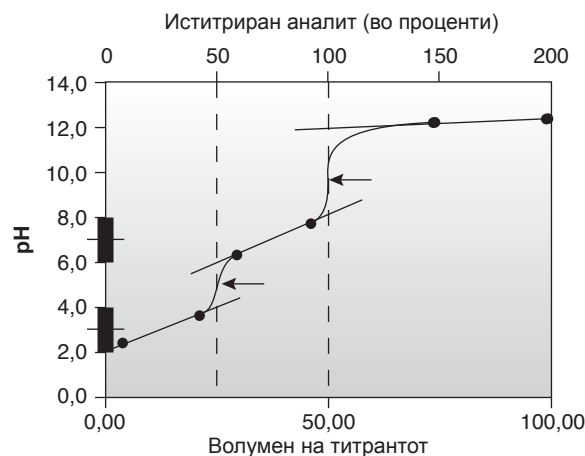
Како се црта крива на киселинско–базна титрација, види го текстот за објаснување.

Пред еквивалентната точка, титрантот е лимитирачки реагенс, а рН е контролиран од пуферот што содржи неизреагирана оцетна киселина и нејзина конјугирана база, ацетатен јон. рН границите за пуферскиот регион се добиваат нанесувајќи на скалестиот дијаграмот на оцетна киселина на у – оската (слика 9.7 в) и се нанесуваат соодветни точки на 10 % (5,0 ml) и 90 % (45,0 ml) од волуменот на еквивалентната точка.

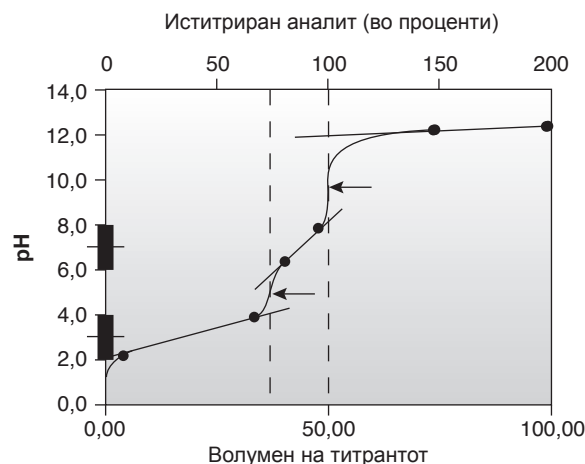
По постигнување на еквивалентната точка, рН е контролирано од концентрацијата на вишокот од NaOH. Повторно, оваа вредност веќе е пресметана. Користејќи ги вредностите од табела 9.3, се цртаат уште две точки.

Комплетно нацртана, приближната крива на титрација, се добива со цртање прави линии низ двете точки во пуферскиот регион и двете точки во регионот на вишокот од титрантот (слика 9.7 д). Конечно, три прави линии се поврзуваат во крива на титрација (слика 9.7 f).

Ова објаснување може да се искористи за да се скицира крива на титрација и за други киселинско–базни титрации, вклучувајќи ги оние што се однесуваат за повеќепротонски слаби киселини/базии или смеси од слаби киселини или базии (слика 9.8). На слика 9.8 а, како пример е дадена крива на титрација на дипротонска слаба



а)



б)

Слика 9.8

Скицирана се криви на титрација за (а) 50,00 ml од 0,0500 M дипротонска слаба киселина ($pK_{a1} = 3$, $pK_{a2} = 7$) со 0,100 M јака база; и (б) 50,00 ml на смеса од слаба киселина што содржи 0,075 M HA ($pK_{aHA} = 3$) и 0,025 M HB ($pK_{aHB} = 7$) со 0,100 M јака база. Точките кои се користат за цртање на кривата на титрација се претставени со (•). Еквивалентните точки се означени со стрелки.

киселина, H_2A , со јака база. За дипротонски аналит, се јавуваат две еквивалентни точки, за кои е потребен подеднаков волумен на титрантот. Пред првата еквивалентна точка, pH е контролиран од пуферот што содржи H_2A и HA^- , додека пуферот HA^-/A^{2-} го определува pH меѓу двете еквивалентни точки. По добивање на втората еквивалентна точка, pH е одраз на концентрацијата од вишокот на јаката база, како титрант.

На слика 9.8 б е дадена кривата на титрација на смеса од две слаби киселини: HA и HB. Повторно, се јавуваат две еквивалентни точки. Во овој случај, за еквивалентните точки не е потребен ист волумен на титрантот, бидејќи концентрацијата на HA е повисока од HB. Бидејќи HA е појака од двете слаби киселини, реагира прва, така што, пред да се добие првата еквивалентна точка, pH е контролирана од HA/A^- пуферот. Меѓу двете еквивалентни точки, pH е одраз на титрацијата на HB и е определена од HB/B^- пуферот. Конечно, после втората еквивалентна точка, вредноста на pH е определена од вишокот на јака база како титрант.

9Б.2 Избор и проценка на завршната точка

Во претходната секција беше потенцирана битната разлика помеѓу завршната и еквивалентната точка. Разликата меѓу овие два термини е особено важна и заслужува повторување. Еквивалентната точка се јавува кога реагираат стехиометриски еквивалентни количества од аналитот и титрантот. На пример, кога аналитот е трипротонска слаба киселина, при титрација со NaOH ќе се добијат три еквивалентни точки кои одговараат на додадените еден, два и три мола од OH^- , за секој мол на слабата киселина. Затоа, еквивалентната точка е теоретска вредност а не експериментална.

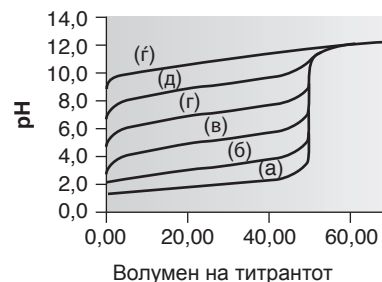
Завршната точка на титрација се определува експериментално и претставува најдобра проценка на соодветната еквивалентна точка. Било која разлика помеѓу еквивалентната и завршната точка е извор на определена грешка. Како што ќе биде покажано, можно е еквивалентната точка да нема соодветна завршна точка.

Каде е еквивалентната точка? Беше покажано како се пресметува еквивалентната точка за титрација на јака киселина со јака база, и за титрација на слаба киселина со јака база. Покажано беше и како се скицира крива на титрација со малку пресметки. Може ли да се определи еквивалентната точка без да се врши пресметувања? Одговорот, како што може да се претпостави, често е да!

Беше покажана,³ за повеќето киселинско-базни титрации, дека превојот, што лежи на најстрмиот дел на кривата на титрација, е многу блиску до еквивалентната точка. Превојот, всушност и претходи на еквивалентната точка, со грешка од приближно 0,1 % за слаби киселини или слаби бази, чии константи на дисоцијација се помали од 10^{-9} , или за многу разредени раствори. Еквивалентни точки, определени на овај начин се прикажани на кривите на титрација на слика 9.8.

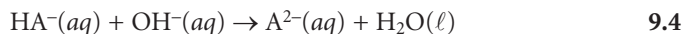
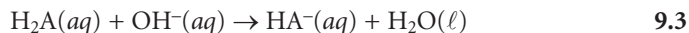
Основното ограничување, при користењето на кривата на титрација за определување на еквивалентната точка е тоа што превој мора да постои. Понекогаш не се јавува превој или пак е потешко да се забележи. На слика 9.9 е прикажано влијанието на константата на дисоцијација, K_a , на киселината, на изгледот на кривата на титрација, за слаба киселина со јака база како титрант. Превојот се забележува, кога константата на дисоцијација е поголема од 10^{-9} , но не и кога K_a е 10^{-11} .

Поинаква ситуација е кога превојот не е присутен или кога е тешко да се најде кога аналитот е полипротонска слаба киселина или база, чии што последователни константи на дисоцијација имаат слични вредности. Како пример, да го разгледаме примерот за титрација на дипротонска слаба киселина, H_2A , со NaOH. За време на титрацијата, се јавуваат две реакции.



Слика 9.9

Крива на титрација на 50,00 ml на 0,100 M слаба киселина со 0,100 M јака база. pK_a s на слабите киселини се (a) 1, (б) 3, (в) 5, (г) 7, (д) 9, (е) 11.

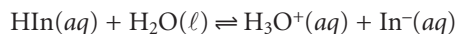


Ако реакцијата 9.3 заврши пред да започне реакцијата 9.4 се забележуваат два јасни превоја.

На слика 9.10 се прикажани кривите на титрација за три, дипротонски, слаби киселини. Кривата на титрација на малеинската киселина, со K_{a1} приближно 20000 пати поголема од K_{a2} , прикажува два јасни превоја. Малонската киселина, од друга страна, има константи на дисоцијација кои се разликуваат за фактор од околу 690. Иако на кривата на титрација на малонската киселина се забележуваат два превоја, првата не е толку јасна како кај малеинската киселина. Последната крива на титрација, за килибарната киселина, за која двете вредности за K_a се разликуваат со фактор 27, покажува еден превој што одговара на неутрализацијата на $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_4^-$ во $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$. Во општ случај, одвоени превои се забележуваат кога последователните константи на дисоцијација на киселината се разликуваат за фактор од околу 500 (ΔpK_a да е најмалку 2,7).

Определување на завршната точка со визуелен индикатор Една интересна група од слаби киселини и бази се деривати на органски бои. Бидејќи ваквите соединенија имаат најмалку една конјугирана киселинско – базна двојка, што е силно обоена, нивните титрации водат до промена и на pH и на бојата. Оваа промена на бојата може да служи како применлив начин за определување на завршната точка при титрација, под услов дека се јавува на еквивалентната точка на титрацијата.

pH на кој настанува промената на бојата на киселинско – базниот индикатор е определен со константа на дисоцијација на киселината. За било кој индикатор кој е монопротонска слаба киселина, HIn , настанува следната реакција на дисоцијација



за која што константата на рамнотежа е

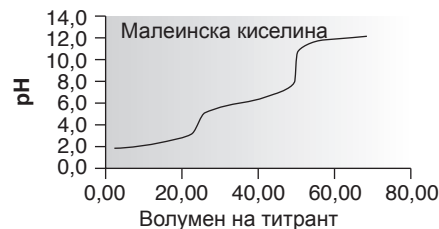
$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} \quad 9.5$$

Со користење на негативен декаден логаритам на левата и десна страна на равенката 9.5, и со преуредување, се добива познатата равенка за pH

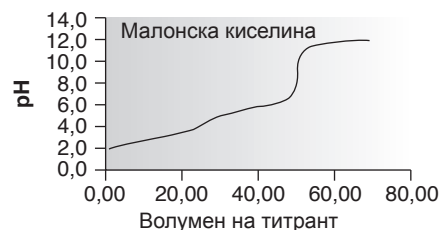
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad 9.6$$

Двете форми на индикаторот, HIn и In^- , имаат различно обојување. Бојата на растворот што го содржи индикаторот континуирано се менува, со намалување на концентрацијата на HIn , и со зголемување на концентрацијата на In^- . Под претпоставка дека и HIn и In^- може еднакво лесно да се определат, тогаш преминот помеѓу двете бои, е на средина кога нивните концентрации се идентични или кога pH е еднаква со $\text{p}K_a$ на индикаторот. Еквивалентната и завршната точка се совпаѓаат, ако се одбере индикатор, со $\text{p}K_a$ еднаква со pH на еквивалентната точка, и титрацијата се одвива токму додека бојата на индикаторот не се најде на половина пат помеѓу HIn и In^- . За жал, ретко е познат точниот pH на еквивалентната точка. Освен тоа, определувањето на местото кога концентрацијата на HIn и In^- е еднаква, може да биде тешко, ако промената на бојата не е многу изразена.

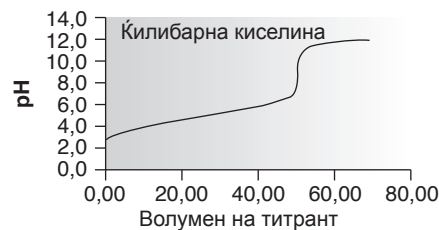
Можно е да се следи промената на бојата во даден интервал на pH, што еден просечен аналитичар може да ја забележи, ако се претпостави дека растворот од индикаторот е со боја на HIn секогаш кога неговата концентрацијата е за



а)



б)



в)

Слика 9.10

Криви на титрација за (а) малеинска киселина $\text{p}K_{a1} = 1,91$, $\text{p}K_{a2} = 6,33$; (б) малонска киселина $\text{p}K_{a1} = 2,85$, $\text{p}K_{a2} = 5,70$; (в) килибарна киселина $\text{p}K_{a1} = 4,21$, $\text{p}K_{a2} = 5,64$. Кривите на титрација се за 50,00 mL на 0,0500 M киселина со 0,100 M јака база. Еквивалентните точки за сите три титрации се добиваат со додаден 25,00 и 50,00 mL од титрантот.

десет пати поголема од онаа на In^- , а бојата од In^- ќе преовладува ако концентрацијата на HIn е за десет пати помала од In^- .

Ако овие неравенства се заменат во равенка 9.6

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{1}{10} = \text{p}K_a - 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{10}{1} = \text{p}K_a + 1$$

се добива дека индикаторот ја менува бојата во интервал од ± 1 pH единица на секоја страна од $\text{p}K_a$ (слика 9.11). Индикаторот ќе биде со боја од HIn кога pH е помала од $\text{p}K_a - 1$, а од In^- кога pH е поголема од $\text{p}K_a + 1$.

pH интервалот на индикаторот не мора да е рамномерно распределен на двете страни од индикаторската $\text{p}K_a$. Кај некои индикатори, само слабите киселини или слабите бази се обоени. За други пак индикатори, и слабите киселини и слабите бази се обоени, а едната форма може полесно да се види. Во двата случаи, pH интервалот е поместен кон pH нивото каде помалку обоената форма од индикаторот е застапена со повисока концентрација.

Некои чести киселинско – базни индикатори, заедно со нивните $\text{p}K_a$, промените на боите, и pH интервалите се дадени во табела 9.4.



Слика 9.11

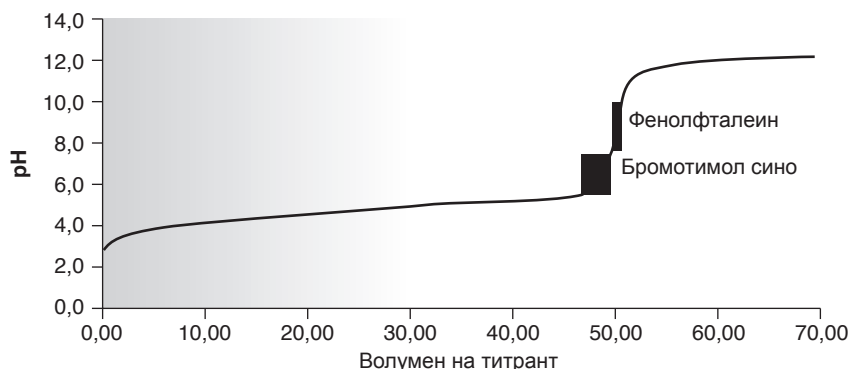
Скалест дијаграм во кој е прикажан pH интервал на типичен киселинско – базен индикатор и промените во боите.

Табела 9.4 Својства на некои индикатори, смеса на индикатори и фонски индикатори за киселинско – базни титрации

Индикатор	Боја на киселина	Боја на база	pH вредност	$\text{p}K_a$
крезол црвен	црвена	жолта	0,2 – 1,8	–
тимол сино	црвена	жолта	1,2 – 2,8	1,7
бромифенол сино	жолта	сина	3,0 – 4,6	4,1
метил оранж	црвена	портокалова	3,1 – 4,4	3,7
Конго црвено	плава	црвена	3,0 – 5,0	–
бромокрезол зелено	жолта	сина	3,8 – 5,4	4,7
метил црвено	црвена	жолта	4,2 – 6,3	5,0
бромокрезол виолетово	жолта	виолетова	5,2 – 6,8	6,1
литмус	црвена	сина	5,0 – 8,0	–
бромотимол сино	жолта	сина	6,0 – 7,6	7,1
фенол црвено	жолта	црвена	6,8 – 8,4	7,8
крезол црвено	жолта	црвена	7,2 – 8,8	8,2
тимол сино	жолта	сина	8,0 – 9,6	8,9
фенолфталеин	безбојна	црвена	8,3 – 10,0	9,6
ализарин жолто R	жолта	црвена/ портокалова	10,1 – 12,0	–
Смеса на индикатори		Боја на киселина	Боја на база	pH вредност
бромокрезол зелен и метил оранж		портокалова	сина – зелена	3,5 – 4,3
бромокрезол зелен и хлорофенол црвен		жолто – зелена	сина – виолетова	5,4 – 6,2
бромокрезол плава и фенол црвен		жолта	виолетова	7,2 – 7,6
Фонски индикатори		Боја на киселина	Боја на база	pH вредност
диметил жолто и метил син		сина – виолетова	зелена	3,2 – 3,4
метил црвено и метил син		црвено – виолетова	зелена	5,2 – 5,6
метил црвено и метил син		виолетово – син	зелена	6,8 – 7,3

Слика 9.12

Крива на титрација за 50,00 ml на 0,100 M CH_3COOH со 0,100 M NaOH , со даден pH интервал и волумените на титрантот, каде се очекува индикаторите бромотимол сино и фенолфталеин да ја променат бојата.



Во некои случаи, смеса на индикатори, што претставува смеса од два или повеќе киселинско – базни индикатори, обезбедува потесно подрачје за pH каде што се појавува промената на бојата. Неколку примери за смеси од индикатори се прикажани во средината од табела 9.4. Додавајќи неутрална фонска боја, како што е метиленско сино, може да се добие потесен интервал на pH, каде што индикаторот ја менува бојата (почеток на табела 9.4). Во овој случај, неутралната боја дава сиво обојување во средната точка на промената на бојата на индикаторот.

Релативно широкиот интервал на pH во кој индикаторот ја менува бојата дава дополнителни ограничувања на применливоста на титрацијата. За да се намали определената титрациска грешка, промената на бојата на индикаторот мора да настанува во интервалот на острата промена на pH, што се јавува блиску до еквивалентната точка. На слика 9.12 може да се види дека фенолфталеин е соодветен индикатор за титрација на 0,1 M оцетна киселина со 0,1 M NaOH . Бромотиол сино, од друга страна, не е соодветен индикатор бидејќи неговата промена на бојата започнува пред да се забележи остар скок на pH, што доведува до релативно голем волуменски интервал на промена. Раната промена на бојата ја зголемува можноста за добивање на погрешни резултати а интервалот за можните волумени за завршната точка ја зголемува можноста за добивање на непрецизни резултати.

Нужноста, индикаторот да ја менува бојата во најстримиот дел од кривата на титрација соодветствува со тврдењето дека не секоја еквивалентна точка има завршна точка. На пример, барањето на визуелен индикатор за првата еквивалентна точка при титрација на килибарната киселина (слика 9.10 в) е бесцелно, бидејќи разликата помеѓу еквивалентната и завршната точка води кон голема грешка на титрацијата.

Определување на завршна точка со следење на pH Поинаков приод во определувањето на титрациската завршна точка е преку следење на титрациската реакција со соодветен сензор кој го менува сигналот како функција од концентрацијата на анализот. Со цртање на графикот се добиваат податоците на титрациската крива. Потоа, завршната точка може да се определи од кривата на титрација со многу мала грешка.

Очигледен сензор за киселинско–базни титрации е pH електродата.* На пример, во табела 9.5 се дадени вредностите за pH и потрошениот волуменот на титрантот при титрација на слаба киселина со NaOH . Добиената крива на титрација, која уште се вика и потенциометриска крива на титрација, е прикажана на слика 9.13 а. Едноставна метода за наоѓање на завршната точка е со визуелно определување на местото на превојот од кривата на титрација. Но, ова е најмалку точната метода, особено ако наклонот на кривата на титрација во еквивалентната точка е мал.

* Види во поглавје 11 за повеќе детали околу pH електродите

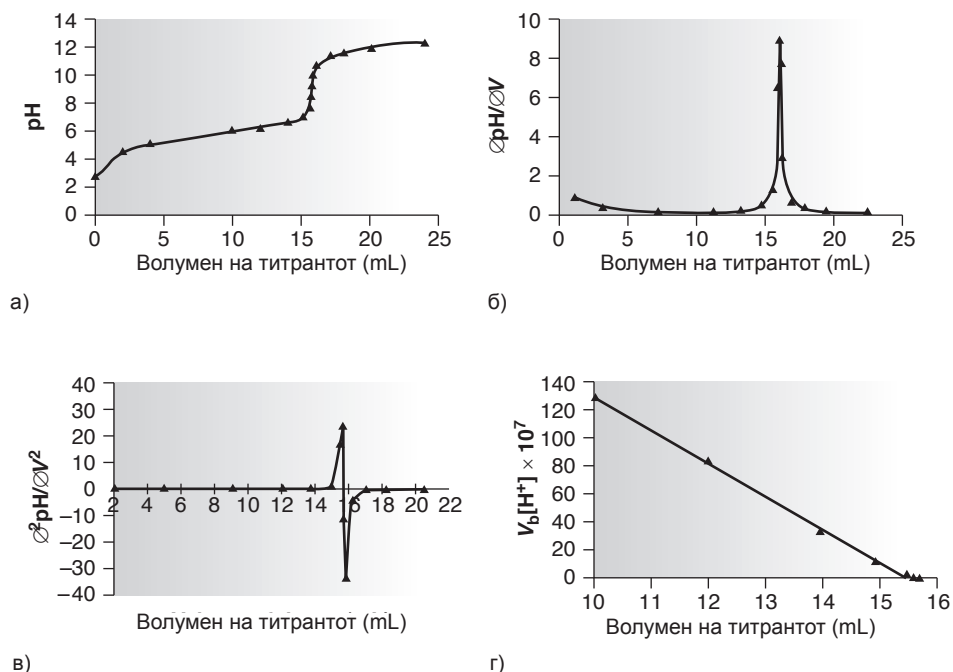
Табела 9.5 Податоци за титрација на слаба киселина со 0,100 M NaOH

Нормална титрација		Прв извод		Втор извод	
волумен (mL)	pH	волумен (mL)	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	волумен (mL)	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$
0,00	2,89				
		1,00	0,815		
2,00	4,52			2,00	-0,273
		3,00	0,270		
4,00	5,06			5,00	-0,033
		7,00	0,138		
10,00	5,89			9,00	-0,002
		11,00	0,130		
12,00	6,15			12,00	0,055
		13,00	0,240		
14,00	6,63			13,75	0,140
		14,50	0,450		
15,00	7,08			14,88	1,19
		15,25	1,34		
15,50	7,75			15,40	17,2
		15,55	6,50		
15,60	8,40			15,60	24,0
		15,65	8,90		
15,70	9,29			15,70	-11,0
		15,75	7,80		
15,80	10,07			15,83	-32,8
		15,90	2,90		
16,00	10,65			16,20	-3,68
		16,50	0,690		
17,00	11,34			17,00	-0,400
		17,50	0,290		
18,00	11,63			18,25	-0,070
		19,00	0,185		
20,00	12,00			20,50	-0,027
		22,00	0,103		
24,00	12,41				

Друга метода за определување на завршната точка е од графикот на првиот или вториот извод од кривата на титрација. Наклонот на кривата на титрација добива максимална вредност на превојната точка. Значи, првиот извод на титрациската крива дава издвоен пик за секоја завршна точка. Првиот извод е приближно $\Delta \text{pH} / \Delta V$, каде ΔpH е промената на pH меѓу поединечните додавања на титрантот. На пример, почетната точка во првиот извод на титрациската крива за податоците од табела 9.5 е

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = \frac{4,52 - 2,89}{2,00 - 0,00} = 0,815$$

и е графички претставен како средна вредност од двата волумени (1,00 mL). Другите податоци за првиот извод на титрациската крива дадени во табела 9.5, графички се претставени на слика 9.13 б.

**Слика 9.13**

Криви на титрација на слаба киселина со 0,100 M NaOH – (а) нормална крива на титрација; (б) прв извод на крива на титрација; (в) втор извод на крива на титрација; (г) Гран график

Вториот извод на кривата на титрација е поприменлив од првиот извод, бидејќи завршната точка ја сече оската на волуменот на титрантот. Вториот извод е приближно $\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)/\Delta V$, или $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$. За титрационите податоци дадени во табела 9.5, почетната точка во вториот извод на кривата на титрација е

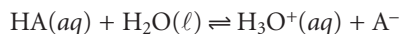
$$\frac{\Delta^2\text{pH}}{\Delta V^2} = \frac{0,270 - 0,815}{3,00 - 1,00} = -0,273$$

и е графички претставен како средна вредност од два волумени (2,00 mL). Податоците за вториот извод на кривата на титрација се дадени во табела 9.5 и графички на слика 9.13 в.

Методите со изводи се особено погодни за определување на завршните точки во мултипротонски и мултикомпонентни системи, каде што не е можна употребата на одделни визуелни индикатори за определување на завршната точка. Прецизноста на определувањето на завршната точка ги прави овие методи применливи во анализите на примероци со слабо дефинирани криви на титрација.

Методите со изводи се применливи само кога се обезбедени доволен број на податоци во текот на наглата промена на pH, блиску до еквивалентната точка. Обично, ова не е проблем кога титрацијата е пратена со автоматски титратор, особено кога се контролира компјутерски. Но, при рачното титрирање, во регионот на еквивалентната точка, често се добиваат само неколку точки заради ограничниот интервал на волуменот во кој настанува pH промената. Рачните титрации, од друга страна, обезбедуваат мноштво информации за малите промени во деловите од кривата на титрација пред и по еквивалентната точка.

Да ја разгледаме повторно титрацијата на монопротонска слаба киселина, HA, со јака база. Во секоја точка во текот на титрацијата, слабата киселина е во рамнотежа со H_3O^+ и A^-



при што се добива

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Пред еквивалентната точка, за волумените на титрантот во пуферскиот регион на кривата на титрација, концентрациите на HA и A⁻ се дадени со следните равенки

$$[HA] = \frac{\text{молови HA} - \text{додадени молови OH}^-}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$[A^-] = \frac{\text{додадени молови OH}^-}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

Заменувајќи ја оваа равенка во K_a за HA, со преуредување се добива

$$K_a = \frac{[H_3O^+](C_b V_b)/(V_a + V_b)}{(C_a V_a - C_b V_b)/(V_a + V_b)}$$

$$= \frac{[H_3O^+] C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}$$

$$K_a C_a V_a - K_a C_b V_b = [H_3O^+] C_b V_b$$

$$\frac{K_a C_a V_a}{C_b} - K_a V_b = [H_3O^+] V_b$$

Конечно, волуменот во еквивалентната точка е

$$V_{eq} = \frac{C_a V_a}{C_b}$$

при што се добива следната равенка

$$V_b \times [H_3O^+] = K_a \times V_{eq} - K_a \times V_b$$

За волумените од титрантот пред еквивалентната точка, графикот на V_b x [H₃O⁺] во однос на V_b е права линија, вредноста на отсечокот на ординатата е еднаков на волуменот на титрантот во завршната точка а коефициентот на правец е еднаква на -K_a^{*}. Резултатите за податоците од табела 9.5 се прикажани во табела 9.6 и графички на слика 9.13 г. Графиците како што се овие, што трансформираат дел од кривата на титрација во права линија, се викаат Гран (Gran) графици.

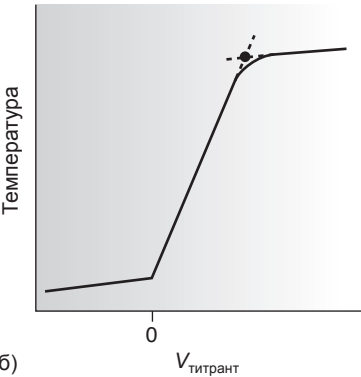
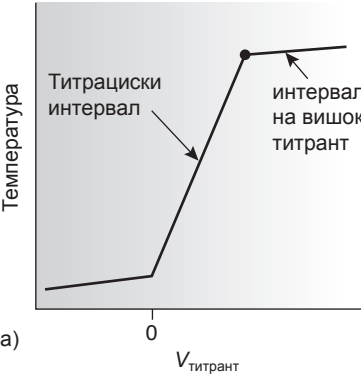
Определување на завршната точка со следење на температурата Реакцијата помеѓу киселина и база е егзотермна. Топлината предизвикана од реакцијата ја зголемува температурата на титрациската смеса. Текот на титрацијата, може да се следи следејќи ја промената на температурата.

Идеална термометриска крива на титрација (слика 9.14a) се состои од три јасни линеарни региони. Пред да се додаде титрант, било која промена на температурата се должи на ладењето или вриењето на растворот кој го содржи анализот. Додавајќи титрант се иницира егзотермна киселинско-базна реакција, при што доаѓа до зголемување на температурата. Овој дел од термометриската крива на титрација се вика титрациски интервал.

*Вредностите на K_a определени со оваа метода може да се со значителни грешки, ако влијанието на активитетот не е земен предвид.

Гран графици

Линеарни форми на титрациони криви.



Слика 9.14
Термометриски криви на титрација (а) идеална; (б) закривување на пресекот на интервалот на титрантот со интервал на вишок титрант. Еквивалентните точки се претставени со (•)

Табела 9.6 Обработка на податоците од табела 9.5 во форма на Гран график

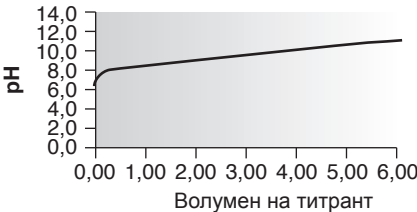
волумен (mL)	$V_b \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times 10^7$
2,00	604
4,00	348
10,00	129
12,00	85,0
14,00	33,8
15,00	12,5
15,55	2,76
15,60	0,621
15,70	0,0805
15,80	0,0135

Температурата продолжува да расте со додавање на титрант до еквивалентната точка. По еквивалентната точка, било која промена на температурата се должи на разликата во температурата на растворот и на титрантот, и на енталпијата на разредување за вишокот титрант. Вистинските термометриски криви на титрација (слика 9.14 б) често покажуваат закривување во пресекот на титрацискиот интервал и интервалот за вишокот на титрантот, заради некомплетноста на неутрализацијата, или заради прекумерно разредување на анализот во текот на титрацијата. Вториот проблемот се намалува со употреба на титрант кој е од 10 до 100 пати поконцентриран од анализот, иако ова доведува до многу мали волумени на завршната точка и поголема релативна грешка.

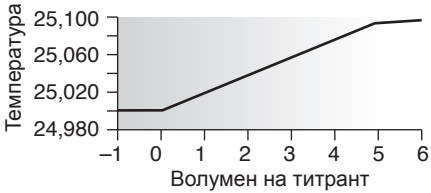
Завршната точка е прикажана во пресекот на титрацискиот интервал и интервалот од вишокот на титрант. Во идеализирана термометриска крива на титрација (види слика 9.14 а) лесно е да се најде завршната точка. Кога пресекот меѓу двете гранки е искривен, завршната точка се определува со екстраполација (слика 9.14 б).

Иако помалку користени, термометриските титрации имаат една очигледна предност над методите базирани на директни и индиректни следења на рН. Како што веќе е кажано, визуелните индикатори и потенциометриските криви на титрација се лимитирани од големините на соодветните рамнотежни константи. На пример, при титрација на борна киселина, H_3BO_3 , за која што K_a е $5,8 \times 10^{-10}$, се добива слабо дефинирана еквивалентна точка (слика 9.15а). Од друга страна, енталпијата на неутрализација за борната киселина со NaOH , е само за 23 % помала од таа за

Слика 9.15
Криви на титрација на 50,00 mL од 0,0100 M H_3BO_3 со 0,100 M NaOH добиени со следење на (а) рН и (б) температура.



а)



б)

јака киселина ($-42,7 \text{ kJ/mol}$ за H_3BO_3 во однос на $-55,6$ за HCl), резултирајќи со поволна термометриска крива на титрација (слика 9.15 б).

9Б.3 Титрации во неводни растворувачи

Досега, беа разгледувани киселини и бази во водни раствори. Водата, секако, е најчестиот растворувач во киселинско–базната титриметрија. Но, при разгледување на применливоста на титрацијатата, мора да се земе предвид и влијанието од растворувачот.

Константата на дисоцијација, (или автопротолиза) за растворувачот, SH , ја поврзува концентрацијата на протонираниот растворувач, SH_2^+ , со таа на депротонираниот растворувач, S^- . За амфотерни растворувачи, кои може да се однесуваат и како протон донори и како протон акцептори, реакцијата на автопротолиза е



каде равенката за рамнотежната константа е

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

Се гледа дека K_w е само специфична форма на K_s за вода. pH на растворот претставува одраз на релативната застапеност на протонираниот растворувач

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

каде pH на неутралниот растворувач е претставен како

$$\text{pH}_{\text{неут}} = \frac{1}{2} \text{p}K_s$$

Можеби, најочигледното ограничување што потекнува од K_s е промената на pH во текот на титрацијата. На пример, да разгледаме титрација на 50 mL раствор од 10^{-4} M јака киселина со еквимоларна концентрација на јака база. Пред еквивалентната точка, pH е определено со неиститрираната јака киселина, додека после еквивалентната точка, pH е определено од концентрацијата на вишокот од јака база. Во водни раствори, кога 90% од титрацијата е завршена, концентрацијата на H_3O^+ е

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \\ &= \frac{(1 \times 10^{-4} \text{ M})(50 \text{ mL}) - (1 \times 10^{-4} \text{ M})(45 \text{ mL})}{50 + 45} = 5.3 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

што одговара на $\text{pH} = 5,3$. Кога титрацијата е 110% завршена, концентрацијата на OH^- е

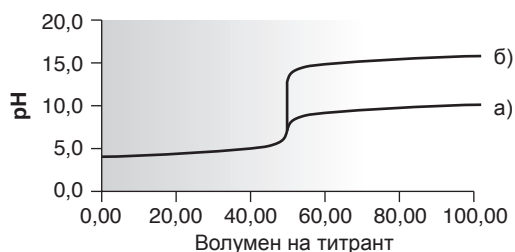
$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} \\ &= \frac{(1 \times 10^{-4} \text{ M})(55 \text{ mL}) - (1 \times 10^{-4} \text{ M})(50 \text{ mL})}{50 + 55} = 4,8 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

или $\text{pOH} = 5,3$. Значи pH е

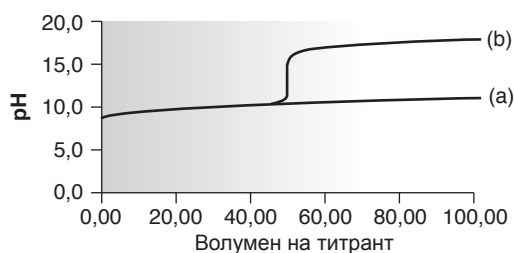
$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14,0 - 5,3 = 8,7$$

Промената на pH , кога титрацијата протекува од 90% на 110% , е

$$\Delta \text{pH} = 8,7 - 5,3 = 3,4$$

**Слика 9.16**

Крива на титрација на 50,00 mL на 10^{-4} M HCl со 10^{-4} M NaOH во (а) вода, $K_w = 1 \times 10^{-14}$ и (б) неводен раствор, $K_s = 1 \times 10^{-20}$.

**Слика 9.17**

Криви на титрација за 50,00 mL на 0,100 M слаба киселина ($pK_a = 11$) со 0,100 M NaOH во (а) вода, $K_w = 1 \times 10^{-14}$; и (б) неводен раствор, $K_s = 1 \times 10^{-20}$. Кај кривата на титрација под (б), претпоставка е дека промената на растворувач не доведува до промената во константата на дисоцијација на слабата киселина.

Издначување

Киселините што се подобри протон донори од растворувачот се издначуваат со киселинската јачината на протонирањот растворувач; базите што се подобри протон акцептори од растворувачот се издначува со базната јачина на депротонирањот растворувач.

Ако истата титрација се одвива во неводен раствор со $K_s = 1 \times 10^{-20}$, pH за 90 % завршена титрацијата е сеуште 5,3. Но, кога е изведено 110 % од титрацијата, pH е

$$pH = pK_s - pOH = 20.0 - 5.3 = 14.7$$

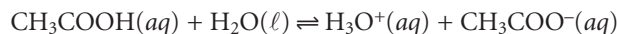
Во овој случај, промената на pH е

$$\Delta pH = 14.7 - 5.3 = 9.4$$

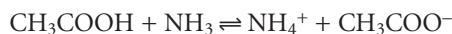
значително поголема од онаа кога титрацијата се одвива во вода. На слика 9.16 се дадени кривите на титрација во водни и во неводни растворувачи. Неводните растворувачи може да се користат и за да се зголеми промената на pH кога се титрираат слаби киселини или бази (слика 9.17).

Друг параметар што влијае на применливоста на титрацијата е константата на дисоцијација на киселините или базите што се титрираат. Повторно, растворувачот игра важна улога. Според Бренштед–Лориевото гледање на киселинско–базното однесување, јачината на било која киселина или база е мерка за способноста за пренесување на протонот од киселината на растворувачот, или од растворувачот на базата. На пример, најсилната киселина што постои во вода е H_3O^+ . Киселините HCl и HNO_3 се сметаат за јаки, бидејќи се подобри протон донори од H_3O^+ . Јаките киселини, во суштина, ги оддаваат сите нивни протони на водата, „издначувајќи ја“ својата јачините со онаа на H_3O^+ . Во друг растворувач, HCl и HNO_3 може да не се однесуваат како јаки киселини.

Кога оцетна киселина, која е слаба киселина, се стави во вода, реакцијата на дисоцијација



не се одвива во голема мерка, бидејќи ацетатниот анјон е појака база од водата а хидрониум јонот е појака киселина од оцетна киселина. Ако оцетната киселина се стави во растворувач кој е појака база од водата, како што е амонијакот, тогаш реакцијата



се одвива во значајна мерка. Всушност, во амонијак, и HCl и CH_3COOH се јаки киселини.

Ако сите други компоненти се еднакви, јачината на слабата киселина расте во растворувач што е побазен од водата, односно јачината на слабата база расте ако се користи растворувач со поголема киселост од водата. Во некои случаи се забележуваат и спротивни ефекти. На пример, pK_b за амонијак е 4,76 во вода и 6,40 во покиселата глацијална оцетна киселина. Спротивно на нашите очекувања, амонијакот е послаба база во покиселите растворувачи. Целосен опис за влијанието на растворувачот на pK_a на слаба киселина или на pK_b на слаба база, е надвор од ова поглавје. Но треба да се има предвид дека титрациите што не се изводливи во вода, може да бидат изводливи во поинаков растворувач.

9Б.4 Репрезентативна метода

Иако секоја киселинско–базна титриметриска метода има свои особености, определувањето на протеини во леб дава нагледен пример за типична постапка.

Метода 9.1

 Определување на протеин во леб⁴

Објаснување на методата. Квантитативните методи за анализа на протеини се темелат на определување на %w/w N во примерокот. Различните житни протеини содржат слични количества на азот па затоа експериментално определениот % w/w N се множи со фактор од 5,7 при што се добива %w/w протеин во примерокот (во просек има 5,7 g од житниот протеин за секој грам на азот). Азотот се определува со Келдаловата метода. Протеинот во примерокот од леб се оксидира во жешка концентрирана H_2SO_4 , при што азотот поминува во NH_4^+ . После алкализирање на растворот, NH_4^+ поминува во NH_3 , а амонијакот се дестилира во колба која содржи познато количество на стандардна јака киселина. На крај, вишокот на јаката киселина се определува со повратна титрација со титрант од стандардна јака база.

Постапка. 2,0 g примерок од леб, претходно исушен на воздух и иситнет до прав, се става во погодна колба за разложување, заедно со 0,7 g на HgO како катализатор, 10 g од K_2SO_4 и 25 ml концентрирана H_2SO_4 . Растворот се загрева до вриење а потоа се остава да врие на тивко сè додака течноста не се избистри а потоа се продолжува со загревање најмалку уште 30 мин. После ладење на температура пониска од собна температура, се додава 200 ml H_2O и 25 ml 4 % w/v K_2S за да се отстрани катализаторот Hg^{2+} . Се додава мало количество Zn гранули што служат како перли за рамномерно вриење и 25 g $NaOH$. Колбата брзо се поврзува со апаратурата за дестилација и NH_3 се дестирира во конусна колба со познато количество на стандардна HCl . Долниот крај на ладилото треба да е вронет во јаката киселина. После завршувањето на дестилацијата, се титрира вишокот на јаката киселина со стандарден раствор на $NaOH$ и притоа се користи метил црвено како визуелен индикатор.

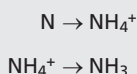
Прашања

1. Оксидирањето на протеинот го претвора азотот во NH_4^+ . Зошто количеството на азот не се определува со титрирање на NH_4^+ со јака база?

Постојат две причини поради кои не треба да се титрира амониум јонот. Прво, NH_4^+ е многу слаба киселина ($K_a = 5,7 \times 10^{-10}$) која при титрација со јака база дава слабо дефинирана завршна точка. Второ, и во случај завршната точка да може да се определи со прифатлива точност и прецизност, самата постапка бара додавање на значително количество H_2SO_4 . По завршувањето на оксидацијата, вишокот на H_2SO_4 ќе биде многу поголемо од добиено количеството NH_4^+ . Присуството на две киселини кои што многу се разликуваат во концентрацијата, води кон комплицирана анализа. Ако концентрацијата на титрантот е слична со онаа на H_2SO_4 , тогаш волуменот во еквивалентната точка за титрацијата на NH_4^+ може да е многу мал, за да се измери со голема точност. Но, ако концентрацијата на титрантот е слична со таа на NH_4^+ , потребниот волумен за неутрализирање на H_2SO_4 ќе биде несоодветно голем.

2. Амонијакот е испарливо соединение, што се докажува со неговиот јак мирис дури и во разредени раствори. Оваа испарливост може да е извор на грешка. Дали таа определена грешка е негативна или позитивна?

Претворањето на N во NH_3 се одвива во следните фази



Секое губење од NH_3 е губење од аналитот и тоа е негативно определена грешка.

- продолжува

продолжува од стр. 297

Дискусија за постапките кои се преземаат во постапката за минимизирање на оваа определена грешка.

Се преземаат три специфични постапки за да се намали губитокот на амонијакот: (1) растворот се лади на температура пониска од собната, пред додавањето на NaOH; (2) колбата за разложување брзо се поврзува со апаратурата за дестилација, по додавање на NaOH; и (3) крајот на кондензаторот од апаратурата за дестилација се вронува во HCl за да се овозможи реакција на амонијакот со HCl пред да се изгуби преку испарување.

3. Како K_2S го отстранува Hg^{2+} и зошто е тоа важно?

Додавањето на сулфиди таложи Hg^{2+} како HgS . Ова е битно затоа што NH_3 формира стабилни комплекси со голем број на метални јони, влучувајќи го и Hg^{2+} . NH_3 што е комплексиран со Hg^{2+} нема да дестилира, давајќи нов извор на определена грешка.

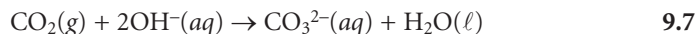
9Б.5 Квантитативни примени

Иако многу од квантитативни примени на киселинско–базната титриметрија се заменети со други аналитички методи, неколку важни примени продолжуваат да бидат на списокот на стандардни методи. Во овој дел ќе бидат разгледани општите примени на киселинско–базната титриметрија за анализа на неоргански и органски соединенија, со акцент на примената во еколошките и клиничките анализи. Но на почетокот, ќе биде разгледан изборот и стандардизацијата на киселинските и базни титранти.

Избор и стандардизирање на титрант Најчестите киселинско–базни титранти не се достапни како примарни стандарди и треба да се стандардизираат пред примената во квантитативните анализи. Стандардизирањето се постигнува титрирајќи ги со познато количество од киселински или базен примарен стандард.

Кај најголемиот број титрации на базни аналити, во водни и неводни растворовачи, како титранти се користат HCl, $HClO_4$ или H_2SO_4 . Растворите на овие титранти најчесто се приготвуваат со разредување на комерцијално достапните концентрирани раствори и се стабилни за подолг временски период. Концентрацијата на концентрираните киселини е само приближно позната*, па затоа концентрацијата на титрантот се определува преку титрација со еден од примарните стандардни слаби бази, дадени во табела 9.7.

Најчестата силна база за титирање на киселински аналити во водни раствори е NaOH. Натриум хидроксидот е достапен во цврста состојба, но и како приближно 50 % w/v раствор. Растворите на NaOH може да се стандардизираат со било кој од примарените стандарди на слаби киселини дадени во табела 9.7. Но, стандардизирањето на NaOH, може да биде усложнето заради онечистување, резултат на следната реакција меѓу CO_2 и OH^-



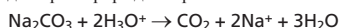
Во присуство на CO_2 , волуменот на употребениот NaOH при титрацијата е поголем од оној потребен за неутрализација на примарениот стандард, бидејќи дел од OH^- реагира со CO_2 .

*Минималните концентрации се 12,1 M HCl; 11,7 M $HClO_4$, и 18,0 M H_2SO_4 .

Табела 9.7 Избрани примарни стандарди за стандардизирање на јака киселина и јака база како титранти

Стандардизирање на киселински титранти, Титрациска реакција		
Примарен стандард		Коментар
Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + 2H ₃ O ⁺ → H ₂ CO ₃ + 2Na ⁺ + 2H ₂ O	a
TRIS	(HOCH ₂) ₃ CNH ₂ + H ₃ O ⁺ → (HOCH ₂) ₃ CNH ₃ ⁺ + H ₂ O	b
Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + 2H ₃ O ⁺ + 3H ₂ O → 2Na ⁺ + 4H ₃ BO ₃	
Стандардизирање на базни титранти Титрациска реакција		
Примарен стандард		Коментар
KHC ₈ H ₄ O ₄	KHC ₈ H ₄ O ₄ + OH ⁻ → K ⁺ + C ₈ H ₄ O ₄ ²⁻ + H ₂ O	c
C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COOH + OH ⁻ → C ₆ H ₅ COO ⁻ + H ₂ O	d
KH(IO ₃) ₂	KH(IO ₃) ₂ + OH ⁻ → K ⁺ + 2IO ₃ ⁻ + H ₂ O	

^a се добива подобра завршната точка за оваа титрација, ако се титрира до втората еквивалентна точка; растворот да се провери за да се отстрани CO₂; и да се ретитрира до втората еквивалентна точка. Во овој случај, реакцијата е



^b TRIS стандард за *tris*-(хидроксиметил)аминометан.

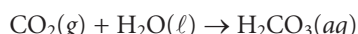
^c KHC₈H₄O₄ е исто позната како калиум хидроген фталат, КНП.

^d Заради слабата растворливост во вода, бензоевата киселина се раствора во мала количина на етанол пред да се разреди со вода.

Затоа, пресметаната концентрација на OH⁻ е прениска. Ова не претставува проблем за титрациите со NaOH ако завршната точка е ограничена на pH помало од 6. Под оваа вредност за pH, CO₃²⁻ што се добива во реакција 9.7, реагира со H₃O⁺ и се добива јаглеродна киселина.

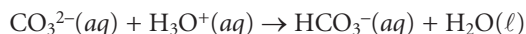


Реакциите 9.7 и 9.8 даваат вкупна реакција

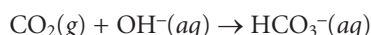


која не вклучува OH⁻. Под овие услови, присуството на CO₂ не влијае на количеството на OH⁻ што се користи во титрацијата и не претставува извор на определена грешка.

На pH помеѓу 6 и 10, за неутрализација на CO₃²⁻ е потребен само еден протон



и вкупната реакција меѓу CO₂ и OH⁻ е



Во овие услови, дел од OH⁻ се троши за неутрализација со CO₂. Резултатот на ова е определена грешка во концентрацијата на титрантот. Ако се користи титрантот за анализа на аналит, што има иста pH вредност на завршната точка како и примарниот стандард што се користел во текот на стандардизација, тогаш определените грешки при стандардизација, се поништуваат со грешката на анализата, и резултатите може сеуште да бидат прецизни.

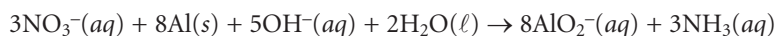
Цврстиот NaOH е секогаш онечистен со карбонати, заради контакт со атмосферата и не може да се употреби за приготвување на раствори на NaOH, што не содржат карбонати. Растворите на NaOH што не содржат карбонати се подготвуваат од 50 % w/v NaOH, бидејќи Na₂CO₃ е нерастворлив во концентриран NaOH. Кога CO₂ е апсорбиран, Na₂CO₃ се таложи на дното од садот, ослободувајќи бескарбонатен

NaOH. Разредувањето мора да се прави со вода, од која е отстранет CO_2 . Со кратко вриење на водата се ослободува CO_2 и по ладењето, може да се користи за приготвување на бескарбонатен раствор на NaOH. Ако се води сметка да се иабегнува контакт со атмосферата, растворот на бескарбонатен NaOH е релативно стабилен кога се чува во полиетиленски шишиња. Стандардните раствори на натриум хидроксид не треба да се чуваат во стаклени шишиња, бидејќи NaOH реагира со стаклото и образува силикати.

Неорганска анализа Киселинско–базната титриметрија е стандардна метода за квантитативни анализи за повеќе неоргански киселини и бази. Стандардните раствори на NaOH може да се користат во анализи за неоргански киселини, како што се H_3PO_4 или H_3AsO_4 , додека стандардни раствори на HCl може да се користат за анализа на неоргански бази како што е Na_2CO_3 .

Неорганските киселини и бази што се преслаби за анализа со водни киселинско–базни титрации, може да се анализираат користејќи поинаков растворувач или со индиректна анализа. На пример, прецизноста при титрирање на борна киселина, H_3BO_3 , со NaOH е намалена заради малата константа на дисоцијација на борна киселина, $5,8 \times 10^{-10}$. Но јачината на борна киселина се наголемува со додавање на манитол во растворот, бидејќи се формира комплекс со боратниот јон. Зголемувањето на K_a до приближно $1,5 \times 10^{-4}$ води до остра завршна точка и попрецизна титрација. Слично, анализата на амониум солите е комплицирана заради малата константа на дисоцијација од $5,7 \times 10^{-10}$ за NH_4^+ . Во овој случај, NH_4^+ може да се претвори во NH_3 при неутрализација со јака база. NH_3 , за кој K_b е $1,8 \times 10^{-5}$, потоа се отстранува со дестилација и се титрира со стандардна јака киселина како титрант.

Неорганските аналити што се неутрални во водни раствори, може сеуште да се анализираат, ако се претворат во киселина или база. На пример, NO_3^- може квантитативно да се анализира ако се редуцира до NH_3 во силно алкални раствори, користејќи Дјуардова легура (Devarda's), која претставува смеса на 50 % w/w Cu, 45 % w/w Al, 5 % w/w Zn.



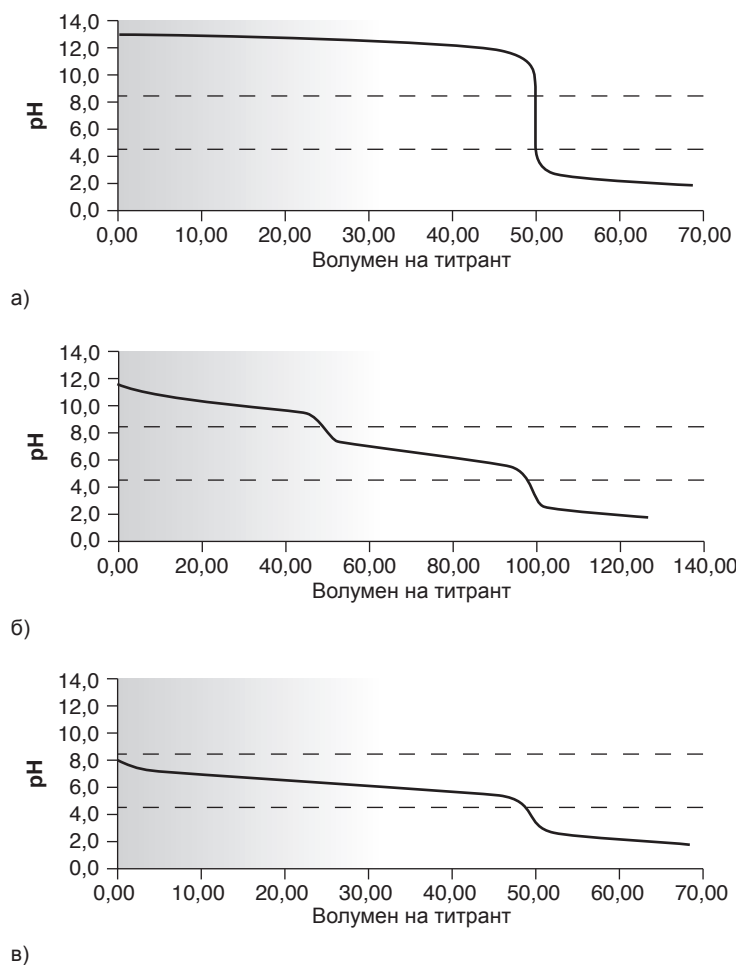
NH_3 се отстранува со дестилација и се титрира со HCl. Алтернативно, NO_3^- може да се титрира како слаба база во киселински неводен растворувач, како што е анхидрид на оцетната киселина, користејќи HClO_4 како титрант.

Киселинско–базната титриметрија продолжува да биде на списокот на стандардни методи за определување на **алкалноста**, киселоста, и слободен CO_2 во вода и анализата на отпадни води. **Алкалноста** е мерка за капацитетот на примерок од вода за неутрализација на киселини и се должи пред сè на OH^- ; HCO_3^- и CO_3^{2-} формите, иако и други слаби бази, како што се фосфати, може да придонесат во вкупната алкалност. Вкупната алкалност се определува со титрација со стандарден раствор од HCl или H_2SO_4 до определена завршна точка, на $\text{pH} = 4,5$, или до завршна точка со бромокрезол зелено. Алкалноста се пресметува како милиграми CaCO_3 на литар.

Кога изворот на алкалноста е ограничен на OH^- ; HCO_3^- и CO_3^{2-} , обете титрации, на $\text{pH} = 4,5$ (завршната точка со бромокрезол зелено) и $\text{pH} = 8,3$ (завршна точка со фенолфталеин или метакрезол пурпур) може да се користат за определување на присутните хемиски видови, како и нивните одделни концентрации. Кривите на титрација за OH^- ; HCO_3^- и CO_3^{2-} , се дадени на слика 9.18. За раствори што содржат само OH^- , волумените на јаки киселини, потребни за постигнување на двете завршни точки се идентични. Ако растворот содржи само HCO_3^- , волуменот на јаката киселина потребен за добивање на завршната точка на $\text{pH} = 8,3$ е нула, додека пак за завршната точка на $\text{pH} = 4,5$ волуменот е повеќе од нула. Кога единствен извор на алкалност е CO_3^{2-} , волуменот на јаката киселина потребен за да се добие завршната точка на $\text{pH} = 4,5$ е два пати поголем од оној потрошен за добивање на завршната точка на $\text{pH} = 8,3$.

алкалност

Мерка на способноста на водата за неутрализирање на киселина.


Слика 9.18

Крива на титрација на (а) 50,00 mL на 0,100 M NaOH со 0,100 M HCl; (б) 50,00 mL од 0,100 M Na₂CO₃ со 0,100 M HCl; и (в) 50,00 mL на 0,100 M NaHCO₃ со HCl. Испрекинатите линии ги покажуваат завршните точки на pH = 8,3 и pH = 4,5.

Анализи на смеси на алкалните OH⁻ и CO₃²⁻, или HCO₃⁻ и CO₃²⁻, се исто така, можни. Да го разгледаме примерот на смеса од OH⁻ и CO₃²⁻. Волуменот на јака киселина потребен за титрација на OH⁻ ќе биде ист, независно дали завршната точка е на pH = 8,3 или pH = 4,5. CO₃²⁻ се титрира до завршна точка pH = 4,5, со двапати повеќе јака киселина споредена со волуменот за титрација на pH = 8,3. Оттука, за смеса на овие два јони, потребниот волумен од јаката киселина за завршна точка на pH = 4,5 е помалку од два пати од оној потребен за завршната точка на pH = 8,3. За смеса од HCO₃⁻ и CO₃²⁻, со слично размислување се заклучува дека потребниот волумен од јаката киселина, за завршна точка на pH = 4,5 е повеќе од два пати од оној потребен за завршната точка на pH = 8,3. Во растворите кои содржат OH⁻ и HCO₃⁻, алкалноста не е стабилна заради образувањето на CO₃²⁻ и не постои. Во табела 9.8 е даден преглед на релациите помеѓу потеклото на алкалноста и волуменот на титрантот потребен за да постигнување на двете завршни точки.

Ацидитет е мерка на капацитетот на водата за неутрализирање на база и пригодно е раздвоен на ацидитет на јака киселина и ацидитет на слаба киселина. Ацидитетот на јаки киселини се должи на присуството на неоргански киселини, како што се HCl, HNO₃, H₂SO₄, и често се сретнува во индустриски отпадни материи и главните одводи во рудниците. Ацидитет на слаби киселина најчесто потекнува од образувањето на H₂CO₃ од растворениот CO₂, но вклучува и дел од хидролизирани

ацидитет

Мерка на способноста на водата за неутрализирање на база.

Табела 9.8 Врска меѓу волумените на завршната точка и потеклото на алкалност

потекло на алкалност	Врска помеѓу волумените во завршната точка
OH ⁻	$V_{pH\ 4.5} = V_{pH\ 8.3}$
CO ₃ ²⁻	$V_{pH\ 4.5} = 2 \times V_{pH\ 8.3}$
HCO ₃ ⁻	$V_{pH\ 8.3} = 0; V_{pH\ 4.5} > 0$
OH ⁻ и CO ₃ ²⁻	$V_{pH\ 4.5} < 2 \times V_{pH\ 8.3}$
CO ₃ ²⁻ и HCO ₃ ⁻	$V_{pH\ 4.5} > 2 \times V_{pH\ 8.3}$

метални јони како што се Fe³⁺, Al³⁺ и Mn²⁺. Оваа киселост, додатно, може да вклучува и органски киселини.

Ацидитетот се определува, титрирајќи со стандарден раствор од NaOH до определени завршни точки на pH = 3,7 и pH = 8,3. Овие завршни точки се определуваат потенциометриски со pH метар или користејќи соодветен индикатор (бромофенол сино за pH = 3,7, и метакрезол пурпур или фенолфталеин за pH = 8,3). Титрирајќи до pH = 3,7 се обезбедува мерка за ацидитетот * за јаки киселини а титрирајќи до pH = 8,3 се добива мерка за вкупниот и ацидитетот. Ацидитетот на слабите киселини се добива како индиректна разлика од вкупниот и ацидитет на јаките киселини. Резултатите се прикажуваат како милиграми на CaCO₃ на литар, што може да се неутрализираат од ацидитетот на еден примерок вода. Алтернативно, за определување за јак и слаб ацидитет, се користи потенциометриска крива на титрација и се применува методологијата на користење на Gran график за определување на двете еквивалентни точки. Овај пристап се користи на пример, за определување на ацидитетот во атмосферски аеросоли.⁵

Водата, во контакт со атмосферата или карбонатни седименти, содржи растворен или слободен CO₂ кој е во рамнотежа со гасовит CO₂ и со растворените карбонатни видови H₂CO₃, HCO₃⁻ и CO₃²⁻. Концентрацијата на слободниот CO₂ се определува со титрирање со стандарден раствор на NaOH, користејќи фенолфталеин за определување на завршната точка на титрацијата, на pH = 8,3. Резултатите се пресметуваат како милиграми CO₂ на литар. Оваа анализа, во основа, е иста како за определување на вкупен ацидитет, и може да се примени само во водни раствори кои не содржат јаки киселини.

Органска анализа Користењето на киселинско–базна титриметрија за анализа на органски соединенија, има важна улога во фармацевтската, биохемиската лабораторија, во лабораторијата за агрокултурата и во лабораторијата за екологија. Најшироко употребувана киселинско–базна титрација е **Келдаловата анализа** за органски азот, опишана во методата 9.1. Оваа метода се користи и во анализи на кофеин и сахарин во фармацевтски продукти, како и за анализа на протеини, вештачки ѓубрива, отпади и седименти. Секој азот во оксидациона состојба –3, може квантитативно да се оксидира до NH₄⁺. Некои ароматични хетероциклични соединенија, како што е пиридин, тешки се оксидираат. За да обезбеди комплетна оксидација, се користи HgO како катализатор. Азот во поинаква оксидациона состојба од –3, како што е нитро– и азо– азотите, често се оксидираат до N₂, при што се добива негативна определена грешка. Со додавање на редуccionен реагенс, како на пример салицилна киселина, се постигнува редукија на азотот до оксидациона состојба, –3 елиминирајќи ги овие извори на грешки. Други примери за елементарни

келдалови анализи
Киселинско–базна титриметриска метода за определување на количество на азот во органски соединенија.

*Ова понекогаш се нарекува „метил оранж ацидитет“, бидејќи порано, метил оранж се употребувал како индикатор.

Табела 9.9 Примери на елементарна анализа што се темелат на киселинско–базна титриметрија

Елемент	Ослободен гас	Реакција, чии продукт е киселина или база што се титрира	Титрација
N	$\text{NH}_3(g)$	$\text{NH}_3(g) + \text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightarrow \text{NH}_4^+(aq) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	Вишокот на H_3O^+ со јака база
S	$\text{SO}_2(g)$	$\text{SO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}_2(aq) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(aq)$	H_2SO_4 со јака база
C	$\text{CO}_2(g)$	$\text{CO}_2(g) + \text{Ba}(\text{OH})_2(aq) \rightarrow \text{BaCO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	вишок на $\text{Ba}(\text{OH})_2$ со јака киселина
Cl	$\text{HCl}(g)$	$\text{HCl}(g) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	H_3O^+ со јака база
F	$\text{SiF}_4(g)$	$3\text{SiF}_4(g) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6(aq) + \text{SiO}_2(s)$	H_2SiF_6 со јака база

^aКиселината или базата што се титрира е означена со **црни** **задебелени** букви

Табела 9.10 Примери на киселинско–базни титриметриски постапки за органски функционални групи, што се темелат на добиена или потрошена киселина или база

Функционална група	Реакција, чии продукт е киселина или база што се титрира	Титрација
естер	$\text{RCOOR}'(aq) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{RCOO}^-(aq) + \text{HOR}'(aq)$	Вишок на OH^- со јака киселина
карбонил	$\text{R}_2\text{C} = \text{O}(aq) + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}(aq) \rightarrow$ $\text{R}_2\text{C} = \text{NOH}(aq) + \text{HCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	HCl со јака база
алкохол ⁶	[1] $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOR} + \text{CH}_3\text{COOH}$ [2] $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$	CH_3COOH со јака база; ROH се определува од разликата на количество потребен титрант за реакција со слепата проба што содржи само ацетатен анхидрид, и количеството што реагира со примерокот.

^aКиселината или базата што се титрира е означена со **црни** **задебелени** букви

⁶ Реакција на ацетилирање [1], се изведува во пиридин за да се избегне хидролизата на анхидриден ацетат во вода. По завршување на ацетилирањето, се додава вода за да го претвори анхидридоот во оцетна киселина [2].

анализи, што се темелат на претворање на елементот во некоја киселина или база се дадени во табела 9.9.

Некои органски функционални групи имаат својства на слаба киселина или слаба база, и можат да се определуваат директно со киселинско–базна титрација. Карбоксилната ($-\text{COOH}$), сулфонатната ($-\text{SO}_3\text{H}$) и фенолната ($-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) функционална група се слаби киселини кои можат успешно да се титрираат во водни или неводни растворувачи. Натриум хидроксид е титрантот за водни растворувачи. Неводните титрации често започнуваат во базен растворувач, како што е етилендиамин, користејќи тетрабутиламониум хидроксид (C_4H_9)₄NOH, како титрант. Алифатичните и ароматичните амини се слаби бази кои може да се титрираат со HCl во водна средина или HClO₄ во глацијална оцетна киселина. Други функционални групи може индиректно да се определуваат, преку реакција на функционалната група што троши или создава киселина или база. Такви примери се прикажани во табелата 9.10.

Повеќе фармацевтски компоненти се слаби киселини или бази и може да се анализираат во водни или неводни киселинско–базни титрации; на пример, салицилната киселина, фенобарбитол, кафеин и сулфаниламид. Амино киселините и протеините може да се анализираат во глацијална оцетна киселина, користејќи HClO₄ како титрант. На пример, постапката за определување на количеството на достапен хранлив протеин се темели на киселинско–базна титрација на остатокот на лизин.⁶

Квантитативни пресметки Во киселинско–базната титриметрија, квантитативната релација меѓу аналитот и титрантот се определува од соодветните стехиометриски реакции. Како што е истакнато во секцијата 2В, стехиометриските пресметки може да се упростат ако се применат соодветните принципи за еднаквост. Во било која киселинско–базна реакција, бројот на пренесени протони помеѓу киселината и базата е еднаков, така што

$$\frac{\text{оддадени молови на } \text{H}^+}{\text{молови на киселина}} \times \text{молови на киселина} = \frac{\text{примени молови на } \text{H}^+}{\text{молови на база}} \times \text{молови на база}$$

Следниот пример ја покажува примената на овој пристап при директна анализа на еден аналит.

Пример

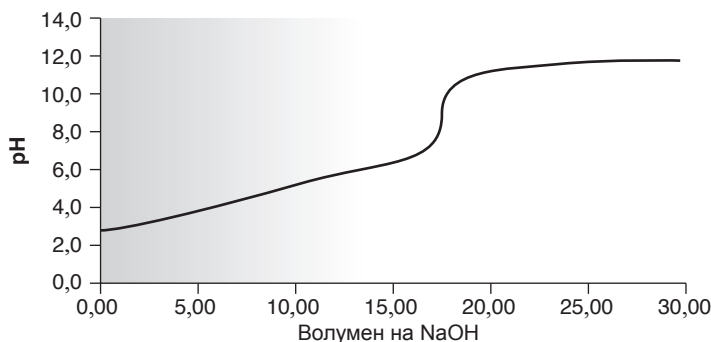
Пример 9.2

50,00 mL примерок на сок од цитрон трошат 17,62 mL на 0,04166 M NaOH, до завршна точка на титрација со фенолфталеин (слика 9.19a). Изрази го ацидитетот на примерокот како грами лимонска киселина, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, во 100 mL примерок.

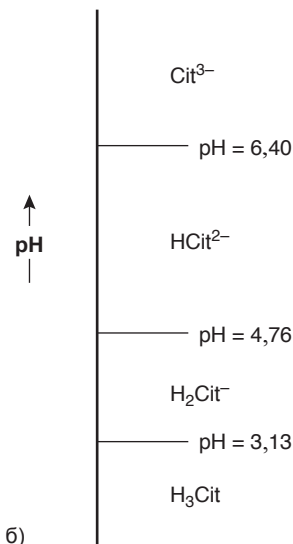
РЕШЕНИЕ

Лимонската киселина е трипротонска слаба киселина, и затоа прво треба да се определи до која еквивалентна точка ќе се одвива титрацијата. Трите киселински константи на дисоцијација се

$$\text{p}K_{a1} = 3,13 \quad \text{p}K_{a2} = 4,76 \quad \text{p}K_{a3} = 6,40$$



a)



b)

Слика 9.19

(а) Крива на титрација на 50,00 mL на 0,00489 M раствор на лимонска киселина, со 0,04166 M NaOH како титрант; (б) скалест дијаграм за лимонска киселина

Завршна точка на титрација со фенолфталеин е на базно рН, околу 8,3 и се постигнува само ако титрацијата се одвива до третата еквивалентна точка (слика 9.19 б); така што



Со соодветна замена за моловите на лимонска киселина и моловите на NaOH се добива следната равенка

$$\frac{3 \times g \text{ лимонска киселина}}{M \text{ лимонска киселина}} = C_b \times V_b$$

Масата на лимонска киселина во грами.

$$\frac{C_b \times V_b \times M \text{ лимонска киселина}}{3} = \frac{(0.04166 \text{ M})(0.01762 \text{ L})(192.13 \text{ g/mol})}{3}$$

$$= 0.04701 \text{ g лимонска киселина}$$

Бидејќи оваа маса на лимонска киселина е пресметана во 50,00 mL, концентрацијата на лимонска киселина во сокот од цитрон е 0,09402 g/100 mL.

Пример

Пример 9.3

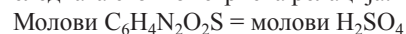
Чистотата на фармацевтскиот препарат сулфаниламид, $C_6H_4N_2O_2S$, се определува со оксидација на сулфурот до SO_2 и пропуштање на SO_2 низ H_2O_2 при што се добива H_2SO_4 . Киселината, потоа, се титрира со стандарден раствор на NaOH во присуство на бромотимол сино до завршната точка на титрација, при што обата протони од киселината се неутрализираат. Пресметајте ја чистотата на препаратот, ако 0,5136 g примерок трошат 48,13 mL од 0,1252 M NaOH.

РЕШЕНИЕ

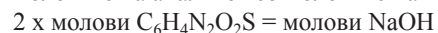
Од еднаквост на протоните во титрациската реакција,



Бидејќи целиот сулфур во H_2SO_4 потекнува од сулфаниламидот, се поставува следната стехиометриска релација.



Комбинирајќи ги двете равенките, се добива една равенка која ги поврзува моловите на анализот со моловите на титрантот.



Правејќи соодветни замени за моловите на сулфаниламид и моловите на NaOH се добива

$$\frac{2 \times g \text{ сулфаниламид}}{M \text{ сулфаниламид}} = C_b \times V_b$$

Од овде може да се пресмета масата на сулфаниламид во грами

$$\frac{C_b \times V_b \times M_{\text{сулфаниламид}}}{2} = \frac{(0,1251 \text{ M})(0,04813 \text{ L})(168,18 \text{ g/mol})}{2}$$

$$= 0,5063 \text{ g сулфаниламид}$$

Оттука, чистотата на препаратот е

$$\frac{\text{g сулфаниламид}}{\text{g примерок}} \times 100 = \frac{0,5063 \text{ g}}{0,5136 \text{ g}} \times 100 = 98,58\% \text{ w/w сулфаниламид}$$

Овој пристап може лесно да се прошири и за повратни титрации, како што е покажано во следниот пример.

Пример

Пример 9.4

Со Келдалова анализа за азот, определено е количеството на протеин во примерок од сирење. По загревањето на 0,9814 g примерок од сирењето, азотот е оксидиран до NH_4^+ , претворен во NH_3 со NaOH , и дестилиран во колба што содржи 50,00 mL од 0,1047 M HCl . Со повратна титрација, вишокот на HCl е титриран со 22,84 mL 0,1183 M NaOH , во присуство на бромтимол сино за да се добие завршна точка на титрација. Да се пресмета резултатот % w/w за протеини во сирењето, ако се има предвид дека во повеќе млечни производи, на секој грам азот одговараат 6,38 g од протеин.

РЕШЕНИЕ

Во овој случај, HCl реагира со две различни бази, така што

$$\text{Молови на HCl} = \text{молови на HCl со NH}_3 + \text{молови на HCl со NaOH}$$

За протоните се пресметува:

$$\text{Молови HCl што реагираат со NH}_3 = \text{молови NH}_3$$

$$\text{Молови HCl што реагираат со NaOH} = \text{молови NaOH}$$

Според законот за одржување на масите, за масата на азот се добива следната равенка

$$\text{Молови NH}_3 = \text{молови N}$$

Комбинирајќи ги овие четири равенки се добива конечната стехиометриска равенка

$$\text{Молови HCl} = \text{молови N} + \text{молови NaOH}$$

Со соодветните замени за молови на HCl , N и NaOH се добива

$$C_a \times V_a = \frac{\text{g N}}{A_N} + C_b \times V_b$$

каде што се добива масата на азот, во грами

$$\text{g N} = (C_a \times V_a - C_b \times V_b) \times A_N$$

$$(0,1047 \text{ M} \times 0,05000 \text{ L} - 0,1183 \text{ M} \times 0,02284 \text{ L}) \times 14,01 \text{ g/mol} = 0,03549 \text{ g N}$$

Од овде, масата на протеинот е

$$\frac{6,38 \text{ g протеин}}{\text{g N}} \times 0,03549 \text{ g N} = 0,2264 \text{ g протеин}$$

и % w/w протеин е

$$\frac{\text{g протеин}}{\text{g примерок}} \times 100 = \frac{0,2264 \text{ g}}{0,9814 \text{ g}} \times 100 = 23,1 \% \text{ w/w протеин}$$

Веќе беше кажано дека киселинско-базните титрации може да се користат за анализа на смеси од киселини или бази при што се постигнуваат повеќе еквивалентни точки. Концентрацијата на секој аналит е определена преку волуменот на титрантот потребен за да се постигнат поединечни еквивалентни точки.

Пример

Пример 9.5

Алкалноста на природната вода најчесто потекнува од OH^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- , кои може да се рагледуваат поединечно или во комбинација. За титрирање на 100,0 mL примерок до $\text{pH} = 8,3$, потребни се 18,76 mL 0,02812 M раствор на HCl. За вториот 100,0 mL аликвот е потребно 48,12 mL од истиот титрант, за да се постигне $\text{pH} = 4,5$. Да се определи потеклото на алкалноста и нивните концентрации во делови од милион.

РЕШЕНИЕ

Бидејќи волуменот на титрантот потребен за да се постигне $\text{pH} = 4,5$ е два пати поголем, од потребниот за постигнување на $\text{pH} = 8,3$, според табела 9.8, алкалноста на примерок потекнува од присуството на CO_3^{2-} и HCO_3^- . Титрирајќи до $\text{pH} = 8,3$, CO_3^{2-} се неутрализира до HCO_3^- , но реакцијата на титрантот не продолжува со HCO_3^- (види слика 9.146). Така што,

$$\text{Молови HCl на pH } 8,3 = \text{молови } \text{CO}_3^{2-}$$

или

$$C_a \times V_{a, \text{pH } 8,3} = \frac{\text{g } \text{CO}_3^{2-}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

За определување на масата на карбонати во грами

$$\text{g } \text{CO}_3^{2-} = C_a \times V_{a, \text{pH } 8,3} \times M_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$0,02812 \text{ M} \times 0,01867 \text{ L} \times 60,01 \text{ g/mol} = 0,03151 \text{ g } \text{CO}_3^{2-}$$

Концентрацијата на CO_3^{2-} е

$$\frac{\text{mg } \text{CO}_3^{2-}}{\text{литар}} = \frac{31,51 \text{ mg}}{0,1000 \text{ L}} = 315,1 \text{ ppm } \text{CO}_3^{2-}$$

Со титрација до втората завршна точка на $\text{pH} = 4,5$ се неутрализира CO_3^{2-} до HCO_3^- , и HCO_3^- до H_2CO_3 , (види слика 9.18 б,в). Оттука, Молови HCl на $\text{pH } 4,5 = 2 \times \text{молови } \text{CO}_3^{2-} + \text{молови } \text{HCO}_3^-$

или

$$\text{молови HCl до pH } 4,5 = 2 \times \text{молови } \text{CO}_3^{2-} + \text{молови } \text{HCO}_3^-$$

$$C_a \times V_{a, \text{pH } 4.5} = \frac{2 \times g \text{ CO}_3^{2-}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} + \frac{g \text{ HCO}_3^-}{M_{\text{HCO}_3^-}}$$

Масата на бикарбонатите изразена во грами е

$$g \text{ HCO}_3^- = \left(C_a \times V_{a, \text{pH } 4.5} - \frac{2 \times g \text{ CO}_3^{2-}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \right) \times M_{\text{HCO}_3^-}$$

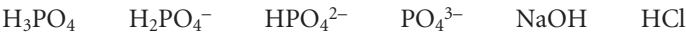
$$\left(0.02812 \text{ M} \times 0.04812 \text{ L} - \frac{2 \times 0.03151 \text{ g}}{60.01 \text{ g/mol}} \right) \times 61.02 \text{ g/mol} = 0.01849 \text{ g HCO}_3^-$$

Концентрацијата на HCO_3^- е

$$\frac{\text{mg HCO}_3^-}{\text{литар}} = \frac{18.49 \text{ mg}}{0.1000 \text{ L}} = 184.9 \text{ ppm HCO}_3^-$$

9Б.6 Квалитативни примени

Покажани беа примери за квалитативната примена на киселинско–базната титриметрија при определување на хемиските видови што влијаат на алкалноста на водата (види пример 9.5). Ова се применува и за други системи. На пример, за определување на составот раствори кои содржат една или две од следните видови:



може да се определи со титрирање со некоја јака киселина или јака база во присуство на метил оранж и фенолфталейн до завршната точка на титрација. Како што е прикажано во табела 9.11, секој вид, или смеса од видови имаат карактеристичен однос помеѓу волумените на титрантот потребени за постигнување на двете завршни точки на титрацијата.

Табела 9.11 Волуменски односи до завршната точка при титрација на раствори од фосфатни видови, со HCl и NaOH

Состав на растворот	Волуменски односи до завршните точки, при титрација со јака база како титрант ^a	Волуменски односи до завршните точки, при титрација со јака киселина како титрант ^b
H_3PO_4	$V_{\text{PH}} = 2 \times V_{\text{MO}}$	— ^b
H_2PO_4^-	$V_{\text{PH}} > 0; V_{\text{MO}} = 0$	—
HPO_4^{2-}	—	$V_{\text{MO}} > 0; V_{\text{PH}} = 0$
PO_4^{3-}	—	$V_{\text{MO}} = 2 \times V_{\text{PH}}$
HCl	$V_{\text{PH}} = V_{\text{MO}}$	—
NaOH	—	$V_{\text{MO}} = V_{\text{PH}}$
HCl и H_3PO_4	$V_{\text{PH}} < 2 \times V_{\text{MO}}$	—
H_3PO_4 и H_2PO_4^-	$V_{\text{PH}} > 2 \times V_{\text{MO}}$	—
H_2PO_4^- и HPO_4^{2-}	$V_{\text{PH}} > 0; V_{\text{MO}} = 0$	$V_{\text{MO}} > 0; V_{\text{PH}} = 0$
HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}	—	$V_{\text{MO}} > 2 \times V_{\text{PH}}$
PO_4^{3-} и NaOH	—	$V_{\text{MO}} < 2 \times V_{\text{PH}}$

^a V_{MO} и V_{PH} се, волуменот на титрантот потребен за постигнување на завршните точки со метил оранж и фенолфталейн соодветно.

^bКога не е дадена информација, волуменот на титрантот потребен за да се добие завршната точка е нула

9Б.7 Карактеристични определувања

Определувањето на еквивалентна маса и определувањето на киселинско–базната константа на дисоцијација ја покажува примената на киселинско–базната титриметрија за карактеристични определувања.

Еквивалентни маси Киселинско–базните титрации може да се користат за карактеризација на хемиските и на физичките својства на супстанциите. Еден едноставен пример е определувањето на еквивалентната маса на киселините и базите. Во оваа метода, маса на примерок од чиста киселина или база, измерена со доволна точност, се титрира до добро дефинирана еквивалентна точка користејќи монопротонска јака киселина или јака база. При претпоставка дека титрацијата вклучува пренос на n протони, тогаш бројот на моловите на титрантот потребни за да се добие еквивалентна точка е

$$\text{Молови титрант} = n \times \text{молови аналит}$$

и формулата за масата е

$$M = \frac{\text{g аналит}}{\text{молови аналит}} = n \times \frac{\text{g аналит}}{\text{молови титрант}}$$

Бидејќи вистинскиот број протони разменети помеѓу аналитот и титрантот не е утврден, еквивалентната маса на аналитот (E) се дефинира како формулска маса кога $n = 1$. Вистинската формулска маса е целоброен производ од пресметаната еквивалентна маса.

$$M = n \times E$$

Ако се титрира монопротонска слаба киселина со јака база, E и M се идентични. Ако слабата киселина е двопротонска, се титрира до втората еквивалентна точка, и тогаш M ќе биде двапати поголема од E .

Пример 9.6

0,2521 g примерок на непозната слаба киселина се титрира со 0,1005 M раствор на NaOH. До завршната точка со фенолфталеин се потребни 42,68 mL. Да се определи еквивалентната маса на соединението. Кое од следните соединенија е најверојатниот кандидат за непознатата слаба киселина?

аскорбинска киселина	$C_6H_8O_6$	$E = 176,1$	монопротонска
малонска киселина	$C_3H_4O_4$	$E = 104,1$	дипротонска
ќилибарна киселина	$C_4H_6O_4$	$E = 118,1$	дипротонска
лимонска киселина	$C_6H_8O_7$	$E = 192,1$	трипротонска

РЕШЕНИЕ

Моловите на NaOH кои се потребни за да се добие завршната точка е

$$C_b \times V_b = 0,1005 \text{ M} \times 0,04268 \text{ L} = 4,289 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

а еквивалентната маса изнесува

$$E = \frac{\text{g аналит}}{\text{молови аналит}} = \frac{0,2521 \text{ g}}{4,289 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 58,78 \text{ g/mol}$$

*види ја секција 2Б.2 во врска со хемиска еквивалентност и еквивалентна маса.

Можните формули за масите за непозната слаба киселина се

$$\text{за } n = 1: M = E = 58,78 \text{ g/mol}$$

$$\text{за } n = 2: M = 2 \times E = 117,6 \text{ g/mol}$$

$$\text{за } n = 3: M = 3 \times E = 176,3 \text{ g/mol}$$

Ако слабата киселина е монопротонска, M мора да биде 58,78 g/mol, со што се елиминира аскорбинската киселина. Ако слабата киселина е двопротонска, M може да биде или 58,78 g/mol или 117,6 g/mol, зависно од тоа дали титрацијата се одвива до првата или до втората еквивалентна точка. Ќилибарната киселина, со маса 118,1 g/mol е можното решение, но не и малонската киселина. Ако аналитот е трипротонска слаба киселина, тогаш M мора да биде 58,78 g/mol, 117,6 g/mol или 176,3 g/mol. Ниту една од овие вредности не е блиска до формулската маса за лимонска киселина, со што оваа киселина се елиминира како можно решение. Само ќилибарната киселина одговара на условите на задачата.

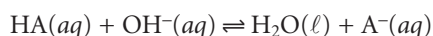
Константи на рамнотежа Друга примена на киселинско-базните титрации е определувањето константи на рамнотежа. На пример, при титрација на слаба киселина, HA , со јака база, константата на дисоцијација, за слаба киселина е

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad 9.9$$

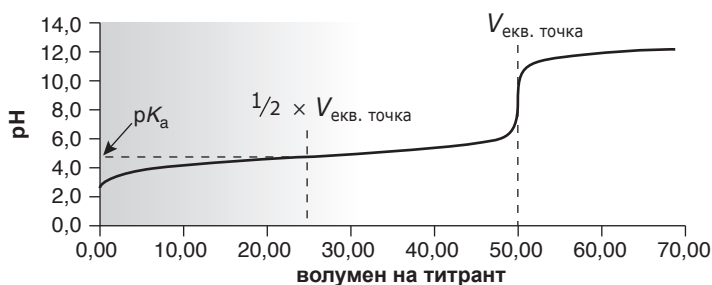
Кога концентрациите на HA и A^- се еднакви, равенката 9.9 се упрости до $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ или $\text{pH} = \text{p}K_a$. Така, $\text{p}K_a$ за слаба киселина може да се определи со мерење на pH на раствор во кој токму половина од слабата киселина е неутрализирана. На кривата на титрација, положбата до половина титрација се изведува од половината волумен на титрантот потребен за постигнување на еквивалентната точка. Како што е прикажано на слика 9.20, проценка на вредноста на $\text{p}K_a$ за слабата киселина може да се добие директно од кривата на титрација.

Оваа метода дава прифатлива проценка за $\text{p}K_a$ под услов слабата киселина да не е ни премногу слаба или премногу јака. Прикажани се овие два гранични случаи: во првиот случај, за доволно јака киселината, пред отпочнувањето на титрацијата таа е дисоцирана повеќе од 50 %. Како резултат на тоа, концентрацијата на HA пред еквивалентната точка е секогаш помала од концентрацијата на A^- , и затоа нема точка долж кривата на титрација во која $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$.

Во вториот случај, ако киселината е многу слаба, константата на рамнотежа за реакцијата на титрација



може да биде толку мала, што до еквивалентната точка да реагира помалку од 50 % HA . Во овој случај, концентрацијата на HA пред еквивалентната точка е секогаш поголема од A^- . Значи, ако $\text{p}K_a$ е определена со титрација до половина од еквива-



Слика 9.20

Проценка на $\text{p}K_a$ за слаба киселина од кривата на титрација со јака база.

лентната точка, за случаи на појаки слаби киселини е со превисока вредности додека е со прениски вредности за случаи на многу слаби киселини.

Вториот пристап за определување на pK_a на некоја киселина е претставување на кривата на титрација во линеарна форма како Гранов график. На пример, беше кажано дека титрацијата на слаба киселина со јака база може да биде графички претставена во линеарна форма користејќи ја следната равенка

$$V_b \times [H_3O^+] = K_a \times V_{eq} - K_a \times V_b$$

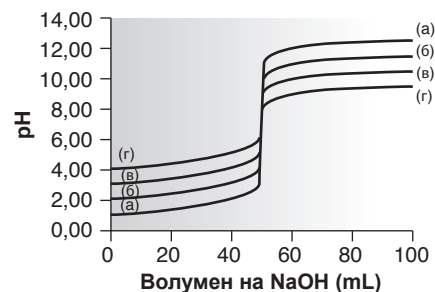
Претставувајќи ја графички зависноста $V_b \times [H_3O^+]$ во однос на V_b , за волумени помали од волуменот во еквивалентната точка, се добива права линија со коефициент на правец $-K_a$. Разработени се и други линеаризации, при што се користат сите точки од кривата на титрација⁷ или не се применуваат претпоставки⁸. Ваков пристап за определување на константите на киселини бил користен за проучување на киселинско–базните својства на хуминските киселини, кои се јавуваат во природата и претставуваат органски киселини со големи молекулски маси и со повеќекратни киселински места. При едно испитување било најдено дека примерок од хуминска киселина има шест места што може да се титрираат, од кои три биле идентификувани како карбоксилни киселини, две како секундарни или терциерни амини, и една била идентификувана како фенолна група.

9Б.8 Оценка на киселинско–базната титриметрија

Област на примена Кај киселинско–базната титрација, волуменот на титрантот потребен за постигнување еквивалентна точка е пропорционален со апсолутното количество на анализитот што се наоѓа во аналитичкиот раствор. И покрај тоа, промената на pH во еквивалентната точка, а со тоа и применливоста на киселинско–базната титрација, е функција од концентрација на анализитот во растворот што се титрира.

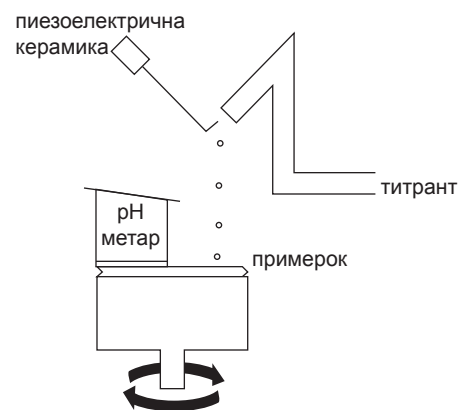
Кога примерокот е достапен како раствор, најниската концентрација на анализитот што може лесно да се анализира изнесува приближно до 10^{-3} M (слика 9.21). Ако на пример, анализитот има молекуларска маса 120 g/mol, долна концентрациона граница е 120 ppm. Кога анализитот е во цврста состојба, прво треба да се преведе во раствор со доволно голем волумен за да може да се следи завршната точка на титрацијата со визуелен индикатор или со соодветна сонда. Под претпоставка дека минималниот волумен е 25 mL, а долната концентрациона граница изнесува 120 ppm, тогаш примерокот треба да содржи најмалку 3 mg од анализитот. Киселинско–базните титрации на цврсти или на растворени примероци, според тоа, се ограничени на макро и семимикро анализитите (в. слика 3.6, поглавје 3). Кај анализата на гасови, може да се достигне ниво на анализи во траги, со внесување на големи волумени на гас низ соодветен колекторски раствор.

Направени се обиди да се развијат методи за изведување киселинско–базни титрации на многу пониска концентрациска скала. Во еден таков експеримент, што се темели на капиларен ефект, примероци од 20 – 100 μ L преку биле поставени меѓу pH електрода со рамна површина и електрода од челик што не кородира.¹⁰ Титрантот бил додаван со помош на осцилаторен пиезоелектричен керамички уред кој вовлекува и извлекува стаклено стапче, свиткано под агол, во цевче поврзано со резервоарот со титрант (слика 9.22). При секое извлекување на стакленото стапче, од цевката истекува микрокапка од титрантот со волумен од приближно 2 nL. Микрокапките паѓаат на челична прачка на која се наоѓа примерокот. Мешањето се врши со ротирање на прачката со 120 вртежи/мин. Помеѓу секое последователно мерење на pH се испуштаат вкупно 450 микрокапки, со вкупен волумен од 0,81 – 0,84 μ L. Потоа се конструира крива



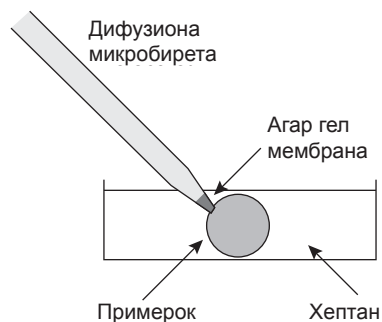
Слика 9.21

Крива на титрација за (а) 10^{-4} M HCl, (б) 10^{-3} M HCl, (в) 10^{-2} M HCl, (г) 10^{-1} M HCl. Во сите случаи титрантот е еквивалентен раствор на NaOH.

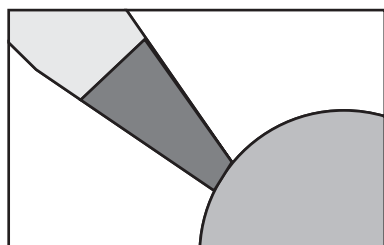


Слика 9.22

Шематски приказ за апаратура за титрација со микрокапка.



а)



б)

Слика 9.23

(а) Систем за дифузиона микротитрација;
(б) на зголемениот цртеж се гледа врвот на дифузиона микробирета во контакт со капка од примерокот.

на титрација. Оваа метода е употребена за титрирање на раствори на 0,1 М HCl и 0,1 М CH₃COOH со 0,1 М NaOH. Апсолутните грешки се во граници од +0,1 % до -4,1 %, со релативна стандардна девијација од 0,15 % до 4,7 %. Најмалиот, успешно иститриран волумен на примерок, изнесувал 20 µL.

Во поново време е опишана метода во која киселинско-базната титрација се изведува во една капка од растворот.¹¹ Титрантот се додава со микробирета направена од стаклена капиларна микропипета (слика 9.23). Врвот на микропипетата е со димензии 1–2 µm, и е исполнет со мембрана од агарен гел. Врвот на микробиретата се внесува во капка од раствор на примерокот, суспендиран во хептан, и се остава титрантот да дифундира во примерокот. Титрацијата се следи визуелно со обоен индикатор и се мери времето потребно за постигнување на завршната точка. Брзината на дифузијата на титрантот од микробиретата мора да се определи со калибрација. Откако е извршена калибрација, времето до завршната точка на титрацијата може да се преведе во волумен. Примероците често се со волумен од редот на пиколитри (10⁻¹² L), при што најмалиот примерок изнесувал 0,7 pL. Прецизноста на титрациите обично е околу 2 %.

За титрации изведени со микролитарски или пиколитарски волумени на примерокот потребни се помали апсолутни количества аналит. На пример, дифузионите титрации биле успешно изведени со количество на азотна киселина од 29 фемтомолови (10⁻¹⁵ mol). Сепак, аналитот мора да биде присутен во примерокот во макро или микро концентрации, за титрацијата да биде извршена точно и прецизно.

Точност Кога се работи со макро или семимикро количества од примероците, киселинско-базните титрации може да се извршат со релативни грешки од 0,1–0,2 %. Главниот ограничувачки фактор на точноста е разликата помеѓу завршната точка и еквивалентната точка на титрација.

Прецизност Релативната прецизност на киселинско-базните титрации зависи, пред сè, од прецизноста со која може да се измери волуменот во завршната точка и сигналот на завршната точка. При оптимални услови, киселинско-базните титрации може да се изведат со релативна прецизност од 0,1–0,2 %. Релативната прецизност може да се подобри ако се користи бирета со што е можно поголем волумен, при што треба да се настојува да се искористи што е можно поголем дел од нејзиниот волумен за постигнување на завршната точка. Бирети со помали волумени се употребуваат кога се работи со скапи титриметриски реагенси, или за да се намали загадувањето од употребените отровни реагенси, или, пак, ако титрацијата треба да се изведе брзо, за да се избегнат конкурентните хемиски реакции. Автоматските титратори особено се погодни при титрации за кои се потребни мали волумени титрант, бидејќи прецизноста со која може да се измери волуменот е значително подобра (обично околу ± 0,05 % од волуменот на биретата).

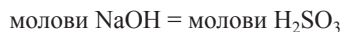
Прецизноста на сигналот во завршната точка зависи од методата којашто се користи за определување на завршната точка и од обликот на кривата на титрација. Со визуелен индикатор, прецизноста на сигналот на завршната точка обично е меѓу ± 0,03 mL и 0,10 mL. Завршните точки определени со директно следење често може да се определат со поголема прецизност.

Осетливост Во општ случај, за киселинско-базна титрација може да се напише следната општа аналитичка равенка

$$\text{волумен на титрант} = k \times \text{молови на аналит}$$

каде k , осетливоста, е одредена со стехиометрискиот однос меѓу аналитот и титрантот. При тоа, за оваа равенка, претпоставка е дека е анализирана слепа проба, за да се изврши корекција на сигналот за волуменот потрошен за реакција на титрантот со реагенсите.

На пр., разгледано е определување на сулфуреста киселина, H₂SO₃, со титрирање со NaOH до првата еквивалентна точка. Од законот за зачувување на протоните, може да се напише



Заменувајќи ја моларноста и волуменот на титрантот за молови и со преуредување се добива

$$V_b = \frac{1}{C_b} \times \text{молови } H_2SO_3 \quad 9.10$$

каде што k е еквивалентно со

$$k = \frac{1}{C_b}$$

Постојат два начини со кои може да се зголеми осетливоста. Првиот и најочигледниот е да се намали концентрацијата на титрантот, бидејќи таа е обратно пропорционална со осетливоста k . Вториот начин, кој може да се употреби само ако анализот е мултипротонски, е да се титрира до подоцнежната еквивалентна точка. На пр., кога H_2SO_3 се титрира до втората еквивалентна точка, равенката 9.10 станува

$$V_b = 2 \times \frac{1}{C_b} \times \text{молови } H_2SO_3$$

при што k е еднакво на

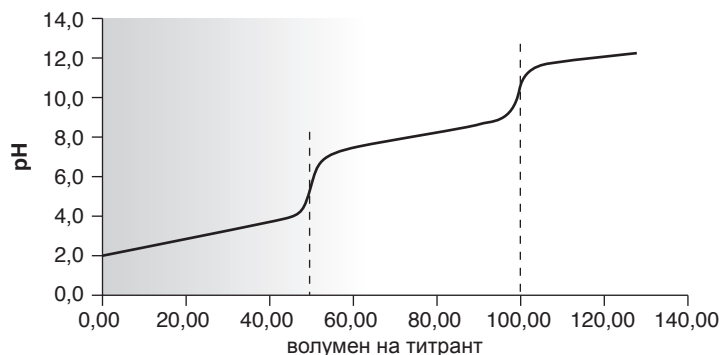
$$k = \frac{2}{C_b}$$

Меѓутоа, во практика, секое подобрување на осетливоста на некоја киселинско–базна титрација што е резултат на зголемување на вредноста на k , резултира со намалувањето на прецизноста на мерењето на волуменот во еквивалентната точка, ако биретата треба повторно да се наполни. Затоа, стандардните аналитички постапки за киселинско–базна титриметрија најчесто се пропишани така што предвидуваат 60–100 % искористување на волуменот на биретата.

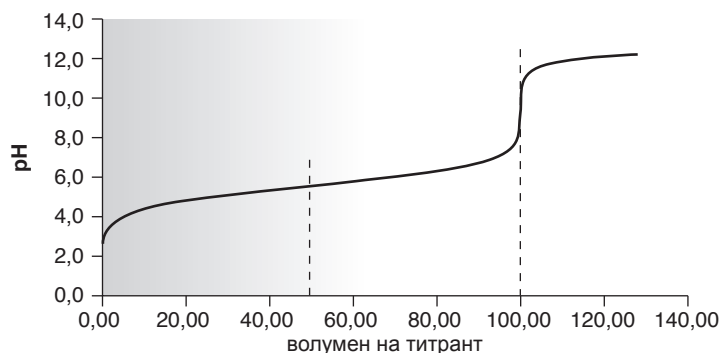
Селективност Киселинско–базните титранти не се селективни. Пример, јака база како титрант се неутрализира со секоја киселина, без оглед на нејзината јачина. Затоа, селективноста е условена со релативната киселинска или базна јачина на анализот и на интерферентот. Треба да се земат предвид два гранични случаи. Прво, ако анализот е појаката киселина или база, тогаш титрантот ќе започне да реагира со анализот пред да почне да реагира со интерферентот. Изводливоста на ваквата анализа зависи од тоа дали реакцијата на титрантот со интерферентот влијае врз точното определување на еквивалентната точка на анализот. Ако константите на дисоцијација на киселините се значително различни, завршната точка на анализот може точно да се определи (слика 9.24 а). Обратно, ако константите на дисоцијација на анализот и на интерферентот се слични, тогаш не може да се очекува точност во определувањето на завршната точка на анализот (слика 9.24 б). Во последниот случај, квантитативна анализа на анализот не е можна.

Во вториот граничен случај, анализот е послаба киселина или база од интерферентот. Во тој случај, волуменот потребен за да се постигне еквивалентната точка на анализот е одреден од концентрациите и на анализот и на интерферентот. За да се земе предвид влијанието на интерферентот, неговата еквивалентната точка мора да биде воочлива. И тука, ако константите на дисоцијација за анализот и на интерферентот се значајно различни, тогаш определувањето на анализот е можно. Ако, пак, константите на дисоцијација се слични, може да се одреди само една еквивалентна точка, така што волуменот на еквивалентната точка не може да се раздвои на удел на анализот и на интерферентот.

Време, цена и опрема Во споредба со повеќето гравиметриски методи, за киселинско–базните титрации е потребно пократко време. Сепак, тоа е подолго од повеќето инструментални методи за анализи, особено кога се анализираат повеќе примероци. Со достапноста на инструменти за автоматска титрација, долгото време на анализа



а)



б)

Слика 9.24

Криви на титрација за 50,00 mL смеша од 0.100 M HA и 0.100 M HB со 0.100 M NaOH, каде (а) $pK_{a,HA} = 3$ и $pK_{a,HB} = 8$; и (б) $pK_{a,HA} = 5$ и $pK_{a,HB} = 6$. Испрекинатите линии покажуваат каде се наоѓаат двете еквивалентни точки.

станува помал проблем. Кога титрацијата се изведува рачно, потребна е скроман прибор (бирета и, по можност, pH метар), кој е ефтин, достапен во повеќето лаборатории и лесен за одржување. Прибор за автоматска титрација може да се набави за околу \$3000.

9В Титрации базирани на реакции на комплексирање

Првите титриметриските примени што се темелат на образување метал–лиганд комплекс се однесувале на определување на цијаниди и хлориди со Ag^+ и Hg^{2+} , соодветно, како титранти. И двете методи биле развиени од Либиг [Justus Liebig (1803 – 1873)] во 1850 година. Користењето монодентатни лиганди, како што се Cl^- и CN^- , ја ограничувало примената на **комплексометриските титрации** за анализа на метали што формираат само еден стабилен комплекс, како што се $Ag(CN)_2^-$ и $HgCl_2$. Други потенцијални метал–лигандни комплекси, како што е CdI_4^{2-} , не се аналитички применливи поради последователно формирање серија метални комплекси (CdI^+ , CdI_2 , CdI_3^- и CdI_4^{2-}), што доведува со слабо дефинирана завршна точка.

Применливоста на комплексометриските титрации се зголемува со воведувањето, од страна на Шварценбах (Schwarzenbach) во 1946, на аминокарбоксилните киселини како повеќедентатни лиганди што формираат стабилен 1:1 комплекс со метален јон. Најшироко применуван, од овие нови лиганди е етилендиаминететраоцетна киселина, EDTA, која формира стабилен комплекс 1:1 со повеќе метални јони. Првата примена на EDTA како титрант датира од 1946 година, кога Шварценбах вовел

комплексометриска титрација

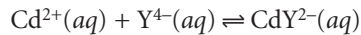
Титрација при која реакцијата помеѓу аналитот и титрантот е реакција на комплексирање.

металохромни бои како визуелни индикатори за означување на завршната точка во комплексометриската титрација.

9B.1 Хемиски својства на EDTA

Етилендиаминететраоцетна киселина или EDTA, е аминокарбоксилна киселина. Структурата на EDTA е прикажана на слика 9.25 а. EDTA, којашто е Луисова киселина, има шест сврзувачки места (четири карбоксилни групи и две amino групи), кои даваат вкупно шест двојки електрони. Формираниот метал–лиганден комплекс, во кој EDTA формира структура на „кафез“ околу металниот јон (слика 9.25 б), е мошне стабилен. Конкретниот број искористени координатни места зависи од металниот јон; сите метал–EDTA комплекси имаат стехиометриски однос 1:1.

Константи на образување метал–EDTA комплекси Како илустрација на образувањето метал–EDTA комплекс, прикажана е реакцијата меѓу Cd^{2+} и EDTA



каде Y^{4-} е скратено обележување на хемиската форма на EDTA прикажана на слика 9.25. Константата на образување на комплексот со оваа реакција

$$K_f = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 2.9 \times 10^{16} \quad 9.11$$

е прилично голема, што укажува дека положбата на рамнотежата на реакцијата лежи далеку на десната стана. Константи на образување на други метал–EDTA комплекси се дадени во додатокот 3В.

EDTA е слаба киселина Освен што има својства на лиганд, EDTA е и слаба киселина. Целосно протонираната форма на EDTA, H_6Y^{2+} , е хексапротонска слаба киселина со последователни pK_a вредности:

$$pK_{a1} = 0,0 \quad pK_{a2} = 1,5 \quad pK_{a3} = 2,0 \quad pK_{a4} = 2,68 \quad pK_{a5} = 6,11 \quad pK_{a6} = 10,17$$

Првите четири вредности се однесуваат на карбоксилни протони, а преостанатите две вредности се однесуваат на амонии протоните. Скалестиот дијаграмот за EDTA е прикажан на слика 9.26. Групите Y^{4-} стануваат доминантна форма на EDTA при pH вредности повисоки од 10,17. За pH вредности поголеми од 12, Y^{4-} станува единствена значајна форма на EDTA.

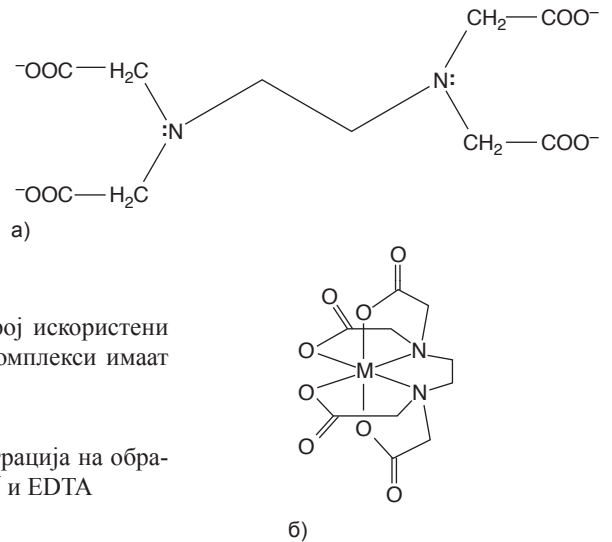
Условни константи при образување метал–лиганд комплекс Киселинско–базните својства на EDTA се мошне важни. За константата на образување на CdY^{2-} , според равенка 9.11, претпоставка е дека EDTA е присутна како Y^{4-} . Ако се ограничи pH на вредности повисоки од 12, тогаш равенката 9.11 дава соодветен опис за образувањето на CdY^{2-} . Меѓутоа, за вредности на pH помали од 12, K_f ја преценува стабилноста на CdY^{2-} комплексот.

При секоја вредност на pH, од еднаквост на масите произлегува дека вкупната концентрација на несврзаната EDTA треба да е еднаква на сумата од концентрации на сите други нејзини форми.

$$C_{\text{EDTA}} = [\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^{+}] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]$$

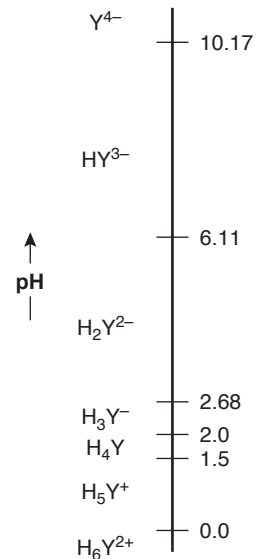
За да се коригира константата на образување, земајќи ги предвид киселинско–базните својства на EDTA, мора да се земе предвид уделот, $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$, за EDTA присутна како Y^{4-}

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_{\text{EDTA}}} \quad 9.12$$



Слика 9.25

Структура на (а) EDTA и (б) метал – EDTA комплекс.



Слика 9.26

Скалест дијаграм, за EDTA

Табела 9.12 Вредности на $\alpha_{Y^{4-}}$ за дадени вредности на pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
2	$3,7 \times 10^{-14}$	8	$5,4 \times 10^{-3}$
3	$2,5 \times 10^{-11}$	9	$5,2 \times 10^{-2}$
4	$3,6 \times 10^{-9}$	10	0,35
5	$3,5 \times 10^{-7}$	11	0,85
6	$2,2 \times 10^{-5}$	12	0,98
7	$4,8 \times 10^{-4}$	13	1,00

Табела 9.13 Условни константи на образување CdY^{2-}

pH	K'_f	pH	K'_f
2	$1,1 \times 10^3$	8	$1,6 \times 10^{14}$
3	$7,3 \times 10^5$	9	$1,5 \times 10^{15}$
4	$1,0 \times 10^8$	10	$1,0 \times 10^{16}$
5	$1,0 \times 10^{10}$	11	$2,5 \times 10^{16}$
6	$6,4 \times 10^{11}$	12	$2,8 \times 10^{16}$
7	$1,4 \times 10^{13}$	13	$2,9 \times 10^{16}$

Вредностите за $\alpha_{Y^{4-}}$ се дадени во табела 9.12. Со решавање на равенката 9.12 по $[Y^{4-}]$ и со замена во равенката за константа на образување, се добива

$$K_f = \frac{[CdY^{2-}]}{[Cd^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}C_{EDTA}}$$

Ако се фиксира вредноста на pH со помош на пуфер, $\alpha_{Y^{4-}}$ е константна. Со комбинирање на $\alpha_{Y^{4-}}$ со K_f се добива

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} \times K_f = \frac{[CdY^{2-}]}{[Cd^{2+}]C_{EDTA}} \quad 9.13$$

условни константи на образување
Рамнотежна константа на реакција на образување метал – лиганд комплекс за конкретни услови на растворот, како што е pH.

каде што K'_f е **условна константа на образување**, чии вредности зависат од pH. Како што е прикажано во табела 9.13 за CdY^{2-} , условната константа на образување се намалува а комплексот станува понестабилан на пониски вредности за pH.

EDTA мора да се натпреварува со други лиганди За pH да се одржува константно, мора да се додаде пуфер. Ако една од компонентите на пуферот формира метал–лиганден комплекс со Cd^{2+} , тогаш EDTA мора да се натпреварува со лигандот за Cd^{2+} . На пр., NH_4^+/NH_3 пуферот содржи лиганд NH_3 кој формира неколку стабилни $Cd^{2+}-NH_3$ комплекси. EDTA формира посилен комплекс со Cd^{2+} и го истиснува NH_3 . Меѓутоа, присуството на NH_3 ја намалува стабилноста на $Cd^{2+}-EDTA$ комплексот.

Мора да се води сметка за влијанието на **помошниот комплексирачки реагенс**, каков што е NH_3 , на ист начин на кој се води сметка за влијанието на pH. Пред додавање на EDTA, заради еднаквост на масите за Cd^{2+} , вкупната концентрација на Cd^{2+} , C_{Cd} , е

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)^{2+}] + [Cd(NH_3)_2^{2+}] + [Cd(NH_3)_3^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}]$$

помошен реагенс за комплексирање
Втор лиганд во комплексометриската титрација, првично врзан со аналитот, но потоа заменет со титрантот.

Табела 9.14 Вредности на $\alpha_{Y^{4-}}$ за дадени концентрации на амонијак

[NH ₃] (M)	α_{Ag^+}	$\alpha_{Ca^{2+}}$	$\alpha_{Cd^{2+}}$	$\alpha_{Co^{2+}}$	$\alpha_{Cu^{2+}}$	$\alpha_{Mg^{2+}}$	$\alpha_{Ni^{2+}}$	$\alpha_{Zn^{2+}}$
1	$1,00 \times 10^{-7}$	$5,50 \times 10^{-1}$	$6,09 \times 10^{-8}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$3,79 \times 10^{-14}$	$1,76 \times 10^{-1}$	$9,20 \times 10^{-10}$	$3,95 \times 10^{-10}$
0,5	$4,00 \times 10^{-7}$	$7,36 \times 10^{-1}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$6,86 \times 10^{-13}$	$4,13 \times 10^{-1}$	$3,44 \times 10^{-8}$	$6,27 \times 10^{-9}$
0,1	$9,98 \times 10^{-6}$	$9,39 \times 10^{-1}$	$3,51 \times 10^{-4}$	$6,64 \times 10^{-3}$	$4,63 \times 10^{-10}$	$8,48 \times 10^{-1}$	$5,12 \times 10^{-5}$	$3,68 \times 10^{-6}$
0,05	$3,99 \times 10^{-5}$	$9,69 \times 10^{-1}$	$2,72 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{-2}$	$7,17 \times 10^{-9}$	$9,22 \times 10^{-1}$	$6,37 \times 10^{-4}$	$5,45 \times 10^{-5}$
0,01	$9,83 \times 10^{-4}$	$9,94 \times 10^{-1}$	$8,81 \times 10^{-2}$	$3,55 \times 10^{-1}$	$3,22 \times 10^{-6}$	$9,84 \times 10^{-1}$	$4,32 \times 10^{-2}$	$1,82 \times 10^{-2}$
0,005	$3,86 \times 10^{-3}$	$9,97 \times 10^{-1}$	$2,27 \times 10^{-1}$	$5,68 \times 10^{-1}$	$3,62 \times 10^{-5}$	$9,92 \times 10^{-1}$	$1,36 \times 10^{-1}$	$1,27 \times 10^{-1}$
0,001	$7,95 \times 10^{-2}$	$9,99 \times 10^{-1}$	$6,90 \times 10^{-1}$	$8,84 \times 10^{-1}$	$4,15 \times 10^{-3}$	$9,98 \times 10^{-1}$	$5,76 \times 10^{-1}$	$7,48 \times 10^{-1}$

Делот $\alpha_{Cd^{2+}}$, присутен како некомплексирани Cd^{2+} е

$$\alpha_{Cd^{2+}} = \frac{[Cd^{2+}]}{C_{Cd}} \quad 9.14$$

Со решавањето на равенката 9.14 за $[Cd^{2+}]$ и со замена во равенката 9.13 се добива

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} \times K_f = \frac{[CdY^{2-}]}{\alpha_{Cd^{2+}} C_{Cd} C_{EDTA}}$$

Ако концентрацијата на NH₃ се одржува константна, како што вообичаено е случај кога се додава пуфер, равенката може да се напише како

$$K_f'' = \alpha_{Cd^{2+}} \times \alpha_{Y^{4-}} \times K_f = \frac{[CdY^{2-}]}{C_{Cd} C_{EDTA}} \quad 9.15$$

каде што K_f'' е нова условна константа на образување, којашто води сметка и за pH и за присуството на помошен комплексирачки реагенс. Вредности на $\alpha_{M^{n+}}$ за неколку метални јони се дадени во табела 9.14.

9B.2 Криви на комплексометриски титрации со EDTA

Сега, кога се познати некои од хемиските својства на EDTA, може да се оценува применливоста на EDTA како титрант за анализа на метални јони. За да може тоа да се прави, треба да е познат обликот на кривата на комплексометриската титрација со EDTA. Во делот 9B беше покажано дека кривата на киселинско-базната титрација покажува промената на pH при додавање на титрант. Слично на тоа, титрацијата со EDTA ја покажува промената на pM, каде што M е метален јон, како функција од волуменот на EDTA. Во оваа секција ќе биде покажано како се прават пресметки за крива на титрација, и како брзо да се скицира кривата на титрација со минимален број пресметки.

Пресметки за крива на титрација Како пример, да се пресмета кривата на титрација на 50,00 mL од $5,00 \times 10^{-3}$ M Cd^{2+} со 0,0100 M EDTA при pH = 10 и во присуство на 0,0100 M NH₃. Константата на образување на Cd^{2+} -EDTA е $2,9 \times 10^{16}$.

Бидејќи титрацијата започнува при pH = 10, извесно количество EDTA е присутно во форми различни од Y^{4-} . Освен тоа, присуството на NH₃ покажува дека EDTA мора да се избори за Cd^{2+} . Затоа, за оценка на кривата на титрација, мора да се користи соодветна условна константа на образување. Во табелите 9.12 и 9.14 може да се види дека $\alpha_{Y^{4-}}$ е 0,35 при pH = 10, и $\alpha_{Cd^{2+}}$ е 0,0881 кога концентрацијата

на NH_3 е $0,0100 \text{ M}$. Користејќи ги овие вредности, може да се пресмета условната константа на образување

$$K_f'' = \alpha_{Y^{4-}} \times \alpha_{\text{Cd}^{2+}} \times K_f = (0.35)(0.0881)(2.9 \times 10^{16}) = 8.9 \times 10^{14}$$

Бидејќи K_f'' е толку голема, може да се смета дека реакцијата на титрација оди до крај.

Првиот чекор при пресметување на кривата на титрација е да се одреди волуменот на EDTA потребен за постигнување на еквивалентна точка. Познато е дека во еквивалентната точка

$$\text{молови EDTA} = \text{молови Cd}^{2+}$$

или

$$C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} = C_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}}$$

Решавајќи по волуменот на EDTA

$$V_{\text{EDTA}} = \frac{C_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}}}{C_{\text{EDTA}}} = \frac{(5,00 \times 10^{-3} \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{0,0100 \text{ M}} = 25,0 \text{ mL}$$

за постигнување еквивалентна точка се потребни $25,00 \text{ mL}$ EDTA.

Пред еквивалентната точка, Cd^{2+} е во вишок и pCd се условен со концентрацијата на преостанатите слободните Cd^{2+} во растворот. Не се сите неиститирани Cd^{2+} слободни (некои се комплексиран со NH_3), така што ќе треба да се земе предвид присуството на NH_3 . На пр., по додавање $5,0 \text{ mL}$ EDTA, вкупната концентрација на Cd^{2+} е

$$\begin{aligned} C_{\text{Cd}} &= \frac{\text{вишок молови Cd}^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}} - C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Cd}} + V_{\text{EDTA}}} \\ &= \frac{(5,00 \times 10^{-3} \text{ M})(50,0 \text{ mL}) - (0,0100 \text{ M})(5,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 5,0 \text{ mL}} = 3,64 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

За пресметување на концентрација на слободните Cd^{2+} се користи равенката 9.14.

$$[\text{Cd}^{2+}] = \alpha_{\text{Cd}^{2+}} \times C_{\text{Cd}} = (0.0881)(3.64 \times 10^{-3} \text{ M}) = 3.21 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Оттука, за pCd се добива

$$\text{pCd} = -\log[\text{Cd}^{2+}] = -\log(3.21 \times 10^{-4}) = 3.49$$

Во еквивалентната точка, сите Cd^{2+} присутни на почетокот сега се присутни во форма на CdY^{2-} . Затоа, концентрацијата на Cd^{2+} е одредена со дисоцијацијата на CdY^{2-} комплексот. За да се најде pCd мора прво да се пресмета концентрацијата на комплексот.

$$\begin{aligned} [\text{CdY}^{2-}] &= \frac{\text{почетни молови Cd}^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}}}{V_{\text{Cd}} + V_{\text{EDTA}}} \\ &= \frac{(5,00 \times 10^{-3} \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 25,0 \text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Ако со променливата x се претстави концентрацијата на Cd^{2+} којашто потекнува од дисоцијација на CdY^{2-} комплексот, се добива

$$K_f'' = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{C_{\text{Cd}} C_{\text{EDTA}}} = \frac{3.33 \times 10^{-3} - x}{(x)(x)} = 8.94 \times 10^{14}$$

$$x = C_{\text{Cd}} = 1.93 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Повторно, за да се пресмета $[Cd^{2+}]$ мора да се земе предвид присуството на NH_3 ; така

$$[Cd^{2+}] = \alpha_{Cd^{2+}} \times C_{Cd} = (0.0881)(1.93 \times 10^{-9} M) = 1.70 \times 10^{-10} M$$

дава за pCd вредност 9,77.

По еквивалентната точка, EDTA е во вишок, и концентрацијата на Cd^{2+} зависи од дисоцијација на CdY^{2-} комплекс. Ако се користи равенката за условна константа на образување (равенка 9.15), потребно е, за пресметување на C_{Cd} мора прво да се пресмета $[CdY^{2-}]$ и C_{EDTA} . По додавање на 30,0 mL на EDTA, овие концентрации се

$$[CdY^{2-}] = \frac{\text{почетни молови } Cd^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{Cd}V_{Cd}}{V_{Cd} + V_{EDTA}}$$

$$= \frac{(5,00 \times 10^{-3} M)(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 30,0 \text{ mL}} = 3,13 \times 10^{-3} M$$

$$C_{EDTA} = \frac{\text{вишок молови EDTA}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{EDTA}V_{EDTA}}{V_{Cd} + V_{EDTA}}$$

$$= \frac{(0,0100 M)(30,0 \text{ mL}) - (5,00 \times 10^{-3} M)(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 30,0 \text{ mL}} = 6,25 \times 10^{-4} M$$

Со замена на овие концентрации во равенка 9.15 и со решавање по C_{Cd} , се добива

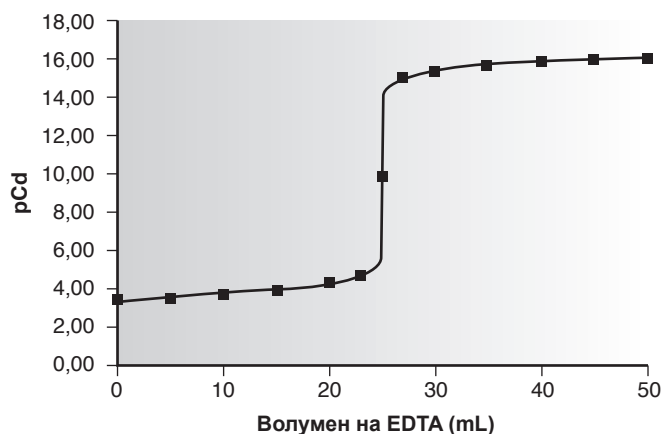
$$\frac{[CdY^{2-}]}{C_{Cd}C_{EDTA}} = \frac{3,13 \times 10^{-3} M}{C_{Cd}(6,25 \times 10^{-4})} = 8,94 \times 10^{14}$$

$$C_{Cd} = 5,60 \times 10^{-15} M$$

Така,

$$[Cd^{2+}] = \alpha_{Cd^{2+}} \times C_{Cd} = (0.0881)(5,60 \times 10^{-15} M) = 4,93 \times 10^{-16} M$$

и pCd е 15,31. На слика 9.27 и во табела 9.15 се дадени дополнителни резултати за таа титрација.



Слика 9.27

Крива на комплексометриска титрација на 50,0 mL $5,00 \times 10^{-3} M Cd^{2+}$ со 0,0100 M EDTA при $pH = 10$ во присуство на 0,0100 M NH_3 .

Табела 9.15 Податоци од титрацијата на $5,00 \times 10^{-3}$ M Cd^{2+} со 0,0100 M EDTA при pH = 10 во присуство на 0,0100 M NH_3 .

Волумен на EDTA (mL)	pCd
0,00	3,36
5,00	3,49
10,00	3,66
15,00	3,87
20,00	4,20
23,00	4,62
25,00	9,77
27,00	14,91
30,00	15,31
35,00	15,61
40,00	15,78
45,00	15,91
50,00	16,01

Цртање крива на титрација на EDTA Постапката за цртање на крива на титрација на EDTA е слична како кај киселинско–базната крива на титрација. Се започнува со цртање на оските, на y–оската се нанесува pM, а на x–оската се нанесува волуменот на EDTA. По пресметувањето на волуменот на EDTA потребен за постигнување на еквивалентната точка, се додава вертикална линија, која ја сече x–оската во таа вредност на волуменот. Потоа се пресметува и се претставуваат на графикот двете вредности на pM за волумени на EDTA пред еквивалентната точка и две вредности на pM за волумени по еквивалентната точка. Низ секоја двојка точки се повлекуваат две прави линии. На крајот, се скицира кривата поврзувајќи ги сегментите меѓу трите прави линии.

Пример

Пример 9.7

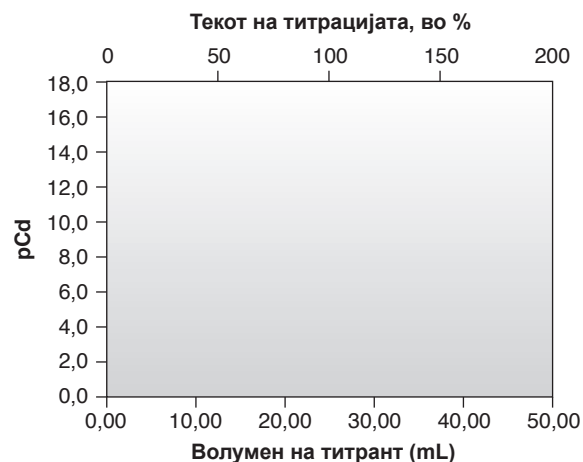
Нацртајте ја кривата на титрација за 50,0 mL од $5,00 \times 10^{-3}$ M Cd^{2+} со 0,0100 M EDTA при pH = 10, во присуство на амонијак со концентрација 0,010 M, којашто се одржува константна во текот на титрацијата. Се работи за истата титрација за која претходно е пресметана кривата на титрација (табела 9.15 и слика 9.27).

РЕШЕНИЕ

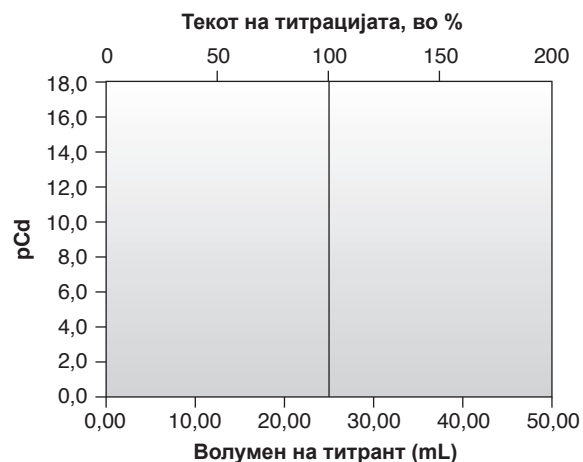
Прво се цртаат оските на кривата на титрација (слика 9.28 а). Веќе беше покажано дека еквивалентната точка се наоѓа на 25,0 mL, па затоа се црта вертикална линија која ја сече x–оската во оваа точка (слика 9.28 б).

Пред еквивалентната точка, pCd е одредена со вишокот од концентрацијата на слободен Cd^{2+} . Користејќи ги вредностите од табела 9.15, се црта pCd за 5,0 mL и 10,0 mL EDTA (слика 9.28 в).

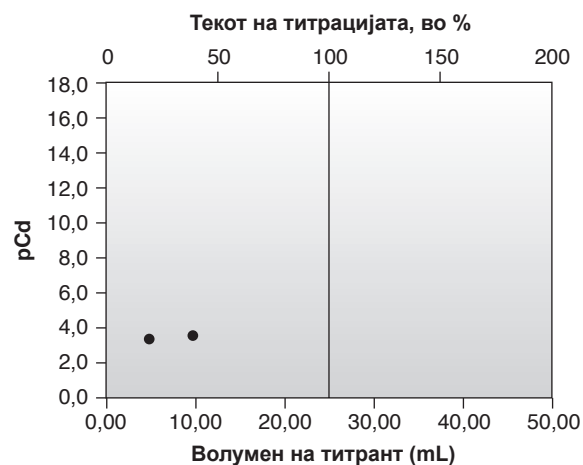
По еквивалентната точка, pCd е условена од дисоцијацијата на Cd^{2+} –EDTA комплексот. Користејќи ги вредностите од табелата 9.15, се претставуваат на графикот pCd за 30,0 mL и 40,0 mL на EDTA (слика 28 г).



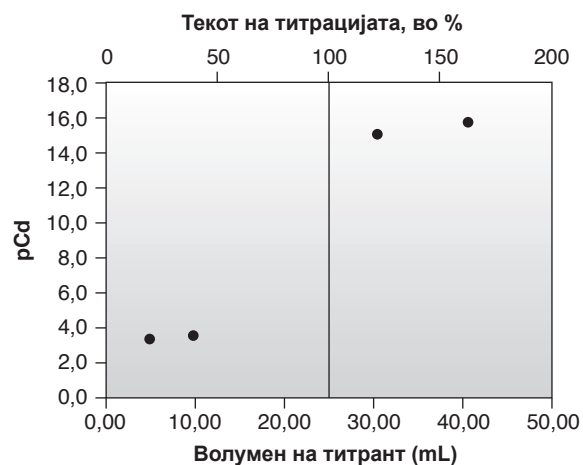
а)



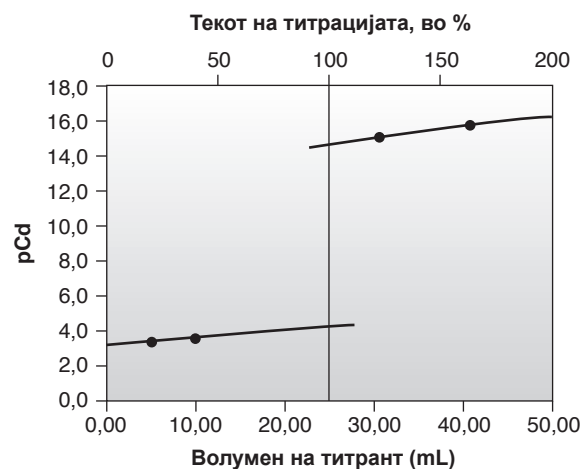
б)



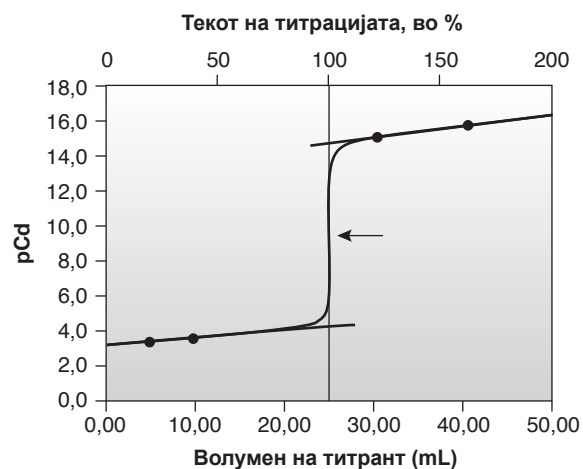
в)



г)



д)

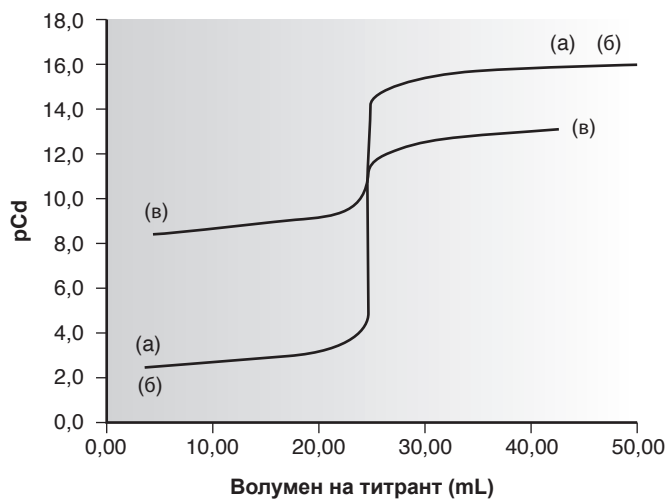


е)

Слика 9.28

Како да се нацрта крива на комплексометриска титрација со EDTA; видете го текстот погоре, за појаснување.

Приближната скица на кривата на титрација се комплетира со повлекување на одделни линии низ двете точки пред и по еквивалентната точка (слика 9.28 д). На крај, самата линија се црта со поврзување на трите сегменти меѓу правите линии (слика 9.28 f). Дополнителни примери за Cd^{2+} –EDTA криви на титрација, се дадени на слика 9.29. Треба да се нагласи дека промената на pCd блиску до еквивалентната точка не е толку голема кога титрацијата се одвива при низок pH или во присуство на високи концентрации на NH_3 .



Слика 9.29

Влијание на pH и $[\text{NH}_3]$ врз кривата на титрација за 50,0 mL $5,00 \times 10^{-3}$ M Cd^{2+} со 0,0100 M EDTA при (а) $\text{pH} = 10$, $[\text{NH}_3] = 0$; (б) $\text{pH} = 7$, $[\text{NH}_3] = 0$; (в) $\text{pH} = 10$ $[\text{NH}_3] = 0,5$ M;

9В.3 Избор и проценка на завршната точка

Кај комплексометриските титрации, еквивалентната точка настапува откако ќе изреагираат стехиометриски еквивалентни количества на аналитот и на титрантот. За титрации во кои учествува метален јон и EDTA, еквивалентната точка настапува кога C_M и C_{EDTA} се еднакви и визуелно се регистрира со превојната точка на титрационата крива.

Како и кај киселинско–базните титрации, еквивалентната точка на комплексометриската титрација се проценува со помош на, експериментално добиената, завршна точка. За наоѓање на завршната точка се користат најразлични методи, меѓу кои и визуелни индикатори и сензори коишто реагираат на одредена промена на условите во растворот. Употребата на сензори се темели на потенциометриската крива на титрација со помош на јон–селективна електрода (аналогно на мерењето на pH со pH електрода),* со следење ја температурата на титрациската смеша, и со следење на апсорбанцата на електромагнетното зрачење од титрациската смеша.

*Види поглавје 11 за повеќе детали за јон–селективни електроди.

Првите два вида сензори се разгледани во секцијата 9В.3 кај киселинско- базните титрации и нема да се разгледуваат понатаму во оваа секција.

Определување на завршна точка со визуелен индикатор Повеќето индикатори за комплексометриски титрации се органски бои кои формираат стабилни комплекси со метални јони. Овие бои се познати како **металохромни индикатори**. За да служи како индикатор за титрација со EDTA, метал–индикаторниот комплекс мора да има различна боја од самиот индикатор. Освен тоа, константата на образување на метал–индикатор комплексот мора да биде помала од константата на метал–EDTA комплексот.

Индикаторот In^{m-} се додава во растворот на аналитот, при што се формира метал–индикатор обоен комплекс, Min^{n-m-} . Со додавање на EDTA, титрантот прво реагира со слободниот аналит, а потоа го истиснува аналитот од метал–индикатор комплексот, предизвикувајќи со тоа промена на бојата на растворот. Точноста на одредувањето на завршната точка зависи од јачината на метал–индикатор комплексот во однос на метал–EDTA комплексот. Ако метал–индикатор комплексот е премногу силен, промената на бојата се јавува по постигнувањето на еквивалентната точка. Ако метал–индикатор комплексот е премногу слаб, завршната точка се регистрира пред да се постигне еквивалентната точка.

Повеќе металохромни индикатори се слаби киселини или слаби бази. Затоа, условната константа на образување на метал–индикатор комплексот зависи од pH на растворот. Ова овозможува извесна контрола на индикаторската титрациона грешка. Јачината на метал–индикатор комплексот може да се подеси со контролиран pH на кој се одвива титрацијата. За жал, металохромните индикатори истовремено се и киселинско–базни индикатори, па бојата на некомплексираниот индикатор се менува со промена на pH. На пр., калмагит, кој може да се претстави како H_3In , ја менува бојата од црвена на H_2In^- до сина на HIn^{2-} на pH од приближно 8,1, и од сина на HIn^{2-} до црвено–портокалова на In^{3-} при pH од приближно 12,4. Бидејќи бојата на металните комплекси на калмагитот е црвена, тој може да се користи како металохромен индикатор само во pH интервал 9–11, во кој речиси целиот индикатор е присутен како HIn^{2-} .

Делумна листа на металохромни индикатори, метални јони и pH услови во кои се користат, се дадени во табела 9.16. Дури и кога не постои соодветен индикатор, често е можно да се изведе титрација со EDTA со додавање мало количество секундарен метал–EDTA комплекс, под услов секундарниот метален јон да формира посилен комплекс со индикаторот и послаб комплекс со EDTA во споредба со аналитот. На пр., калмагит може да се користи за определување на Ca^{2+} ако во растворот на

металохромен индикатор

Визуелен индикатор кој се користи за означување на завршна точка при комплексометриска титрација.

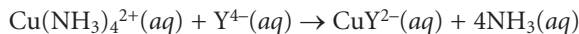
Табела 9.16 Примери на металохромски индикатори

Индикатор	pH интервал на примена	Се користат за
Калмагит	9–11	Ba, Ca, Mg, Zn
Ериохром црно Т	7,5–10,5	Ba, Ca, Mg, Zn
Ериохром сино црно R	8–12	Ca, Mg, Zn, Cu
Мурексид	6–13	Ca, Ni, Cu
PAN	2–11	Cd, Cu, Zn
Салицилна киселина	2–3	Fe

аналитот се додаде мало количество на Mg^{2+} -EDTA. Mg^{2+} се истиснува од EDTA со Ca^{2+} , при што ослободениот Mg^{2+} формира Mg^{2+} -индикаторски комплекс со црвена боја. По целосната титрација на Ca^{2+} , Mg^{2+} се ослободува од Mg^{2+} -индикаторскиот комплекс со EDTA, а завршната точка е означена со сината боја на слободниот индикатор.

Определување на завршната точка со следење на апсорбанцата Едно од ограничувањата при користењето визуелен индикатор е потребата да се следи промената на бојата која ја означува завршната точка. Ова предизвикува тешкотија кога самиот растворот е обоен. На пр., амонијакот се користи за подесување на pH на раствори што содржат Cu^{2+} пред титрацијата со EDTA. Присуството на интензивно обоениот $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ комплекс ја препокрива бојата на индикаторот, отежнувајќи го точното определување на завршната точка. И други апсорпциони хемиски видови, присутни во матрицата на примерокот, можат да пречат на сличен начин. Ова е чест проблем кога се анализираат клинички примероци, како, на пр., крв, или примероци од животната средина, како, на пр., природни води.

Ако некој од хемиските видови што учествуваат во комплексометриската титрација апсорбира електромагнетно зрачење, еквивалентната точка може да се најде со следење на апсорбанцата на аналитичкиот раствор, на внимателно избрана бранова должина.* На пр., еквивалентната точка за титрација на Cu^{2+} со EDTA, во присуство на NH_3 , може да се одреди со следење на апсорбанцата на бранова должина од 745 nm, на која $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ комплексот силно апсорбира. На почетокот на титрацијата апсорбанцата е максимална. Со додавање на раствор на EDTA, започнува реакцијата



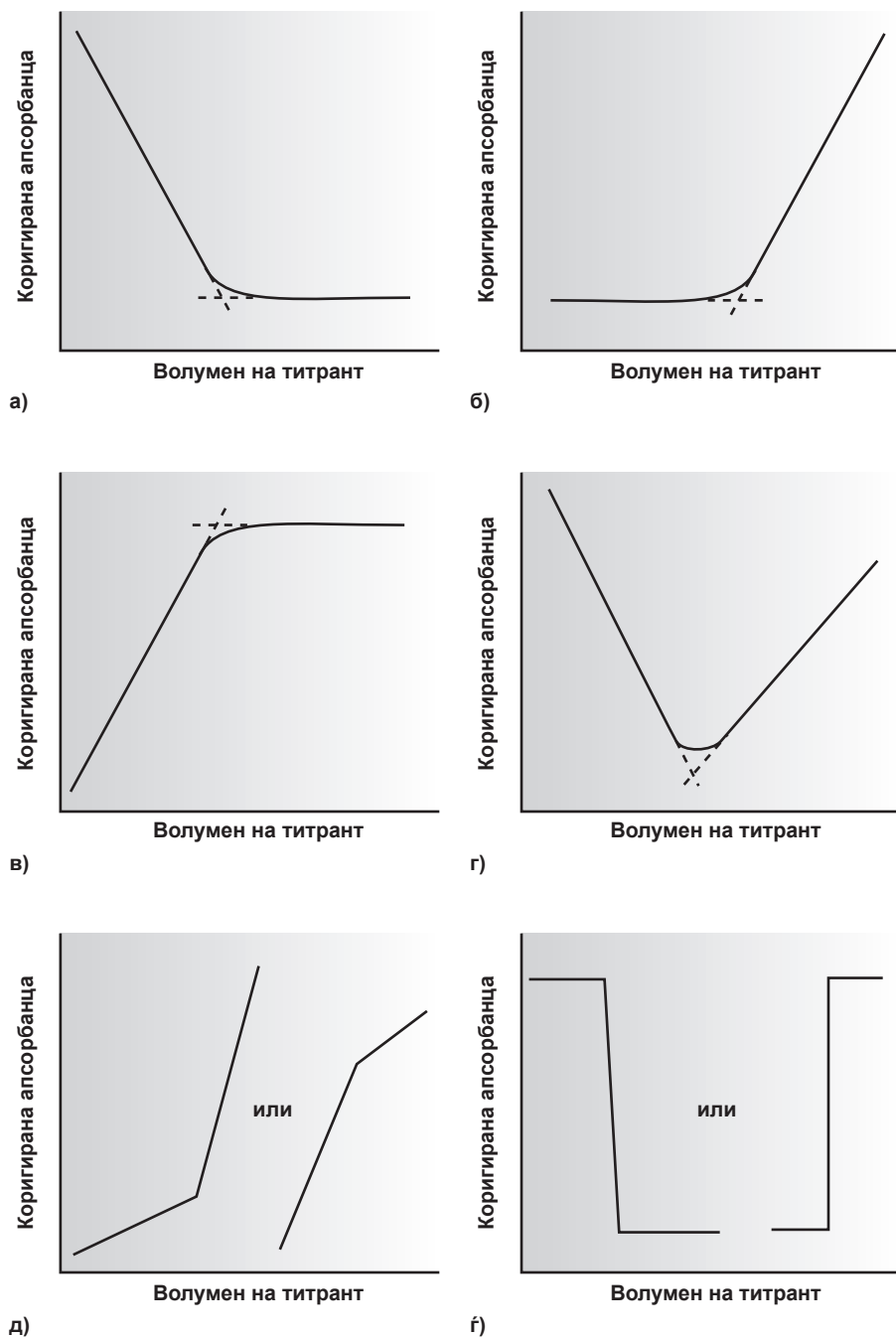
при што опаѓа концентрацијата на $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, а со тоа и апсорбанцата. Апсорбанцата достигнува минимум во еквивалентната точка и останува непроменета со додавање на EDTA во вишок. Добиената спектрофотометриската крива на титрација е прикажана на слика 9.30 а. За да се запази линеарноста на одделните сегменти на титрационата крива, измерената апсорбанца, $A_{\text{измерена}}$, треба да се коригира за разредувањето

$$A_{\text{коригирана}} = A_{\text{измерена}} \times \frac{V_{\text{EDTA}} + V_{\text{Cu}}}{V_{\text{Cu}}}$$

каде $A_{\text{коригирана}}$ е коригираната апсорбанца, и V_{EDTA} и V_{Cu} се соодветно волумените на EDTA и на Cu. Еквивалентната точка е дадена со пресекот на линеарните сегменти, што се екстраполираат доколку е потребна корекција за закривеност во кривата на титрација. Други спектрофотометриски криви на титрација се прикажани на слика 9.30 б-г.

9B.4 Репрезентативна метода

Макар што секоја комплексометриска титриметриска метода има свои карактеристични услови за изведба, определувањето тврдина на вода дава поучен пример за една типична постапка.


Слика 9.30

Спектрофотометриски титрациони криви за титрација на аналит А, со титрант Т, при што се формира производ Р, во присуство на визуелен индикатор. Кривите на титрација се дадени за случаи кога (а) апсорбира само А; (б) апсорбира само Т; (в) апсорбира само Р; (г) апсорбираат А и Т; (д) апсорбираат Р и Т; (е) апсорбира само визуелниот индикатор.

Метода 9.2**Определување тврдина на вода и отпадна вода¹²**

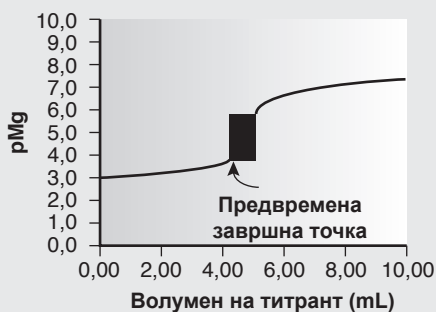
Опис на методата. Тврдината на вода е дефинирана како вкупна концентрација на катјоните во примерокот коишто формираат нерастворливи комплекси со сапун. Иако повеќето двовалентни и тривалентни метални јони придонесуваат за тврдината на водата, најважни се Ca^{2+} и Mg^{2+} . Тврдината се определува со титрирање со EDTA во пуферирана средина на $\text{pH} = 10$. Како визуелен индикатор се користи Ериохром црно Т или калмагит. Тврдината се изразува во ppm CaCO_3 .

Постапка. Се избира волумен на примерок за кој е потребно помалку од 15 mL титрант, за да се задржи времето на анализата под 5 минути и, доколку е потребно, примерокот се разредува до 50 mL со дестилирана вода. Вредноста на pH се подесува со додавање на 1 – 2 mL пуфер со $\text{pH} = 10$ кој содржи мало количество на Mg^{2+} -EDTA. Се додаваат 1 – 2 капки од индикаторот и се титрира со стандарден раствор на EDTA додека не се постигне завршната точка (промена на бојата од црвена во сина).

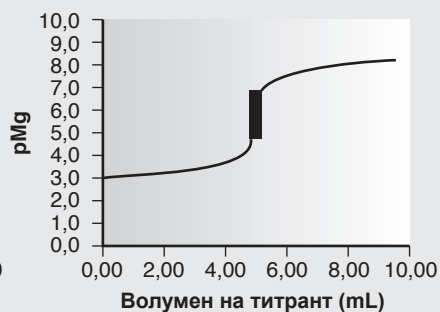
Прашања

1. Зошто примерокот се пуферира со пуфер со $\text{pH} = 10$? Какви проблеми може да се очекуваат при повисоки или пониски pH ?

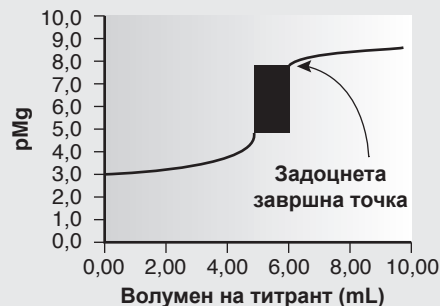
Од катјоните што учествуваат во образување на тврдината на водата, Mg^{2+} гради најслаб комплекс со EDTA и е последниот катјон што се титрира. Калмагит е избран како индикатор бидејќи се добива јасна завршна точка со Mg^{2+} . Поради киселинско-базните својства, калмагитот може да се користи како индикатор само при $\text{pH} 9 - 11$ (табела 9.16). На слика 9.31 е прикажана кривата на титрација за раствор на 10^{-3} M Mg^{2+} со 10^{-2} M EDTA при pH од 9, 10 и 11. На секоја крива на титрација е нацртан интервалот на услови при кои просечен аналитичар може да ја одреди завршната точка. При $\text{pH} = 9$ е можно предвременно регистрирање на завршната точка, со што се добива негативно одредена грешка, а при $\text{pH} = 11$ може задоцнето да се регистрира завршната точка што води до позитивна одредена грешка.



(a)



(б)



(в)

Слика 9.31

Криви на титрација на 10^{-3} M раствор од Mg^{2+} со 10^{-2} M раствор на EDTA, со калмагит како индикатор на (а) $\text{pH} = 9$, (б) $\text{pH} = 10$, (в) $\text{pH} = 11$. За секоја титрациона крива се дадени интервалот на pMg и волуменот на титрантот во кои се очекува индикаторот да покаже промена на бојата.

- продолжува

2. Зошто се додава мало количеството на Mg^{2+} -EDTA комплекс во пуферот?

Завршната точка на титрацијата е означена од индикаторот калмагит, кој дава добра завршна точка со магнезиум, но слаба завршна точка со другите катјони, како на пример со калциумот. Ако примерокот не содржи Mg^{2+} како извор на тврдина, тогаш титрацијата ќе има слабо дефинирана завршна точка и ќе се добијат погрешни резултати. Со додавање мало количество Mg^{2+} -EDTA во пуферот, се обезбедува извор на Mg^{2+} јони. Кога се додава пуфер во примерокот, Ca^{2+} го истиснува Mg^{2+} , бидејќи формира посилен комплекс со EDTA. Бидејќи замената на катјоните е стехиометриска, вкупната концентрација на катјоните што ја формираат тврдината останува непроменета, и нема промена на количеството EDTA потребно за да се постигне еквивалентната точка.

3. Зошто во постапката е нагласено дека титрацијата треба да се изврши во рок од 5 минути?

Ограничување на времето укажува на постоење одредена интерференција поврзана со кинетиката, и тоа веројатно на некоја конкурентна реакција. Во овој случај, таква конкурентна реакција е таложењето на $CaCO_3$.

9B.5 Квантитативна примена

Со неколку исклучоци, повеќето квантитативни примени на комплексометриската титриметрија се заменети со други аналитички методи. Во оваа секција, даден е преглед на општата примена на комплексометриската титриметрија, со акцент на избрани примени за анализи на води и отпадни води.

Избор и стандардизирање на титранти EDTA е универзален титрант што може да се користи за анализи на практично сите метални јони. Иако EDTA е најчесто употребуван титрант за комплексометриски титрации на метални јони, тој не може да се користи при директни анализи на анјони или неутрални лиганди. Во последниов случај, како титранти се користат стандардни раствори на Ag^+ или на Hg^{2+} .

Раствори на EDTA се подготвуваат од неговата растворливост натриумова сол, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. Концентрацијата може да се одреди директно, од познатата маса на EDTA; меѓутоа, за поточно определување, се врши стандардизација со титрирање на раствор подготвен од примарен стандард на $CaCO_3$. Раствори на Ag^+ и Hg^{2+} се подготвуваат од $AgNO_3$ и $Hg(NO_3)_2$, кои се секундарни стандарди. Стандардизација на овие титранти се врши со титрирање на раствор подготвен со растворање на $NaCl$, кој по квалитет одговара на примарен стандард.

Неоргански анализи Комплексометриската титриметрија и понатаму се вбројува во стандардните методи за определување на тврдината на вода, потоа на Ca^{2+} , CN^- и Cl^- во води и отпадни води. Одредувањето на тврдината беше објаснето претходно во методата 9.2. Определувањето на Ca^{2+} е усложнето во присуство на Mg^{2+} , кој, исто така, реагира со EDTA. За да се спречи влијанието на Mg^{2+} , pH треба да изнесува 12 – 13, при што Mg^{2+} се таложи како $Mg(OH)_2$. При титрирање со EDTA се користи мурексид или Ериохром сино-црно Р како визуелен индикатор, при што се одредува концентрацијата на Ca^{2+} .

Цијаниди се определуваат, при концентрации повисоки од 1 ppm, по алкализирање на растворот со NaOH, со титрација со стандарден раствор од $AgNO_3$, при што се формира растворлив комплекс на $Ag(CN)_2^-$. Завршната точка се одредува со *p*-диметиламинобензалродамин како визуелен индикатор, при премин на бојата на растворот од жолта во розово-жолта во присуство на вишокот на Ag^+ .

Хлоридите се определуваат со титрирање со $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, при што се формира растворлив HgCl_2 . Примерокот се закиселува со $\text{pH} = 2,3 - 3,8$ а како визуелен индикатор се користи дифенилкарбазон, којшто формира обоен комплекс со вишокот Hg^{2+} . Ксилен цијанол FF се додава како рН индикатор за контрола на бараниот интервал на рН. Растворот во почетокот е зелено-син, а титрацијата е завршена кога ќе се добие виолетово обојување.

Квантитативни пресметки Стехиометријата на реакциите на комплексобразување е дадена со еднаквоста на двојките електрони помеѓу лигандот, кој е донор на електронска двојка, и металот, којшто е акцептор на електронски двојки (секција 2B); така,

$$\frac{\text{молови на донирани двојки на електрони}}{\text{мол на лиганд}} \times \text{молови на лиганд} = \frac{\text{молови на акцептирани двојки на електрони}}{\text{мол на метал}} \times \text{молови на метал}$$

За титрации со EDTA изразот е поедноставен, бидејќи стехиометријата е секогаш 1:1, без оглед на тоа колку двојки електрони се вклучени во формирање на метал-лиганд комплексот.

Пример

Пример 9.8

Концентрацијата на раствор на EDTA е одредена со стандардизирање со растворот на Ca^{2+} приготвен од примарен CaCO_3 стандард. Примерок од CaCO_3 со маса 0,4071 g е префрлен во волуметриска колба од 500 mL, растворен е во минимално количество 6 M HCl и разреден до ознаката. 50,00 mL од овој раствор е префрлен во ерленмаер од 250 mL, вредноста на рН е подесена со додавање на 5 mL пуфер $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ со $\text{pH} = 10$, кој содржи мало количество на $\text{Mg}^{2+}\text{--EDTA}$. По додавање на калмагит како визуелен индикатор, растворот се титрира со EDTA, при што, за постигнување завршна точка, се потрошени 42,63 mL. Пресметајте ја моларната концентрација на титрантот.

РЕШЕНИЕ

Од еднаквоста на електронски двојки при титрациската реакција,

$$\text{молови EDTA} = \text{молови Ca}^{2+}$$

Извршувајќи соодветни замени за моловите на EDTA и Ca^{2+} се добива

$$C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = C_{\text{Ca}} \times V_{\text{Ca}}$$

Моларноста на Ca^{2+} растворот е

$$\frac{\text{молови CaCO}_3}{V_{\text{колба}}} = \frac{g \text{ CaCO}_3}{M \text{ CaCO}_3 \times V_{\text{колба}}} = \frac{0,4071 \text{ g}}{100,09 \text{ g/mol} \times 0,5000 \text{ L}} \\ = 8,135 \times 10^{-3} \text{ M Ca}^{2+}$$

Со замена на познатите вредности и со решавањето по C_{EDTA} се добива

$$\frac{C_{\text{Ca}} V_{\text{Ca}}}{V_{\text{EDTA}}} = \frac{(8,135 \times 10^{-3} \text{ M})(50,00 \text{ mL})}{42,63 \text{ mL}} = 9,541 \times 10^{-3} C_{\text{EDTA}}$$

Принципот на еднаквост на електронските двојки лесно се проширува на други реакции на образување комплекси, како што е прикажано во следниот пример.

Пример

Пример 9.9

Концентрацијата на Cl^- во 100,0 mL примерок вода земен од слој питка вода изложен на продор на морска вода, е одредена со титрирање со 0,0516 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Примерокот е закиселен и титриран до завршната точка, индицирана со дифенилкарбазон, за што е потрошено 6,18 mL титрант. Пресметајте ја концентрацијата на Cl^- во делови на милион.

РЕШЕНИЕ

Од принципот на еднаквост на електронски двојки,

$$\text{молови } \text{Cl}^- = 2 \times \text{молови } \text{Hg}^{2+}$$

Извршувајќи соодветни замени за моловите на Cl^- и Hg^{2+}

$$\frac{g \text{ Cl}^-}{A \text{ Cl}} = 2 \times C_{\text{Hg}} \times V_{\text{Hg}}$$

и со средување, се добива

$$g \text{ Cl}^- = 2 \times C_{\text{Hg}} \times V_{\text{Hg}} \times A_{\text{Cl}}$$

Со замена на познати вредности се добива

$$2 \times 0,0516 \text{ M} \times 0,00618 \text{ L} \times 35,453 \text{ g/mol} = 0,0226 \text{ g Cl}^-$$

Концентрацијата на Cl^- во делови на милион изнесува

$$\frac{\text{mg Cl}^-}{\text{литар}} = \frac{22,6 \text{ mg}}{0,1000 \text{ L}} = 226 \text{ ppm}$$

Принципот за еднаквост на електронски двојки се применува и при решавање на квантитативни проблеми на повеќеаналитни примероци како и кај повратни титрации.

Пример

Пример 9.10

Анализирана е, со комплексометриска титрација со EDTA како титрант, легура на хром што содржи Ni, Fe и Cr. Примерок од легурата, со маса 0,7176 g, е растворен во HNO_3 и растворот е разреден до 250 mL во волуметриска колба. За 50,00 mL аликвот, третиран со фосфат за маскирање на Fe и Cr, се трошат 26,14 mL 0,05831 M EDTA до постигнување завршна точка со мурексид. Втор аликвот од 50,00 mL се третира со хексаметилентетраммин за маскирање на Cr. При оваа титрација со 0,05831 M EDTA се потрошени 35,43 mL за постигнување завршна точка со мурексид. На крајот, трет аликвот од 50,00 mL е третиран со 50,00 mL 0,05831 M EDTA и повратно титриран до завршна точка со мурексид, за што се потрошени 6,21 mL 0,06316 M Cu^{2+} . Пресметајте ги масените удели на Ni, Fe и Cr во легурата.

РЕШЕНИЕ

Од еднаквост на електронските двојки за трите титрации,

за титрација 1: молови Ni = молови EDTA1 (маскирани Fe,Cr)

за титрација 2: молови Ni + молови Fe = молови EDTA2 (маскиран Cr)

за титрација 3: молови Ni + молови Fe + молови Cr + молови Cu = молови EDTA3

Третата титрација е повратна. Титрацијата 1 може да се користи за определување на количеството Ni во легурата. Кога е одредено количеството Ni, може да се определи количеството на Fe од резултатите за титрација 2. Конечно од титрација 3 се определува количеството на Cr.

Титрација 1

$$\frac{g \text{ Ni}}{A \text{ Ni}} = C_{\text{EDTA1}} \times V_{\text{EDTA1}}$$

$$g \text{ Ni} = C_{\text{EDTA1}} \times V_{\text{EDTA1}} \times A \text{ Ni}$$

$$0,05831 \text{ M} \times 0,02614 \text{ L} \times 58,69 \text{ g/mol} = 0,08946 \text{ g Ni}$$

Титрација 2

Молови EDTA1 + молови Fe = молови EDTA2

$$\frac{g \text{ Fe}}{A \text{ Fe}} = \text{молови EDTA2} - \text{молови EDTA1}$$

$$g \text{ Fe} = (C_{\text{EDTA2}} \times V_{\text{EDTA2}} - C_{\text{EDTA1}} \times V_{\text{EDTA1}}) \times A \text{ Fe}$$

$$(0,05831 \text{ M} \times 0,03543 \text{ L} - 0,05831 \text{ M} \times 0,02614 \text{ L}) \times 55,847 \text{ g/mol} = 0,03025 \text{ g Fe}$$

Титрација 3

Молови EDTA2 + молови Cr + молови Cu = молови EDTA3

$$\frac{g \text{ Cr}}{A \text{ Cr}} = \text{молови EDTA3} - \text{молови EDTA2} - \text{молови Cu}$$

$$g \text{ Cr} = (C_{\text{EDTA3}} \times V_{\text{EDTA3}} - C_{\text{EDTA2}} \times V_{\text{EDTA2}} - C_{\text{Cu}} \times V_{\text{Cu}}) \times A \text{ Cr}$$

$$(0,05831 \text{ M} \times 0,05000 \text{ L} - 0,05831 \text{ M} \times 0,03543 \text{ L} - 0,06316 \text{ M} \times 0,00621 \text{ L}) \times 51,996 \text{ g/mol} = 0,02378 \text{ g Cr}$$

Секоја од овие титрации е изведена со 50,00 mL аликвот земен од оригиналниот примерок од 250,0 mL. Затоа масата на секој аналит се коригира со множење со 5. Масите на Ni, Fe и Cr во грами во почетниот примерок се

$$0.08946 \text{ g} \times 5 = 0.4473 \text{ g Ni}$$

$$0.03025 \text{ g} \times 5 = 0.1513 \text{ g Fe}$$

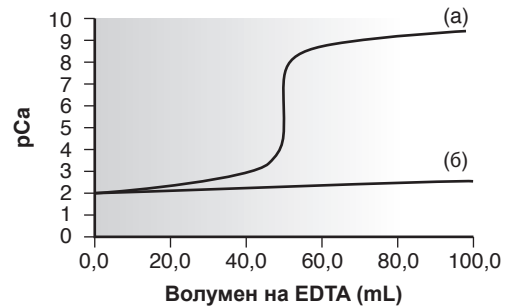
$$0.02378 \text{ g} \times 5 = 0.1189 \text{ g Cr}$$

и %w/w за секој метал е

$$\frac{0.4473 \text{ g}}{0.7176 \text{ g}} \times 100 = 62.33\% \text{ w/w Ni}$$

$$\frac{0.1513 \text{ g}}{0.7176 \text{ g}} \times 100 = 21.08\% \text{ w/w Fe}$$

$$\frac{0.1189 \text{ g}}{0.7176 \text{ g}} \times 100 = 16.57\% \text{ w/w Cr}$$



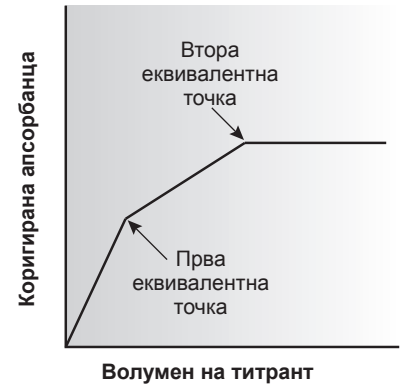
Слика 9.32

Крива на титрација на $10^{-2} \text{ M Ca}^{2+}$ со 10^{-2} EDTA при (a) pH = 9 и (б) pH = 3.

9B.6 Проценка на комплексометриска титриметрија

Опсегот на примена, точноста, прецизноста, осетливоста, потребното време и цената на комплексометриските титрации се слични со оние опишани порано за киселинско–базните титриметриски методи. Меѓутоа, во споредба со киселинско–базните титрации, комплексометриските титрации се поселективни. И покрај способноста на EDTA да формира силни комплекси со речиси сите метални јони, со внимателна контрола на pH, при кое се врши титрацијата, се овозможува анализирање на примероци што содржат два или повеќе аналити (види пример 9.10). Зголемување на селективноста користејќи контролоран pH може да се утврди и со анализа на слика 9.32. Титрацијата на Ca^{2+} на pH = 9 дава јасен скок во изгледот на кривата на титрација, бидејќи условната константа на образување ($K'_f = 2,6 \times 10^9$) е доволно голема за да ја овозможи реакцијата на Ca^{2+} со EDTA да оди до крај. Меѓутоа, при pH = 3, условната константа на образување ($K'_f = 1,23$) е многу мала и сосема мал дел од Ca^{2+} јоните реагираат со EDTA.

Спектрофотометриските титрации особено се применливи за анализа на смеси, кога постои разлика во апсорбанците помеѓу аналитите и производите или титрантот. На пр., анализа на дво компонентна смеша може да се изведе ако постои разлика меѓу апсорбанците на двата метал–лиганд комплекси (слика 9.33).



Слика 9.33

Спектрофотометриска крива на титрација за комплексометриска титрација на смеша.

9Г Титрации базирани на редокс реакции

Редокс титрациите започнале да се применуваат набргу по развојот на киселинско–базната титриметрија. Првите методи се темелеле на оксидационата способност на хлорот. Во 1787, Клод Бертоле (Claude Berthollet) вовел метода за квантитативна анализа на хлорна вода (смеша на Cl_2 , HCl и HOCl) што се темелела на нејзината способност да оксидира раствори на бојата индиго (во оксидирана состојба индигото е безбојно). Во 1814, Геј-Лисак (Joseph Louis GayLussac, 1778–1850), развил слична метода за анализа на хлор во белило. И во двете методи, завршната точка на титрацијата се регистрирала визуелно. Пред еквивалентната точка, растворот е безбоен поради оксидацијата на индигото. Меѓутоа, по еквивалентната точка, неизреагираното индиго му дава постојана боја на растворот.

редокс титрации

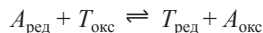
Титрација во која реакцијата меѓу аналитот и титрантот е оксидационо–редукциона реакција.

Бројот на редокс титриметриските методи се зголемил во средината на 1800-тите години, со воведување на MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и I_2 како оксидациони титранти, и Fe^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ како редукиони титранти. Меѓутоа, дури и со овие нови титранти, рутинската примена на редокс титриметријата на широка лепеза примероци била ограничена поради недостигот на соодветни индикатори. Титрантите чии оксидациони и редукиони форми значително се разликувале по боја, можеле да се користат истовремено и како индикатори. На пр., интензивно виолетовиот MnO_4^- јон служи и како индикатор, бидејќи неговата редуцирана форма, Mn^{2+} , е речиси безбојна. Меѓутоа, за користење други титранти, потребни се визуелни индикатори коишто се додаваат на растворот. Прв таков индикатор бил дифениламин, воведен во 1920 година. Наскоро се појавиле и други редокс индикатори, со што се зголемила примената на редокс титриметријата.

9Г.1 Криви на редокс титрации

За да може да се процени една редокс титрација, треба да е познат обликот на нејзината крива на титрација. Кривата на титрација на киселинско-базната или комплексометриската реакција ја покажува промената на концентрацијата на H_3O^+ (како pH) или M^{n+} (како pM) како функција од волуменот на титрантот. При редокс титрација, позгодно е да се следи електрохемискиот потенцијал.

Во поглавјето 6 е покажано како Нернстова равенка ја дава врската меѓу електрохемискиот потенцијал и концентрацијата на реактантите и продуктите кои учествуваат во редокс реакцијата. Ако се разгледа, на пр., титрација во која аналитот во редуцирана состојба, $A_{\text{ред}}$, се титрира со титрант во оксидирана состојба, $T_{\text{окс}}$. Титрациската реакција е



Електрохемискиот потенцијал на реакцијата претставува разлика меѓу редукионите потенцијали за полуреакциите на редуција и оксидација, така

$$E = E_{T_{\text{окс}}/T_{\text{ред}}} - E_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}}$$

По секое додавање на титрант, реакцијата меѓу аналитот и титрантот ја достигнува рамнотежната состојба. Реакцискиот електрохемиски потенцијал, E , затоа, е нула и

$$E_{T_{\text{окс}}/T_{\text{ред}}} = E_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}}$$

Како резултат на тоа, потенцијалот на полуреакцијата може да се користи за следење на текот на титрацијата.

Пред еквивалентната точка, титрациската смеша се состои од мерливи количества како на оксидираната, така и на редуцираната форма на аналитот, со многу мало количество неизреагиран титрант. Затоа, потенцијалот најдобро се пресметува со Нернстовата равенка за полуреакцијата на аналитот

$$E_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}} = E^\circ_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ред}}]}{[A_{\text{окс}}]}$$

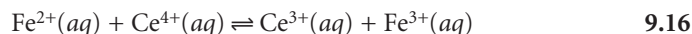
Иако $E^\circ_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}}$ е стандарден потенцијал за полуреакцијата на аналитот, наместо него се користи **формалниот потенцијал** кој зависи од матрицата. По еквивалентната точка, потенцијалот најлесно се пресметува од Нернстовата равенка за полуреакцијата на титрантот, бидејќи се присутни значителни количества од неговата оксидирана и редуцирана форма.

$$E_{T_{\text{окс}}/T_{\text{ред}}} = E^\circ_{T_{\text{окс}}/T_{\text{ред}}} - \frac{RT}{nFT} \ln \frac{[T_{\text{ред}}]}{[T_{\text{окс}}]}$$

Формален потенцијал

Потенцијал на редокс реакцијата, за специфицирани услови на растворот, како што се pH и јонскиот состав.

Пресметки за кривата на титрација Како пример, да се пресмета титрационата крива за титрација на 50,0 mL на 0,100 M Fe^{2+} со 0,100 M Ce^{4+} во матрица на 1 M HClO_4 . Реакцијата за овој случај е



Константата на рамнотежа на оваа реакција е мошне голема (околу 6×10^{15}), така што може да се претпостави дека аналитот и титрантот целосно реагираат.

Прво се пресметува волуменот на Ce^{4+} потребен за постигнување еквивалентна точка. Од стехиометријата на реакцијата

$$\text{молови } \text{Fe}^{2+} = \text{молови } \text{Ce}^{4+}$$

или

$$C_{\text{Fe}}V_{\text{Fe}} = C_{\text{Ce}}V_{\text{Ce}}$$

Решавајќи по волуменот на Ce^{4+} , се добива

$$V_{\text{Ce}} = \frac{C_{\text{Fe}}V_{\text{Fe}}}{C_{\text{Ce}}} = \frac{(0.100 \text{ M})(50.0 \text{ mL})}{(0.100 \text{ M})} = 50.0 \text{ mL}$$

односно волуменот потребен за постигнување еквивалентна точка изнесува 50,0 mL.

Концентрацијата на неизреагираните Fe^{2+} и концентрацијата на Fe^{3+} , добиени со реакцијата 9.16 пред еквивалентната точка, може лесно да се пресметаат преку потенцијалот, користејќи ја Нернстовата равенка за полуреакцијата на аналитот:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0.05916 \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad 9.17$$

Концентрациите на Fe^{2+} и Fe^{3+} , по додавање на 5,0 mL од титрантот се

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{\text{неизреагирани молови } \text{Fe}^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Fe}}V_{\text{Fe}} - C_{\text{Ce}}V_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}} \\ &= \frac{(0.100 \text{ M})(50.0 \text{ mL}) - (0.100 \text{ M})(5.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 5.0 \text{ mL}} = 8.18 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{\text{додадени молови } \text{Ce}^{4+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Ce}}V_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}} \\ &= \frac{(0.100 \text{ M})(5.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 5.0 \text{ mL}} = 9.09 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Заменувајќи ги овие концентрации во равенка 9.17, како и формалниот потенцијал за $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ полуреакцијата од додатокот 3B, се добива вредноста за потенцијалот

$$E = +0.767 \text{ V} - 0.05916 \log \left(\frac{8.18 \times 10^{-2}}{9.09 \times 10^{-3}} \right) = +0.711 \text{ V}$$

Во еквивалентната точка, бројот на моловите на Fe^{2+} присутни на почетокот и бројот на додадените молови на Ce^{4+} стануваат еднакви. Бидејќи рамнотежната константа за реакцијата 9.16 е голема, концентрациите на Fe^{2+} и Ce^{4+} се премногу мали и тешко може да се пресметаат без решавање на комплексен рамнотежен проблем. Соодветно на тоа, потенцијалот на еквивалентната точка, $E_{\text{екв}}$, не може да се пресмета користејќи ја Нернстовата равенка за полуреакциите на аналитот или на титрантот.

Меѓутоа, $E_{\text{екв}}$ може да се пресмета со комбинирање на двете Нернстови равенки. За да се направи тоа, треба да се претпостави дека потенцијалите за двете полуреакции се еднакви,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Собирајќи ги двете Нернстови равенки се добива

$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]} \quad 9.18$$

Во еквивалентната точка, од стехиометријата на титрациска реакција произлегува дека

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

Така, односот на логаритамските членови во равенка 9.18, е еднаков на еден и логаритамскиот член е еднаков на нула.

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}}{2} = \frac{0,767 \text{ V} + 1,70 \text{ V}}{2} = 1,23 \text{ V}$$

По еквивалентната точка, концентрациите на Ce^{3+} и вишокот на Ce^{4+} може лесно да се пресметаат. Тука, потенцијалот најдобро се пресметува со примена на Нернстовата равенка за полуреакцијата на титрантот.

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad 9.19$$

На пр., по додавање на 60,0 mL титрант, концентрациите на Ce^{3+} и Ce^{4+} се

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{\text{почетни молови } \text{Fe}^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}}$$

$$= \frac{(0,100 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 60,0 \text{ mL}} = 4,55 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{\text{вишок молови } \text{Ce}^{4+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}} - C_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}}$$

$$= \frac{(0,100 \text{ M})(60,0 \text{ mL}) - (0,100 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 60,0 \text{ mL}} = 9,09 \times 10^{-3} \text{ M}$$

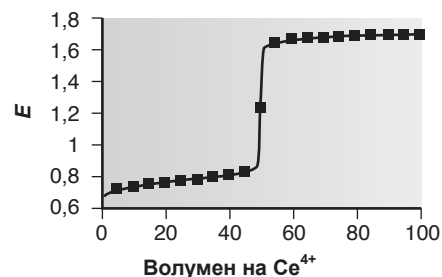
Со замена на овие концентрации во равенката 9.19 се добива потенцијалот

$$E = +1,70 \text{ V} - 0,05916 \log \frac{4,55 \times 10^{-2}}{9,09 \times 10^{-3}} = 1,66 \text{ V}$$

Дополнителни резултати за оваа крива на титрација се дадени во табела 9.17 и на слика 9.34.

Табела 9.17 Податоци за титрација на 50,00 mL 0,100 M Fe^{2+} со 0,100 M Ce^{4+} .

Волумен на Ce^{4+} (mL)	E (V)	Волумен на Ce^{4+} (mL)	E (V)
5,00	0,711	55,00	1,64
10,00	0,731	60,00	1,66
15,00	0,745	65,00	1,67
20,00	0,757	70,00	1,68
25,00	0,767	75,00	1,68
30,00	0,777	80,00	1,69
35,00	0,789	85,00	1,69
40,00	0,803	90,00	1,69
45,00	0,823	95,00	1,70
50,00	1,23	100,00	1,70


Слика 9.34

 Крива на редокс титрација за 50,00 mL 0,100 M Fe^{2+} со 0,100 M Ce^{4+} во 1 M HClO_4 .

Цртање на редокс крива на титрација Како и кај киселинско-базните и комплексометриските титрации, прикажано е како може брзо да се скицира крива на редокс титрација користејќи минимален број пресметки.

Пример 9.11

Нацртајте титрациона крива за титрација на 50,00 mL 0,100 M Fe^{2+} со 0,100 M Ce^{4+} во 1 M HClO_4 . Ова е истата титрација за која претходно е пресметана кривата на титрација (табела 9.17 и слика 9.34).

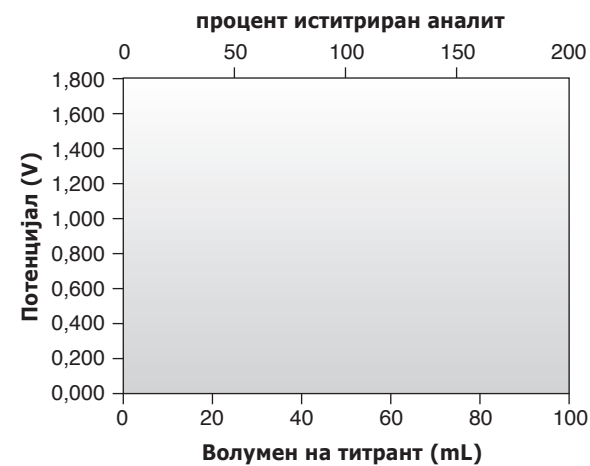
РЕШЕНИЕ

Се започнува со цртање на оските на кривата на титрација (слика 9.35 а). Бидејќи волуменот во еквивалентната точка изнесува 50,0 mL, се црта вертикална линија која ја сече x-оската во овој волумен (слика 9.35 б).

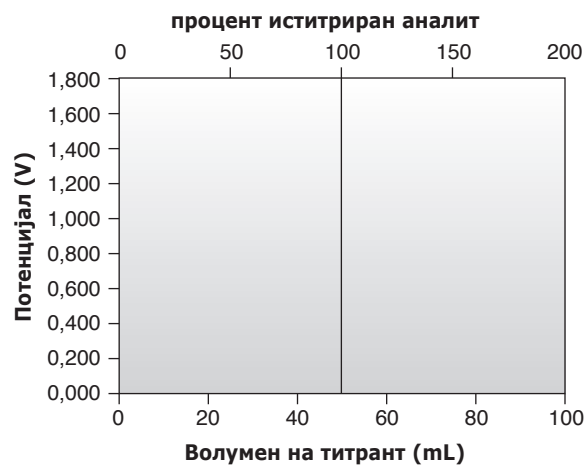
Пред еквивалентната точка, електрохемискиот потенцијал на растворот е определен со концентрацијата на вишокот Fe^{2+} и од концентрацијата на Fe^{3+} добиена при титрациската реакција. Користејќи ги вредностите од табелата 9.17 се нанесуваат двете точки за E за 5,0 mL и за 45,0 mL титрант (слика 9.35 в).

По еквивалентната точка, електродниот потенцијал на растворот е определен од концентрација на вишокот на Ce^{4+} и од концентрацијата на Ce^{3+} . Користејќи ги вредностите од табела 9.17, се цртаат двете точки за титрантот, за 60,0 mL и за 80,0 mL (слика 9.35 г).

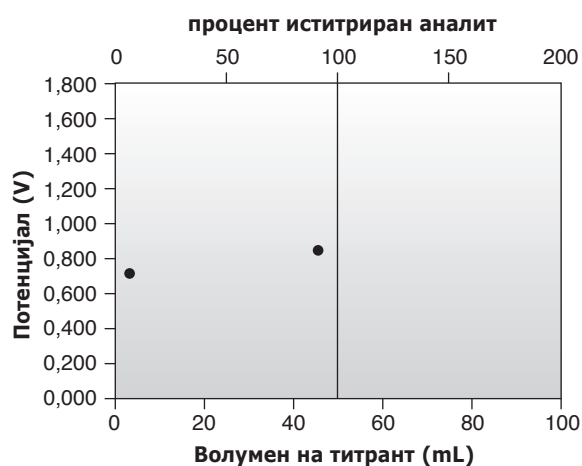
За да се доврши скицирањето на кривата на титрација, се цртаат одделни прави линии низ двете точки пред и по еквивалентната точка (слика 9.35 д). На крај, трите праволинейни сегменти се поврзуваат во крива (слика 9.35 е).



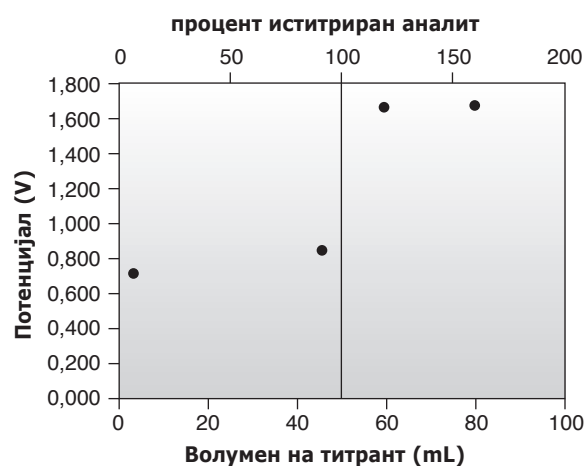
а)



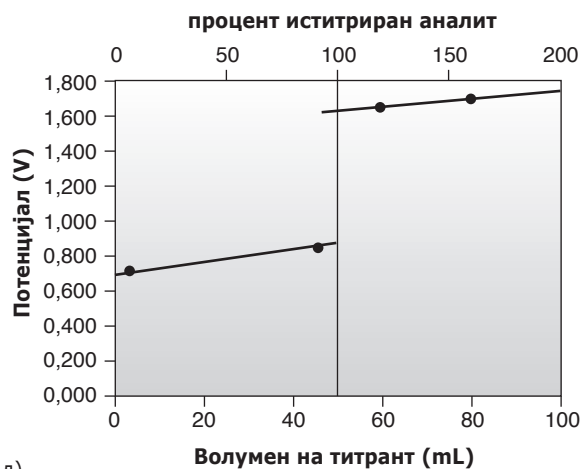
б)



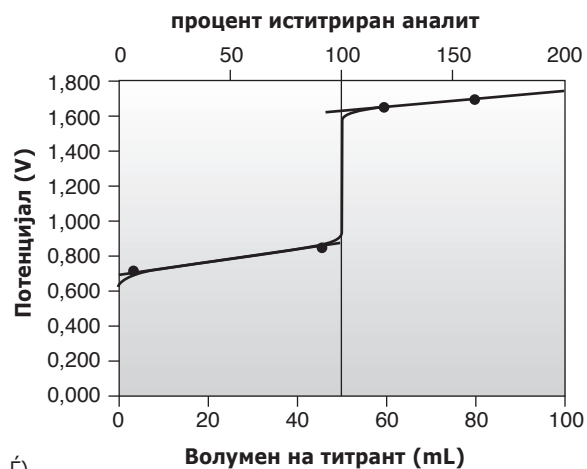
в)



г)



д)



ѓ)

Слика 9.35

Како да се нацрта крива на редокс титрација; објаснувањето е дадено во текстот.

9Г.2 Избор и проценка на завршната точка

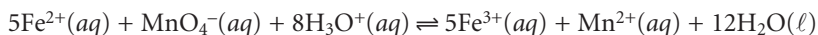
Еквивалентната точка за редокс титрацијата се добива кога ќе изреагираат стехиометриски еквивалентни количества на аналит и на титрант. Како и при другите титрации, разликата меѓу еквивалентната и завршната точка претставува извор на одредена грешка.

Каде е еквивалентната точка? При објаснување на киселинско–базните и на комплексометриските титрации, беше напоменато дека еквивалентната точка е речиси идентична со превојната точка којашто се наоѓа на стрмниот дел од кривата на титрација. На слика 9.8 и слика 9.28, се забележува дека кај киселинско–базните и комплексометриските титрации, превојната точка е во средината на стрмниот дел од кривата на титрација (ова го нарекуваме симетрична еквивалентна точка). Затоа определувањето на еквивалентната точка е релативно лесно кога ќе се нацртаат вакви криви на титрација. Кога стехиометријата на редокс титрацијата е симетрична (еден мол аналит за еден мол титрант), тогаш и еквивалентната точка е симетрична. Ако стехиометријата не е симетрична, тогаш еквивалентната точка ќе биде поблиску до горниот или до долниот дел од стрмниот дел од кривата. Во таков случај, еквивалентната точка се нарекува асиметрична. Примерот 9.12 покажува како, во таков случај, се пресметува потенцијалот во еквивалентната точка.

Пример

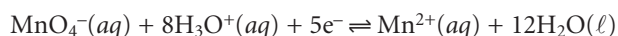
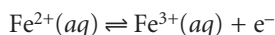
Пример 9.12

Изведете ја општата равенка за електрохемиски потенцијал во еквивалентната точка, за титрацијата на Fe^{2+} со MnO_4^- . Реакцијата е



РЕШЕНИЕ

Редокс полуреакциите за аналитот и за титрантот се



за кои што Нернстовите равенки се

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}$$

Пред да се соберат овие две равенки, втората равенка мора да се помножи со 5 за да може логаритамските членови да се комбинираат:

$$6E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}$$

Во еквивалентната точка

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times [\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \times [\text{Mn}^{2+}]$$

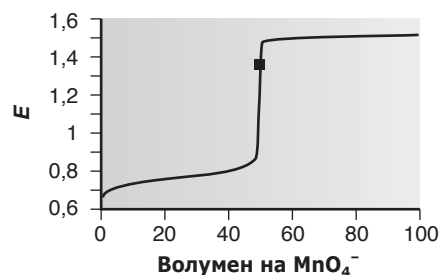
Со замена на овие релации во равенката за E_{eq} и со средување се добива

$$\begin{aligned}
 E_{eq} &= \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}}{6} - \frac{0,05916}{6} \log \frac{5[MnO_4^-][Mn^{2+}]}{5[Mn^{2+}][MnO_4^-][H_3O^+]^8} \\
 &= \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}}{6} - \frac{0,05916}{6} \log \frac{1}{[H_3O^+]^8} \\
 &= \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}}{6} + \frac{(0,05916)(8)}{6} \log[H_3O^+] \\
 &= \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}}{6} - 0,07888pH
 \end{aligned}$$

За оваа титрација, електрохемискиот потенцијал во еквивалентната точка се состои од два члена. Првиот член е пондерирана средна вредност на стандардниот или на формалниот потенцијал за аналитот и титрантот, во кои факторите за пондерирање се бројот на електроните во нивните редокс полуреакции. Вториот член покажува дека E_{eq} зависи од pH. На слика 9.36 е прикажана типична крива на титрација за анализа на Fe^{2+} со титрација со MnO_4^- , со асиметрична еквивалентна точка. Промената на потенцијалот во близина на еквивалентната точка е прилично остра, така што изборот на завршна точка блиску до средината од стрмниот дел од кривата на титрација не внесува значителна титрациска грешка.

Слика 9.36

Крива на титрација на Fe^{2+} со MnO_4^- во $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$; еквивалентната точка е означена со симболот ■.



Определување завршна точка со визуелен индикатор За означување на завршната точка при редокс титрациите се користат три вида визуелни индикатори. Некои титранти, како што е MnO_4^- , имаат оксидирани и редуцирани форми коишто, во раствор, значително се разликуваат по боја. Растворите на MnO_4^- се интензивно виолетови. Меѓутоа, во кисели раствори, редуцираната форма на перманганатот, Mn^{2+} , е речиси безбојна. Кога MnO_4^- се користи како оксидационен титрант, растворот останува безбоен до првата капка MnO_4^- додадена во вишок. Првата постојана виолетова боја ја означува завршната точка.

Неколку супстанции го покажуваат присуството на специфични оксидирани или редуцирани хемиски видови. Скробот, на пример, формира темносин комплекс со I_3^- и може да се користи за сигнализирање на присуството на вишок I_3^- (промена на бојата: од безбојна во сина), или на завршеток на реакцијата во која е потрошен I_3^- (промена на бојата: од сина во безбојна). Друг пример за специфичен индикатор е тиоцијанатот, кој формира растворлив комплекс $Fe(SCN)^{2+}$ со Fe^{3+} , со црвена боја.

Важна класа редокс индикатори се супстанции кои не учествуваат во редокс титрацијата, но чии оксидирани и редуцирани форми се различно обоени. Кога ќе се додаде на растворот на анализот, индикаторот дава боја која зависи од електрохемискиот потенцијал на растворот. Бидејќи индикаторот ја менува бојата како одговор на електрохемискиот потенцијал, а не како резултат на присуство или на отсуство на одредени специфични хемиски видови, овие соединенија се нарекуваат **редокс индикатори**.

Врската меѓу промената на бојата на редокс индикаторот и електрохемискиот потенцијал на растворот лесно се изведува од полуреакцијата на индикаторот



во која In_{ox} и In_{red} се, соодветно, оксидираната и редуцираната форма на индикаторот. Нернстовата равенка за оваа реакција е

$$E = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

Ако претпоставиме дека бојата на индикаторот во растворот се менува од онаа на In_{ox} во онаа на In_{red} кога односот $[\text{In}_{\text{ox}}]/[\text{In}_{\text{red}}]$ се менува од 0,1 до 10, завршната точка се постигнува кога електрохемискиот потенцијал на растворот е во границите на

$$E = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^{\circ} \pm \frac{0,05916}{n}$$

Примери на редокс индикатори се дадени во табела 9.18. Примери на соодветни и несоодветни индикатори за титрацијата на Fe^{2+} со Ce^{4+} се дадени на слика 9.37.

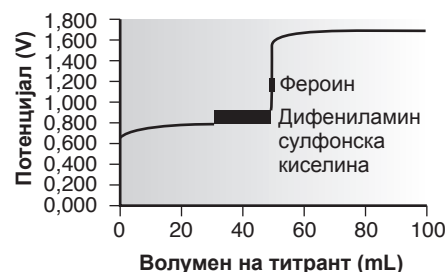
Потенциометриско утврдување завршна точка на титрација Друга метода за утврдување завршна точка на редокс титрации е со примена на соодветна електрода за следење на промената на електрохемискиот потенцијал при додавање на титрантот на растворот на анализот. Во таков случај, завршната точка може да се одреди од кривата на титрација. Наједноставната експериментална изведба (слика 9.38) содржи Pt индикаторска електрода чиј потенцијал е управуван од редокс полуреакцијата на анализот или на титрантот, и референтна електрода која има постојан потенцијал. Понатамошно објаснување на потенциометријата е дадено во поглавјето 11.

Табела 9.18 Некои општи редокс индикатори

Индикатор	Боја на оксидирана форма	Боја на редуцирана форма	E° (V)
индиго тетрасулфонат	сина	безбојна	0,36
метиленско сино	сина	безбојна	0,53
дифениламин	виолетова	безбојна	0,75
дифениламин сулфонска киселина	црвено-виолетова	безбојна	0,85
три(2,2'-дипиридин)железо	сина	црвена	1,120
фероин	Сина	црвена	1,147
три(5-нитро-1,10-фенантролин) железо	Сина	црвено-виолетова	1,25

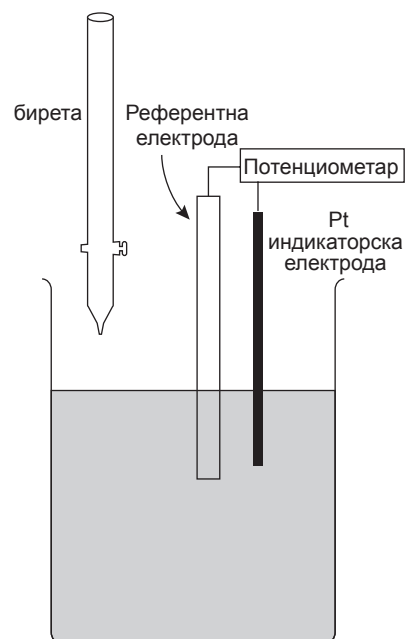
редокс индикатор

Визуелен индикатор што се користи за означување на завршната точка на редокс титрација.



Слика 9.37

Крива на титрација за 50,00 mL 0,0500 M Fe^{2+} со 0,0500 M Ce^{4+} , на која се прикажани интервалот на E и на волуменот на титрантот, во кои се очекува индикаторите фероин и дифениламин сулфонска киселина да ја променат бојата.



Слика 9.38

Експериментална поставка за регистрирање на потенциометриска редокс титрација.

9Г.3 Репрезентативна метода

Иако секоја редокс титриметриска метода има свои карактеристики, определувањето на вкупен резидуален хлор во вода дава нагледен пример на типична постапка

Метода 9.3

Определување вкупен резидуален хлор¹³

Опис на методата. Хлорирањето вода за пиење доведува до образување на неколку хемиски видови што содржат хлор, чија вкупна концентрација е наречена вкупен резидуален хлор. Хлорот може да се наоѓа во различни форми, меѓу кои и како слободен резидуален хлор, кој се состои од Cl_2 , HOCl и OCl^- , и комбиниран резидуален хлор, којшто се состои од NH_2Cl , NHCl_2 и NCl_3 . Определувањето на вкупниот резидуален хлор се базира на способноста на хлорот да го оксидира I^- во I_3^- . Образованото количество I_3^- потоа се определува со редокс титрација со $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ како титрант и со скроб како индикатор. Без оглед на формата во која се наоѓа хлорот, вкупниот резидуален хлор се пресметува како во сите форми да е присутен Cl_2 , и резултатот се прикажува во ppm Cl .

Постапка. Се избира волумен на примерок за кој се потребни помалку од 20 mL $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ за постигнување завршна точка. Растворот на примерокот се закиселува до pH интервал од 3 до 4 со глацијална оцетна киселина, и се додава приближно 1 g KI. Се титрира со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ додека не почне да се губи жолтата боја од I_3^- . Се додава 1 mL индикатор скроб и се продолжува со титрирање додека да се изгуби сината боја на скроб- I_3^- комплексот. Волуменот на титрантот потребен за постигнување завршна точка треба да се коригира за присутните онечистувања во реагенсите, со титрирање на слепа проба.

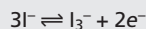
Прашања

1. Дали е ова пример за директна или за индиректна анализа?

Ова е индиректна метода за анализа бидејќи хемиските видови што содржат хлор не реагираат со титрантот. Вкупниот резидуален хлор го оксидира I^- во I_3^- , а количеството I_3^- се определува со редокс титрација со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. Зошто постапката не се одвива со директно титрирање со KI?

Редокс полуреакцијата кога I^- се користи како титрант е



Бидејќи производот на оваа реакција, I_3^- , самиот е обоен, бојата на растворот што го содржи анализатот се менува со секое додавање на титрантот. Затоа е тешко да се најде соодветен визуелен индикатор за означување - завршната точка на титрација. Оксидационите и редукционите реагенси може да пречат при вакви анализи.

3. Објаснете какво е влијанието на овие интерференти врз резултатите од анализата.

Интерферент којшто е оксидационен реагнс ќе го оксидира I^- во I_3^- . За овој дополнителен I_3^- е потребно да се додаде вишок $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ за да се постигне завршната точка, поради што се добива повисок резултат за вкупниот резидуален хлор. Ако интерферентот е редукционен реагнс, тој врши редукција на извесно количество I_3^- , добиено со реакција меѓу вкупниот резидуален хлор и јодидот, повторно до I^- . Како резултат на тоа, се добива пониска вредност за резидуален хлор.

9Г.4 Квантитативни примени

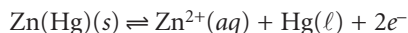
За разлика од киселинско–базните и комплексометриските титрации, редокс титрациите не се користат толку често во современите аналитички лаборатории. Но сепак, неколку важни примени и понатаму се сретнуваат во еколошките, фармацевтските и индустриските лаборатории. Во оваа секција е даден преглед на општата примена на редокс титриметријата. На почетокот е дадено кратко објаснување за изборот и за карактеризирањето на редокс титрантите, како и за методите за контрола на оксидационата состојба на анализот.

Подесување на оксидационата состојба на анализот Ако редокс титрацијата се користи за квантитативни анализи, анализот мора на почеток да биде во една оксидациона состојба. На пример, содржината на железо во некој примерок може да биде одредена со редокс титрација во која Ce^{4+} го оксидира Fe^{2+} во Fe^{3+} . При процесот на подготовка на примерокот за анализа, целото железо треба да се преведе во Fe^{2+} . Меѓутоа, во зависност од примерокот и методата на подготовка на примерокот, железото на почетокот може да биде присутно во двете оксидациони состојби, +2 и +3. Пред титрацијата, сето количество Fe^{3+} мора да биде редуцирано до Fe^{2+} . Овој предтретман може да се изврши со помошен редукционен или оксидационен реагенси.

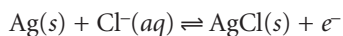
Металите коишто лесно се оксидираат, како што се Zn, Al и Ag, може да се користат како **помошни редукциони реагенси**. Металот, во вид на жица или прав, се става директно во растворот каде го редуцира анализот. Секако, неизреагираниот помошен редукционен реагенс ќе пречи во анализата бидејќи ќе реагира со титрантот. Затоа остатокот на помошниот редукционен реагенс се отстранува по целосната редукција на анализот. Ова може да се направи со едноставно вадење на жицата од растворот или со филтрирање.

Поинаков пристап во примената на помошен редукционен реагенс е со негово поставување во колона. За да се подготви колоната за редукција, стаклена цевка со порозен диск на долниот крај се полни со водна каша од fino спрашен метал (слика 9.39). Примерокот се става во горниот дел од колоната и се движи долж колоната под дејство на гравитација или со извлекување. Должината на колоната за редукција и брзината на протокот се избираат така што да се обезбеди комплетна редукција на анализот.

Најчесто се користат два вида колони. Во **Џонсовиот редуктор** колоната е наполнета со амалгиран Zn подготвен со краткотрајно потопување на Zn гранулите во раствор од HgCl_2 за да се формира Zn(Hg) . Оксидацијата на амалгмираниот Zn

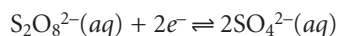


обезбедува електрони за редуцирање на анализот. Во **Валденовиот редуктор**, колоната е наполнета со гранули на метално сребро. Растворот со анализот се закиселува со HCl и се пропушта низ колоната, во која оксидацијата на Ag

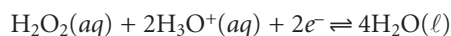


ги обезбедува потребните електрони за редуцирање на анализот. Примери за двете колони се дадени во табела 9.19.

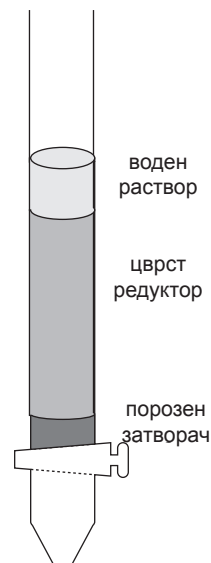
Неколку реагенси се користат како **помошни оксидациони реагенси**, меѓу кои амониум пероксидисулфат, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, и водород пероксид, H_2O_2 . Амониум пероксидисулфат е силен оксидационен реагенс



способен да го оксидира Mn^{2+} во MnO_4^- , Cr^{3+} во $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ce^{3+} во Ce^{4+} . Вишокот пероксидисулфат лесно се отстранува со краткотрајно вриење на растворот. Поинаква метода за оксидирање на анализот е со редуцирање на водород пероксидот во кисел раствор



Вишокот на водород пероксид се распаѓа со кратко провривање на растворот.



Слика 9.39

Шематски приказ на редукторска колона

помошен редукционен реагенс

Реагенс што се користи за редукција на анализот пред негова анализа со редокс титрација

Џонсов редуктор

Редукциона колона во која како редукционен реагенс се користи амалгиран Zn.

Валденов редуктор

Редукциона колона во која се користат гранули од сребро како редукционен реагенс.

помошни оксидациони реагенси

Реагенс што се користи за оксидирање на анализот пред негова анализа со редокс титрација.

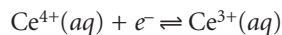
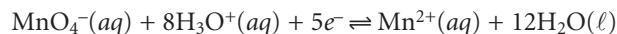
Табела 9.19 Некои редукциони реакции со примена на колони со метални редуктори

Оксидира- ни видови	Валденов редуктор	Џонсов редуктор
Cr ³⁺	— ^a	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺
Cu ²⁺	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu
Fe ³⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺
TiO ²⁺	— ^a	TiO ²⁺ + 2H ₃ O ⁺ + e ⁻ → Ti ³⁺ + 3H ₂ O
MoO ₂ ²⁺	MoO ₂ ²⁺ + e ⁻ → MoO ₂ ⁺	MoO ₂ ²⁺ + 4H ₃ O ⁺ + 3e ⁻ → Mo ³⁺ + 6H ₂ O
VO ₂ ⁺	VO ₂ ⁺ + 2H ₃ O ⁺ + e ⁻ → VO ²⁺ + 3H ₂ O	VO ₂ ⁺ + 4H ₃ O ⁺ + 3e ⁻ → V ²⁺ + 6H ₂ O

^a Нема реакција

Избор и стандардизирање на титрантот За квантитативни примени, концентрацијата на титрантот мора да биде константна во текот на анализата. Бидејќи титрантите во редуцирана состојба се осетливи на оксидација од воздухот, повеќето редокс титрации се изведуваат со примена на оксидационен реагенс како титрант. Изборот на најдобар оксидационен титрант за конкретна анализа зависи од тоа колку лесно се оксидира аналитот. Аналити коишто се силни редукциони реагенси може успешно да се титрираат со релативно слаб оксидационен титрант. За анализа, пак, на аналити кои се слаби редукциони реагенси, потребни се силни оксидациони титранти.

Едни од најсилните оксидациони титранти се MnO₄⁻ и Ce⁴⁺, за кои редукционите полуреакции се

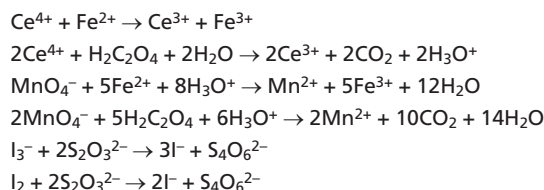


Растворите на Ce⁴⁺ се подготвуваат од примарен стандард цериум амониум нитрат, Ce(NO₃)₄·2NH₄NO₃, во 1 M H₂SO₄. Кога се приготвува од реагенс со понизок квалитет, како што е Ce(OH)₄, растворот мора да се стандардизира со примарен стандарден редукционен реагенс, како што е Na₂C₂O₄ или Fe²⁺ (подготвен од Fe жица). Кога за стандардизација се користи Fe²⁺, погоден индикатор е ферионот (табела 9.20). И покрај неговата достапност како примарен стандард и лесното подготвување, Ce⁴⁺ не се користи толку често како MnO₄⁻, поради неговата повисока цена.

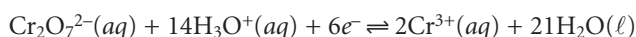
Раствори на MnO₄⁻ се подготвуваат од KMnO₄ кој не е достапен како примарен стандард. Водните раствори на перманганат се термодинамички нестабилни, поради неговата способност да ја оксидира водата.



Оваа реакција е катализирана од MnO₂, Mn²⁺, топлина, светлина и од киселини и бази. Умерено стабилни раствори на перманганат може да се подготват со вриење на растворот за време од околу еден час и со филтрирање низ синтеруван стаклен филтер за да се отстрани исталожениот MnO₂. Растворите подготвени на ваков начин се стабилни 1–2 недели, но сепак треба да се прави периодична рестандардизација. Стандардизацијата може да изведе со истиот примарен стандарден редукционен реагенс кој се користи за Ce⁴⁺, користејќи ја розовата боја на MnO₄⁻ за означување на завршната точка (табела 9.20).

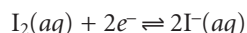
Табела 9.20 Реакции за стандардизација на некои редокс титранти
Титрациона реакција


Калиум дихроматот е релативно силен оксидационен реагенс. Негови главни предности се што е достапен како примарен стандард и што неговите раствори се стабилни долго време. Меѓутоа, тој не е толку силен оксидационен реагенс како MnO_4^- или Ce^{4+} , што ја ограничува неговата примена за анализа на аналити коишто се слаби редукциони реагенси. Неговата полуреакција на редукција е

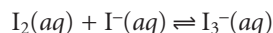


Иако растворите на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ се портокалови, а на Cr^{3+} зелени, сепак нивните бои не се доволно силни за да послужат како визуелни индикатори. Дифениламин сулфонската киселина, чија оксидирана форма е виолетова а редуцираната безбојна, дава многу остра завршна точка со $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

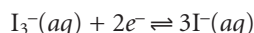
И јодот е често користен оксидационен титрант. Во споредба со MnO_4^- , Ce^{4+} и со $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, тој е слаб оксидационен реагенс и се користи само за анализи на аналити кои се јаки редукциони средства. Оваа ограничување, меѓутоа, го прави I_2 поселективен титрант за анализа на јаки редукциони реагенси во присуство на послаби редукциони реагенси. Полуреакција на редукција на I_2 е



Поради слабата растворливост на јодот, растворите се подготвуваат со додавање на вишок од Γ . Реакцијата на комплексирање

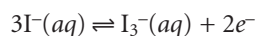


ја зголемува растворливоста на I_2 со образување порастворлив тријодиден јон, I_3^- . И кога е присутен како I_3^- наместо I_2 , бројот на електроните во полуреакција на редукција останува ист:

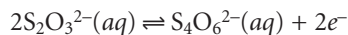


Растворите на I_3^- вообичаено се стандардизираат со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (види табела 9.20) и со скроб како специфичен индикатор за I_3^- .

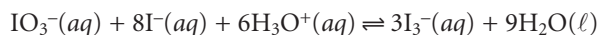
Оксидационите титранти, како што се MnO_4^- , Ce^{4+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и I_3^- се користат за титрирање на аналити коишто се во редуцирана состојба. Кога аналитот е во оксидирана состојба, може да се редуцира со помошен редукционен реагенс а потоа да се титрира со некој оксидационен титрант. Алтернативно, аналитот може да се титрира со соодветен редукционен титрант. Јодидот е релативно силен редукционен реагенс кој може да се користи за анализа на аналити во повисока оксидациона состојба. За жал, растворите на Γ не може да се користат како директен титрант, бидејќи Γ лесно оксидираат од воздухот до I_3^- .



Наместо преку директна титрација, анализата се изведува со додавање вишок од KI, при што се редуцира аналитот и се ослободува стехиометриско количество на I_3^- . Ослободениот I_3^- потоа се одредува со повратна титрација со $Na_2S_2O_3$ како редукционен титрант.



Растворите на $Na_2S_2O_3$ се подготвуваат од пентахидратот и мора да се стандардизираат пред употреба. Стандардизацијата се врши со растворање на точно измерена порција од примарниот стандард KIO_3 во кисела средина, во која се додава вишок KI. Во кисела средина, реакцијата меѓу IO_3^- и I^- е



и со неа се ослободува стехиометриско количество I_3^- . Титрирајќи го I_3^- со скроб како визуелен индикатор, се одредува концентрацијата на титрантот.

Иако тиосулфатот е еден од неколкуте редукциони титранти коишто не се оксидираат лесно во контакт со воздухот, тој постепено се разложува до дисулфит и елементарен сулфур. Кога се користи во тек на неколку недели, растворот на тиосулфатот треба периодично да се рестандардизира. Некои бактерии го разложуваат тиосулфатот, што доведува до промена на концентрацијата. Овој проблем се намалува со додавање конзерванс, како што е HgI_2 , во растворот.

Друг редукционен титрант е фери амониум сулфат, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, во кој железото е во оксидациона состојба +2. Растворите на Fe^{2+} се, обично, мошне осетливи на оксидација од воздухот, но кога се подготвени во 0,5 M H_2SO_4 , растворот останува стабилен до еден месец. Пожелно е периодично рестандардизирање со $K_2Cr_2O_7$. Титрантот може да се користи за директна титрација, во која Fe^{2+} се оксидира до Fe^{3+} , или, пак, може да се додаде вишок од растворот и ослободениот Fe^{3+} да се определи со повратна титрација со стандарден раствор на Ce^{4+} или на $Cr_2O_7^{2-}$.

Неоргански анализи Редокс титриметријата се користела за анализа на најразлични неоргански аналити. И покрај тоа што повеќето од овие методи се заменети со нови методи, некои и понатаму се вборјуваат во стандардни методи за анализа. Во оваа секција се дадени примери на редокс титриметријата за неколку важни анализи од областа на екологијата, здравството и индустријата. Други примери може да се најдат во препорачаната литература на крајот од оваа поглавје.

Една од најважните примени на редокс титриметрија е следењето на хлорирањето на водата за пиење. Во методата 9.3, определувањето на вкупниот резидуален хлор се темели на способноста на хлорот да го оксидира I^- до I_3^- . Количеството на образуваниот I_3^- се определува со повратна титрација со $S_2O_3^{2-}$.

Ефикасноста на хлорирањето зависи од формата на присутните хлорни хемиски видови.

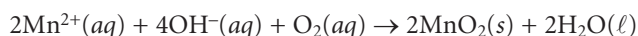
Затоа е важно да може да се разликува слободниот резидуален хлор, во форма на Cl_2 , $HOCl$ и OCl^- , и комбинираните резидуален хлор. Комбинираната форма е резултат на реакцијата на амонијакот со слободниот хлор, при што се формираат NH_2Cl , $NHCl_2$ и NCl_3 . Кога, на примерок хлорирана вода, која не содржи јодици, ќе се додаде вишок индикатор *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамин (DPD), слободниот хлор оксидира стехиометриски дел од DPD во црвено обоена форма. Оксидираниот DPD потоа се титрира со повратна титрација до безбојна форма со фери амониум сулфат, при што волуменот на титрантот е пропорционален со количеството на слободниот резидуален хлор. Со додавање мало количество KI се редуцира монохлороаминот, NH_2Cl , при што се формира I_3^- . I_3^- потоа врши оксидација на дел од DPD во неговата црвено обоена форма.

Со титрирање на оксидираниот DPD со фери амониум сулфат, се определува количеството на NH_2Cl во примерокот. Количеството на дихлораммин и трихлориммин се определува на сличен начин.

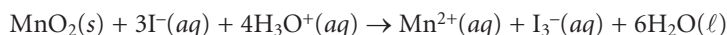
Опишаните методи за определување на вкупниот, слободниот или комбинираниот резидуален хлор често се користат за утврдување на степенот на хлорирање на водата за пиење. Степенот на хлорирање се дефинира како количество хлор коешто се додава во водата за пиење за да реагира со сите присутни супстанции коишто може да се оксидираат од хлорот, по што треба да заостане пропишано количество резидуален хлор. Ова се одредува со додавање на сè поголеми количества хлор на серија примероци од вода за пиење, и определување на вкупниот, слободниот или комбинираниот резидуален хлор.

Друг важен пример за редокс титриметријата што наоѓа примена и во анализите од здравствен и еколошки аспект, е определувањето растворен кислород. Нивото на растворен кислород во природните води е важен од две причини: тој е најдостапниот оксиданс за биолошка оксидација на неоргански и органски загадувачи; и тој е неопходен за подржување на живиот свет во водата. Во постројките за обработка на отпадни води, контролата на растворениот O_2 е важна за аеробна оксидација на отпадните материи. Ако нивото на растворен O_2 падне под критичната вредност, аеробните бактерии се заменуваат со анаеробни и при оксидација на органскиот отпад се добиваат нежелни гасови како што се CH_4 и H_2S .

Стандардна метода за определување на растворен O_2 во природни и отпадни води е Винклеровата метода. Примерокот вода се зема на таков начин што потоа ја спречува неговата изложеност на атмосфера (која може да го промени нивото на растворениот O_2). Примерокот потоа се третира со раствор на MnSO_4 , а потоа со раствор на NaOH и KI . Во вакви алкални услови, Mn^{2+} се оксидира од растворениот кислород до MnO_2 .



По завршувањето на реакцијата, растворот се закиселува со H_2SO_4 . Во таква средина MnO_2 го оксидира I^{-} до I_3^{-} .



Количеството на формираниот I_3^{-} се определува со титрирање со $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, со скроб како индикатор. Различни интерференции влијаат на Винклеровата метода, поради што се предложени неколку модификации на оригиналната постапка. На пр., NO_2^{-} пречи бидејќи во кисела средина може да го редуцира I_3^{-} до I^{-} . Оваа интерференција се елиминира со додавање на натриум азид, NaN_3 , кој го редуцира NO_2^{-} до N_2 . Други редукциони реагенси, како што е Fe^{2+} , се елиминираат со претходно третирање на примерокот со KMnO_4 , по што вишокот перманганат се разложува со $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Друг пример за редокс титрација на неоргански аналити, важен за индустриските лаборатории, е определувањето вода во неводни растворовачи. Титрантот за овие анализи е познат како Карл Фишеров реагенс и се состои од јод, сулфур диоксид, пиридин и метанол. Концентрацијата на пиридин е доволно голема за I_2 и SO_2 да бидат во вид на комплекс со пиридинот (py) како $\text{py} \cdot \text{I}_2$ и $\text{py} \cdot \text{SO}_2$. Кога овој реагенс ќе се додаде на примерок што содржи вода, I_2 се редуцира до I^{-} , а SO_2 се оксидира до SO_3 .

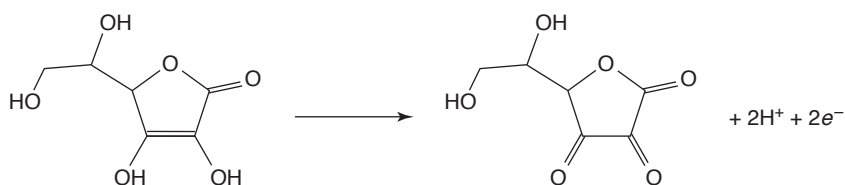


Метанолот се додава за да се спречи реакцијата на $\text{py} \cdot \text{SO}_3$ со водата. Завршната точка на титрација се сигнализира со промена на бојата на растворот од жолта боја на продуктите во кафеава боја на Карл Фишеровиот реагенс.

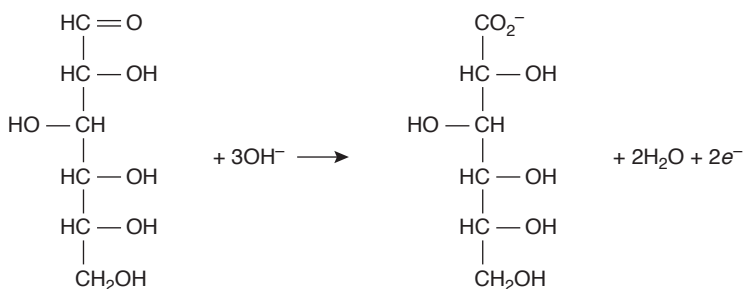
Органски анализи Редокс титриметриските методи се користат и за анализа на органски аналити. Една од важните примени е во определувањето на хемиска потрошувачка на кислород (ХПК) во природни и во отпадни води. ХПК претставува мерка за количеството кислород потребно за комплетна оксидација на органските материи во примерокот до CO_2 и H_2O . Вредноста на одредената ХПК за даден примерок секогаш е помала од вистинската ХПК, затоа што не е направена корекција на вредноста на ХПК за органските материи коишто не може биолошки да се разложат, или за кои кинетиката на разложување е многу бавна. Определувањето на ХПК е особено важно при управување со постројките за третман на индустриските отпадни води, каде овој параметар се користи за следење на испуштањето на отпади богати со органски материи од градските комунални системи.

При загревање на примерокот на повратно ладило ХПК се определува во присуство на вишок од $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кој служи како оксидационен реагенс. Растворот се закиселува со H_2SO_4 , и се додава Ag_2SO_4 како катализатор за да ја забрза оксидацијата на масните киселини со мали молекулски маси. Се додава и HgSO_4 , за комплексирање на евентуално присутните хлориди, со што се спречува губењето на катализаторот Ag^+ со негово таложење како AgCl . При овие услови, ефикасноста на оксидирање на органските материи изнесува 95–100 %. По рефлуксирање на примерокот во тек на 2 часа, растворот се лади до собна температура, и вишокот $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ се определува со повратна титрација со феро амониум сулфат како титрант и фероин како индикатор. Реагенси без траги на органски материи е тешко да се набават, па затоа мора да се изведе титрација на слепата проба. Разликата меѓу количеството феро амониум сулфат потребен за титрирање на слепата проба и примерокот е пропорционална со ХПК.

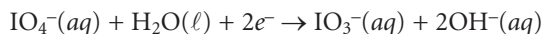
Јодот се користи како оксидационен титрант за бројни соединенија од фармацевтски интерес. Претходно беше напоменато дека при реакција на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ со I_3^- се создава тетратионатен јон, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Тетратионатниот јон е димер кој содржи два тиосулфатни јони поврзани со дисулфидна врска ($-\text{S}-\text{S}-$). Слично, I_3^- може да се користи за титрирање на меркаптани со општа формула RSH , при што се добива производ, димер RSSR . Амино киселината цистеин, исто така, може да се титрира со I_3^- . Производот на оваа титрација е цистин кој е димер на цистеинот. Тријодидот може да се користи и за анализа на аскорбинска киселина (витамин С), со оксидирање на ендиолната функционална група во алфа дикетон



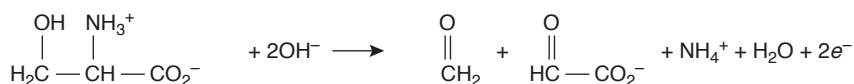
и за анализа на редукциони шеќери, како што е глюкозата, со оксидирање на алдехидната функционална група, во базна средина, во карбоксилатен јон.



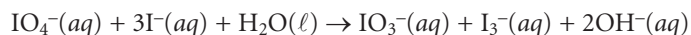
Органските соединенија коишто содржат хидроксилна, карбоксилна или аминокиселинска функционална група соседна со друга карбоксилна или хидроксилна група, може да бидат оксидирани со метаперјодат, IO_4^- , како оксидационен титрант.



Двоелектронската оксидација ја раскинува $\text{C}-\text{C}$ врската меѓу двете функционални групи, хидроксилните групи се оксидираат до алдехиди или кетони, карбонилните функционални групи се оксидираат до карбоксилни киселини, а амините се оксидираат до алдехид и аммин (до амонијак, ако оригиналниот аммин е примарен). На пр., третирањето на серин со IO_4^- резултира со следнава оксидациона реакција



По додавање на познато количество IO_4^- во вишок, растворот со анализот се остава околу 1 час на собна температура, за да протече реакцијата. По завршувањето на оксидацијата, се додава вишок KI , кој реагира со неизреагираниот IO_4^- , при што се добива IO_3^- и I_3^- .



I_3^- потоа се определува со титрирање со $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, со скроб како индикатор.

Квантитативни пресметувања Заради еднаквост на електроните меѓу оксидационите и редукционите реагенси, стехиометријата на редокс реакцијата е (секција 2B),

$$\frac{\text{молови испуштени електрони}}{\text{мол редукционен реагенс}} \times \text{молови редукционен реагенс} = \frac{\text{молови примени електрони}}{\text{мол оксидационен реагенс}} \times \text{молови оксидационен реагенс}$$

Во примерот 9.13 е покажано како оваа равенка се применува за анализа со директна титрација.

Пример

Пример 9.13

Количеството Fe во 0,4891 g примерок од некоја руда е определено со редокс титрација со $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Примерокот е растворен во HCl и железото е преведено во +2 оксидациона состојба со Џонсов редуктор. За постигнување завршна точка на титрацијата, со индикатор дифениламин сулфонска киселина, е потребно 36,92 mL 0,02153 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Изразете го резултатот за содржината на железото во рудата како %w/w Fe_2O_3 .

РЕШЕНИЕ

Во оваа титрација, анализот се оксидира од Fe^{2+} до Fe^{3+} , а титрантот се редуцира од $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} . За оксидација на Fe^{2+} е потребен еден електрон. За редукција на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, во кој хромот е во оксидациона состојба +6, се потребни вкупно шест електрони. Од принципот за зачувување електрони, за оваа редокс реакцијата,

$$\text{молови } \text{Fe}^{+2} = 6 \times \text{молови } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Принципот на зачувување на масите ги поврзува моловите на Fe^{2+} со моловите на Fe_2O_3

$$\text{молови } \text{Fe}^{+2} = 2 \times \text{молови } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Комбинирајќи ги овие две равенки се добива

$$2 \times \text{молови } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 6 \times \text{молови } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Со соодветни замени за молови на Fe_2O_3 и на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, се добива следната равенка

$$\frac{2 \times \text{грами } \text{Fe}_2\text{O}_3}{M \text{ Fe}_2\text{O}_3} = 6 \times C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

од која се пресметува масата на Fe_2O_3 во грами

$$\frac{6 \times C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times M \text{ Fe}_2\text{O}_3}{2} =$$

$$\frac{(6)(0,02153 \text{ M})(0,03692 \text{ L})(159,69 \text{ g/mol})}{2} = 0,3808 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

Така, за вредноста на %w/w Fe_2O_3 во примерокот руда се добива

$$\frac{\text{грами } \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{грами проба}} \times 100 = \frac{0,3808 \text{ g}}{0,4891 \text{ g}} \times 100 = 77,86 \% \text{ w/w Fe}_2\text{O}_3$$

Како што е прикажано во следниве два примери, овај пристап лесно се применува и на случаи кога се користи индиректна анализа или повратна титрација.

Пример

Пример 9.14

25,00 mL примерок од варикина е разреден до 1000 mL во волуметриска колба. 25 mL од разредениот примерок се пренесени, со пипета, во ерленмаер и се третирали со вишок KI, при што OCI^- се оксидира до Cl^- , и се добива I_3^- . Ослободениот I_3^- е определен со титирање со 0,09892 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при што, за постигнување на завршната точка на титрација, со индикатор скроб, се потрошени 8,96 mL. Пресметајте ја содржината на NaOCl во %w/w во примерокот од варикина.

РЕШЕНИЕ

За редукција на OCI^- до Cl^- се потребни два електрони, а за оксидација на I^- до I_3^- се потребни 2/3 електрон; така, според принципот за зачувување електрони,

$$2 \times \text{молови NaOCl} = 2/3 \times \text{молови } \text{I}^-$$

Во титрацијата се потребни два електрони за редукција на I_3^- , но при оксидација на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ се ослободува еден електрон; така

$$2 \times \text{молови } \text{I}_3^- = \text{молови } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$$

Овие две равенки може да се комбинираат, придржувајќи се на принципот на зачувување на масата на јодот

$$\text{молови } \text{I}^- = 3 \times \text{молови } \text{I}_3^-$$

Така,

$$2 \times \text{молови NaOCl} = \text{молови } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$$

Со замена за моловите на NaOCl и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ се добива равенката

$$\frac{2 \times \text{грами NaOCl}}{M \text{ NaOCl}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

а за масата на NaOCl во грами

$$\frac{M_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}} \times M_{NaOCl}}{2} = \frac{(0,09892 \text{ M})(0,00896 \text{ L})(74,44 \text{ g/mol})}{2}$$

$$= 0,03299 \text{ g NaOCl}$$

Оттука, %w/v NaOCl во разредениот примерок е

$$\frac{\text{грами NaOCl}}{\text{mL проба}} \times 100 = \frac{0,03299 \text{ g}}{25,00 \text{ mL}} \times 100 = 0,132 \% \text{ w/v NaOCl}$$

Бидејќи варикината била разредена со фактор 40 (25 mL до 1000 mL), концентрацијата на NaOCl во варикината изнесува 5,28 % (w/v).

Пример

Пример 9.15

Количеството аскорбинска киселина, $C_6H_8O_6$, во сок од портокал, е определено со оксидација на аскорбинската киселина до дехидроаскорбинска киселина, $C_6H_6O_6$, со познат вишок на I_3^- , и со повратна титрација на вишокот на I_3^- со $Na_2S_2O_3$. 5,00 mL филтриран примерок од сок од портокал е третиран со 50,00 mL вишок 0,01023 M I_3^- . По завршувањето на оксидацијата, за постигнување завршна точка на титрацијата, со скроб како индикатор, потребни се 13,82 mL 0,07203 M $Na_2S_2O_3$. Пресметајте ја концентрацијата на аскорбинска киселина во милиграми на 100 mL.

РЕШЕНИЕ

За оксидирање на аскорбинска киселина се потребни два електрони, а за редукција на I_3^- до I^- , исто така, се потребни два електрони. Така,

$$(\text{молови } I_3^-)_{\text{аскорбинска киселина}} = \text{молови } C_6H_8O_6$$

За повратна титрација, стехиометриската врска меѓу I_3^- и $S_2O_3^{2-}$ е (пример 9.14)

$$(\text{молови } I_3^-)_{\text{повратна титрација}} = 0,5 \times \text{молови } S_2O_3^{2-}$$

Вкупниот број молови I_3^- искористени во анализата е збир на бројот на молови изреагирани со аскорбинска киселина и со $S_2O_3^{2-}$:

$$(\text{молови } I_3^-)_{\text{вкупни}} = (\text{молови } I_3^-)_{\text{аскорбинска киселина}} + (\text{молови } I_3^-)_{\text{повратна титрација}}$$

или

$$\text{молови } I_3^- = \text{молови } C_6H_8O_6 + 0,5 \times \text{молови } S_2O_3^{2-}$$

Со соодветни замени за бројот на молови на I_3^- , $C_6H_8O_6$, и $S_2O_3^{2-}$ се добива

$$C_{I_3^-} \times V_{I_3^-} = \frac{g \text{ } C_6H_8O_6}{M \text{ } C_6H_8O_6} + 0,5 \times C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}}$$

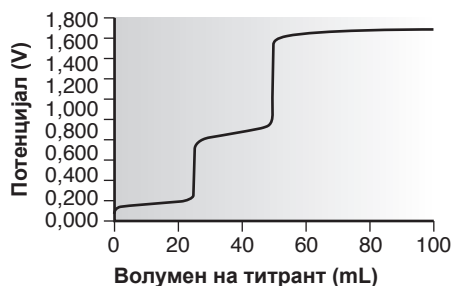
и со решавање по масата на $C_6H_8O_6$ се добива (во грами)

$$(C_{I_3^-} \times V_{I_3^-} - 0,5 \times C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}}) \times M \text{ } C_6H_8O_6 =$$

$$[(0,01023 \text{ M})(0,0500 \text{ L}) - (0,5)(0,07203 \text{ M})(0,01382 \text{ L})](176,13 \text{ g/mol})$$

$$= 0,00243 \text{ g } C_6H_8O_6$$

Така, во 5,00 mL сок од портокал има 2,43 mg аскорбинска киселина, или 48,6 mg во 100 mL сок.



Слика 9.40

Крива на титрација на 50,00 mL 0,0250 M Sn^{2+} и 0,0250 M Fe^{2+} со 0,055 M Ce^{4+} .

9Г.5 Проценка на редокс титриметријата

Интервалот на примена, точноста, прецизноста, осетливоста, времетраењето и цената на редокс титрациите се слични со оние опишани во делот за киселинско–базните и комплексометриските титриметриски методи. Како и киселинско–базните титрации, и примената на редокс титрациите може да се прошири на анализа на смеси, ако постои значителна разлика во способноста на аналитите да се редуцираат или да се оксидираат. На слика 9.40 е даден пример на крива на титрација за смеша од Fe^{2+} и Sn^{2+} каде како титрант се користи Ce^{4+} . Титрацијата на смеша од аналити чии стандардни или формални потенцијали се разликуваат за најмалку 200 mV, ќе даде одвоени еквивалентни точки за секој аналит.

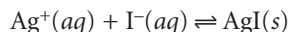
9Д Таложни титрации

Досега беа разгледани титриметриски методи базирани на киселинско–базни, комплексометриски и редокс реакции. Реакција, во која аналитот и титрантот формираат нерастворлив талог, исто така може да послужи како основа за титрација. Овој вид титрација се нарекува **таложна титрација**.

Една од првите таложни титрации, развиена кон крајот на осумнаесетиот век, служела за анализа на K_2CO_3 и K_2SO_4 во поташа (KNO_3). Како титрант се користел калциум нитрат, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, кој формира талог од CaCO_3 и CaSO_4 . Престанокот на образување талог при понатамошно додавање титрант се сметал за завршна точка на титрацијата. Важноста на таложната титриметрија како аналитичка метода достигнала зенит во деветнаесетиот век, кога биле развиени неколку методи за определување на Ag^+ и на халогенидни јони.

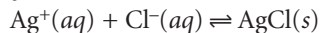
9Д.1 Криви на титрација

Кривите на титрација на таложните титрации ја следат промената на концентрацијата или на аналитот или на титрантот како функција од волуменот на титрантот. На пример, при анализа на I_3^- користејќи Ag^+ како титрант



На кривата на титрација може да се претстави $p\text{Ag}$ или $p\text{I}$ како функција од волуменот на титрантот. Како и кај другите титрации, прво ќе биде прикажано како се пресметува кривата на титрација и потоа како најбрзо да се нацрта крива на титрација.

Пресметување вредности за крива на титрација Како пример е дадено пресметување на кривата на титрација на 50,00 mL 0,0500 M Cl^- со 0,100 M Ag^+ . Реакцијата во овој случај е

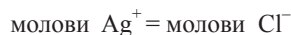


Константата на рамнотежа за реакцијата е

$$K = (K_{\text{sp}})^{-1} = (1.8 \times 10^{-10})^{-1} = 5.6 \times 10^9$$

Бидејќи константата на рамнотежа е голема, може да се претпостави дека Ag^+ и Cl^- целосно реагираат.

Досега е веќе познат начинот за пресметување на кривите на вредностите за титрација. Прво треба да се пресмета волуменот на Ag^+ потребен за постигнување еквивалентна точка. Од стехиометријата на реакцијата



или

$$C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = C_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}},$$

Решавајќи по волуменот за Ag^+

$$V_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}}}{C_{\text{Ag}}} = \frac{(0,0500 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{(0,100 \text{ M})} = 25,0 \text{ mL}$$

се добива дека се потребни 25,0 mL Ag^+ до еквивалентната точка.

Пред еквивалентната точка, Cl^- е во вишок. Концентрацијата на неизреагираниот Cl^- по додавање, на пример, 10,0 mL Ag^+ е

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{\text{молови вишок } \text{Cl}^-}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}} - C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} \\ &= \frac{(0,0500 \text{ M})(50,0 \text{ mL}) - (0,100 \text{ M})(10,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 10,0 \text{ mL}} \\ &= 2,50 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

Ако кривата на титрација ја следи промената и на концентрацијата за Cl^- , тогаш за pCl се добива

$$\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-] = -\log(2,50 \times 10^{-2}) = 1,60$$

Но, ако се следи промената на концентрацијата на Ag^+ , прво треба да се пресмета таа концентрација. За да се направи тоа, се применува K_{sp} изразот за AgCl

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

Решавајќи по концентрација на Ag^+

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{2,50 \times 10^{-2}} = 7,2 \times 10^{-9} \text{ M}$$

за pAg се добива 8,14.

Во еквивалентната точка, како што е познато, концентрациите на Ag^+ и на Cl^- се еднакви. Користејќи го изразот за производ на растворливост

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 1,8 \times 10^{-10}$$

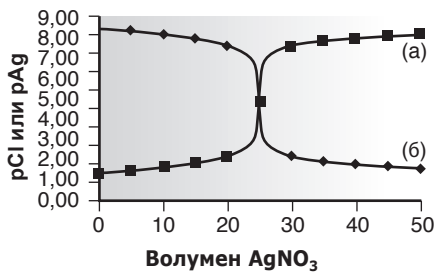
се добива

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Во еквивалентната точка, и pAg и pCl се 4,89.

По еквивалентната точка, титрациската смеша содржи вишок од Ag^+ . Концентрацијата на Ag^+ по додавање на 35,0 mL од титрантот е

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{\text{молови вишок } \text{Ag}^+}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} - C_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} \\ &= \frac{(0,100 \text{ M})(35,0 \text{ mL}) - (0,0500 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 35,0 \text{ mL}} \\ &= 1,18 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$



Слика 9.41
Крива на таложна титрација за 50,0 mL 0,0500 M Cl⁻ со 0,100 M Ag⁺. (а) pCl во зависност од волуменот на титрантот; (б) pAg во зависност од волуменот на титрантот.

Табела 9.21 Податоци за титрација на 50,0 mL 0,0500 M Cl ⁻ со 0,100 M Ag ⁺		
Волумен AgNO ₃ (mL)	pCl	pAg
0,00	1,30	—
5,00	1,44	8,31
10,00	1,60	8,14
15,00	1,81	7,93
20,00	2,15	7,60
25,00	4,89	4,89
30,00	7,54	2,20
35,00	7,82	1,93
40,00	7,97	1,78
45,00	8,07	1,68
50,00	8,14	1,60

или pAg е 1,93. Концентрацијата на Cl⁻ е

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.18 \times 10^{-2}} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

или pCl е 8,72. Добиените резултати за кривата на титрација се дадени во табела 9.21 и на слика 9.41.

Цртање на крива на титрација Како и кај киселинско–базните, комплексомет-
риските и редокс титрациите, ќе биде покажано како брзо се скицира крива на
таложна титрација користејќи минимален број пресметувања.

Пример

Пример 9.16

Скицирајте титриметриска крива за титрација на 50,00 mL 0,0500 M Cl⁻ со 0,100 M Ag⁺. Ова е истата титрација за која претходно е пресметана кривата на титрација (табела 9.21 и слика 9.41).

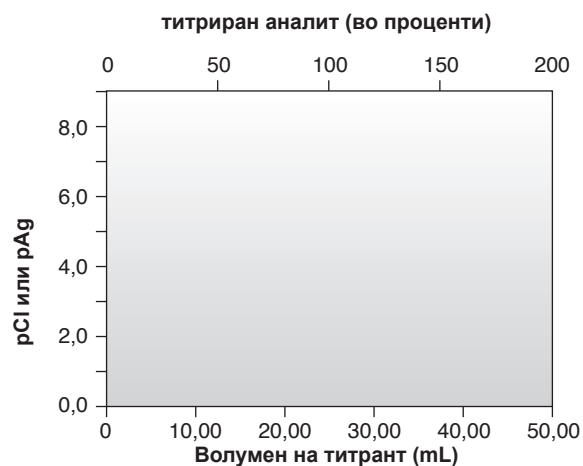
РЕШЕНИЕ

Се започнува со цртањето на оските на кривата на титрација (слика 9.42 а). Беше покажано дека волуменот во еквивалентната точка изнесува 25,0 mL, така што се повлекува вертикална линија која ја сече x–оската во тој волумен (слика 9.42 б).

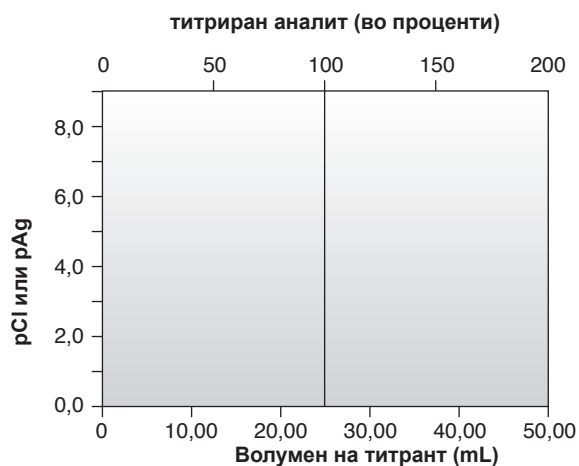
Пред еквивалентната точка, pCl и pAg се определени со концентрацијата од вишокот на Cl⁻. Користејќи ги вредностите од табела 9.21, се црта pCl или pAg за 10,0 mL и за 20,0 mL титрант (слика 9.42 в).

По еквивалентната точка, pCl и pAg се определени со концентрацијата на вишок од Ag⁺. Користејќи ги вредностите од табела 9.21, се цртаат точките за 30,0 mL и 40,0 mL од титрантот (слика 9.42 г).

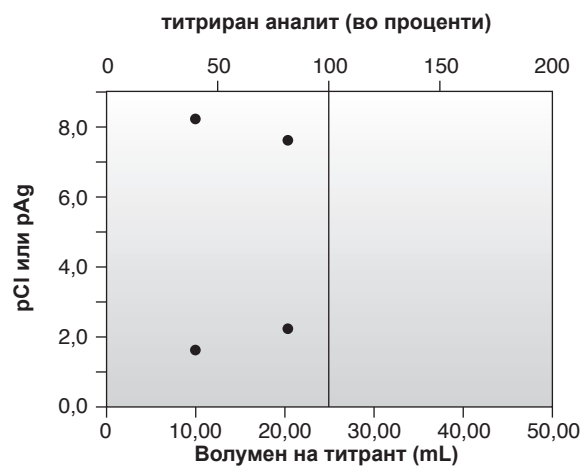
Скицирањето на кривата на титрација, се завршува со цртање одделна права линија која минува низ двете точки пред и по еквивалентната точка (слика 9.42 д). На крај, се исцртува кривата со поврзување на трите прави линии (слика 9.42 ѓ).



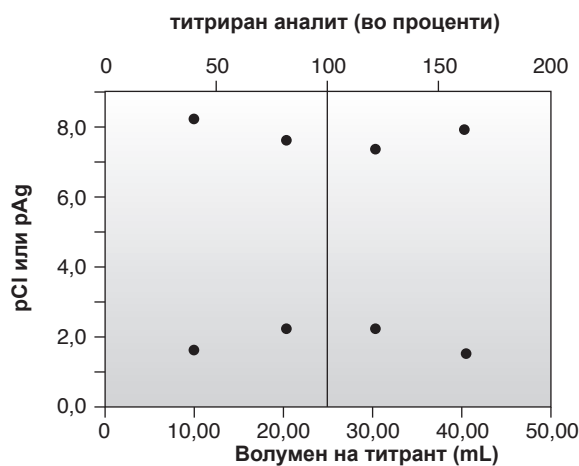
а)



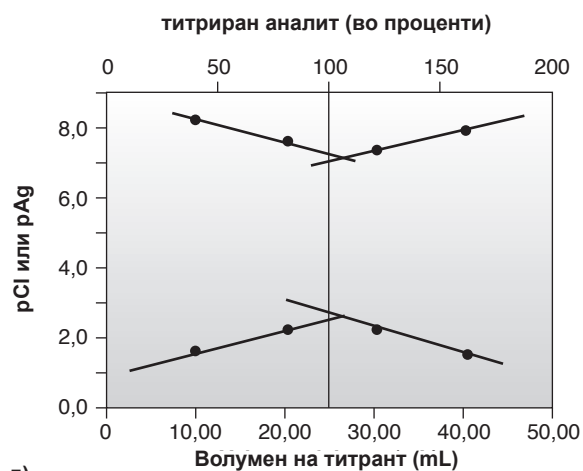
б)



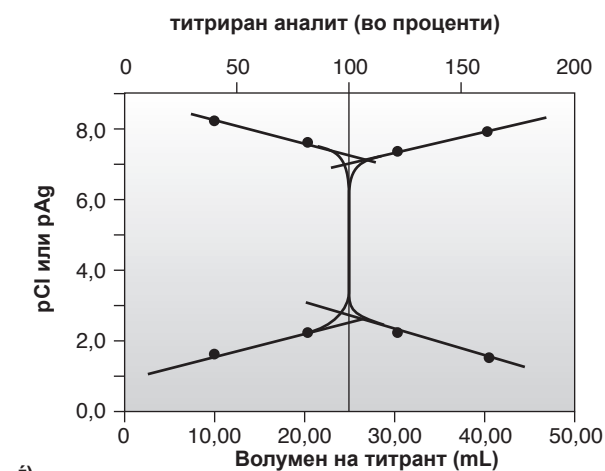
в)



г)



д)



е)

Слика 9.42

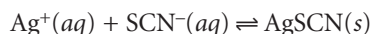
Како да скицирате крива на таложна титрација; видете објаснување во текстот погоре

9Д.2 Избор и проценка на завршната точка

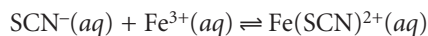
Првите обиди за развој на таложните титрациони методи биле ограничени од слабото сигнало во завршната точка. Одредување завршна точка со престанокот на појавувањето талог при додавање титрант е, во најмала рака, тешка задача. Применливоста на таложната титриметрија е зголемена со развојот на визуелните индикатори и со потенциометриските јоноселективни електроди.

Одредување завршната точка со визуелен индикатор Првиот важен визуелен индикатор бил применет кај Морвата метода за одредување Cl^- со Ag^+ како титрант. Со додавање мало количество на K_2CrO_4 во растворот на аналитот, образувањето црвеникаво-кафеав талог на Ag_2CrO_4 ја означува завршната точка. Бидејќи K_2CrO_4 дава жолта боја на растворот, којашто ја маскира бојата на завршната точка, се додава многу мало количеството CrO_4^{2-} , што доведува до доцнење на завршната точка во однос на еквивалентната точка. За да се компензира оваа позитивна одредена грешка, се врши титрација на реагенси на слепа проба, којашто не содржи аналит, за да се определи волуменот на титрантот потребен за да дојде до промена на бојата на индикаторот. Волуменот на реагенсиот за слепа проба, се одзема од волуменот на експериментално добиената завршна точка, за да се добие точната вредност на завршната точка. Бидејќи CrO_4^{2-} е слаба база, растворот обично се одржува со слабо алкален рН. Ако рН вредност на растворот е кисела, хроматот е присутен како HCrO_4^- , и завршната точка одредена преку Ag_2CrO_4 ќе биде со значителна грешка. рН мора да се одржува и под нивото од 10, за да се избегне талочењето на сребро хидроксид.

Втората метода е на Волард, според која, Ag^+ се титрира со SCN^- во присуство на Fe^{3+} . Завршната точка за реакцијата на титрација



е сигнализирана со образување црвено обоен комплекс, $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$



За да се одреди точно завршната точка, титрацијата мора да се изведува во силно кисела средина.

Третата метода е онаа на Фајанс, каде за определување на завршна точка се користи атсорпционен индикатор кој има различна боја кога е во раствор и кога е атсорбиран на талогот. На пр., кога се титрира Cl^- со Ag^+ , како индикатор се користи анјонска боја дихлорофлуоресцеин. Пред да се постигне завршната точка, талогот на AgCl има негативен полнеж на површина, кој се должи на атсорпција на вишокот Cl^- . Анјонскиот индикатор се одбива од талогот и останува во растворот, во кој има зелено-жолта боја. По завршната точка, талогот има позитивен полнеж на површината, што се должи на атсорпциониот вишок на Ag^+ . Талогот сега го атсорбира анјонскиот индикатор, при што тој добива розево обојување. Оваа промена на бојата ја сигнализира завршната точка.

Потенциометриско одредување завршна точка Поинаква метода за одредување завршна точка кај таложните титрации е со следење на промената на концентрацијата на аналитот или титрантот со јоноселективна електрода. Завршната точка се определува со визуелен преглед на кривата на титрација. Детално објаснување на потенциометрија е дадено во поглавје 11.

9Е.3 Квантитативни примени

Таложната титриметрија ретко се вбројува во стандардни методи за анализа, но сепак може да се користи како секундарна аналитичка метода за потврдување на добиените резултати со други методи. Повеќето таложни титрации го вклучуваат Ag^+ , било како аналит, било како титрант.

Табела 9.22 Примери на таложни титрации

Аналит	Титрант ^а	Завршна точка ^б
AsO ₄ ³⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
Br ⁻	AgNO ₃	Мор или Фајанс
	AgNO ₃ , KSCN	Волард
Cl ⁻	AgNO ₃	Мор или Фајанс
	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
CO ₃ ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
C ₂ O ₄ ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
CrO ₄ ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
I ⁻	AgNO ₃	Фајанс
	AgNO ₃ , KSCN	Волард
PO ₄ ³⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
S ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
SCN ⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард

^акога се наведени два реагенси, анализата е со повратна титрација. Првиот реагенс се додава во вишок, а вториот реагенс се користи за титрација на неизреагираниот дел од првиот реагенс.

^бЗа методите на Волард, означени со ѕвездичка (*) исталоженото сребро мора да биде отстрането пред да започне повратна титрација.

Титрациите во кој Ag⁺ е титрант се нарекуваат аргентометриски титрации. Во табела 9.22 се дадени неколку типични таложни титрации.

Квантитативни пресметувања Стехиометријата на таложната реакција произлегува од принципот за зачувување полнеж меѓу титрантот и аналитот (види ја секцијата 2В),

$$\frac{\text{Молови полнеж}}{\text{мол титрант}} \times \text{молови титрант} = \frac{\text{молови полнеж}}{\text{мол аналит}} \times \text{молови аналит}$$

Во примерот 9.17 е покажано како се применува оваа равенка за анализа, со директна титрација.

Пример

Пример 9.17

Смеша што содржи само KCl и NaBr е анализирана со Морвата метода. Примерок со маса од 0,3172 g е растворен во 50 mL вода и титриран до завршна точка, индицирана со Ag₂CrO₄, при што се потребни 36,85 mL 0,1120 M AgNO₃. За титрација на слепата проба е потребно 0,71 mL титрант, за да се постигне истата завршна точка. Претставете го резултатот како %w/w KCl и NaBr во примерокот.

РЕШЕНИЕ

Волуменот на титрантот за реакција со аналитот е

$$V_{\text{Ag}} = 36.85 \text{ mL} - 0.71 \text{ mL} = 36.14 \text{ mL}$$

Од принципот на зачувување полнеж, произлегува дека

$$\text{Молови Ag}^+ = \text{молови KCl} + \text{молови NaBr}$$

аргентометриски титрации

Таложни титрации во кои титрантот е Ag⁺.

Соодветните замени за моловите на Ag^+ , KCl и NaBr ја даваат следната равенка.

$$C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{g \text{ KCl}}{M \text{ KCl}} + \frac{g \text{ NaBr}}{M \text{ NaBr}}$$

Бидејќи примерокот содржи само KCl и NaBr ,

$$\text{и} \quad g \text{ NaBr} = 0,3172 \text{ g} - g \text{ KCl}$$

$$C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{g \text{ KCl}}{M \text{ KCl}} + \frac{0,3172 \text{ g} - g \text{ KCl}}{M \text{ NaBr}}$$

Со решавање, наоѓаме

$$(0,1120 \text{ M})(0,03614 \text{ L}) = \frac{g \text{ KCl}}{74,551 \text{ g/mol}} + \frac{0,3172 \text{ g} - g \text{ KCl}}{102,89 \text{ g/mol}}$$

$$4,048 \times 10^{-3} = 1,341 \times 10^{-2} (g \text{ KCl}) + 3,083 \times 10^{-3} - 9,719 \times 10^{-3} (g \text{ KCl})$$

$$3,691 \times 10^{-3} (g \text{ KCl}) = 9,650 \times 10^{-4}$$

$$g \text{ KCl} = 0,2614 \text{ g}$$

дека има 0,2614 g KCl и

$$g \text{ NaBr} = 0,3172 \text{ g} - 0,2614 \text{ g} = 0,0558 \text{ g}$$

0,0558 g NaBr . Масените удели во проценти, за двата аналити, се

$$\frac{0,2614 \text{ g KCl}}{0,3172 \text{ g}} \times 100 = 82,41\% \text{ w/w KCl}$$

$$\frac{0,0558 \text{ g NaBr}}{0,3172 \text{ g}} \times 100 = 17,59\% \text{ w/w NaBr}$$

За анализа на Γ се применува метода на Волард, со повратна титрација. Типичната пресметка е дадена во следниот пример.

Пример

Пример 9.18

%w/w Γ во 0,6712 g примерок бил определен со Волардова титрација. По додавање на 0,05619 M AgNO_3 и образувањето на талог, преостанатото сребро било титрирано со повратна титрација со 0,05322 M KSCN , за кој е потребно 35,14 mL за да се добие завршната точка. Резултатот се добива во %w/w Γ во примерокот.

РЕШЕНИЕ

За запазување на полнежот, за оваа повратна титрација, е потребно

$$\text{молови } \text{Ag}^+ = \text{молови } \Gamma + \text{молови } \text{SCN}^-$$

Со соодветни заменувања за моловите на Ag^+ , Γ и SCN^- се добива

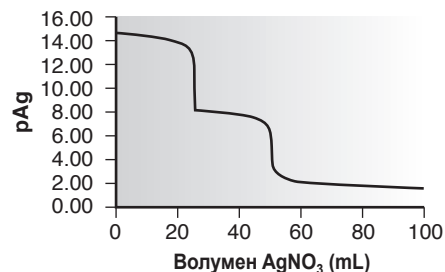
$$C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{g \Gamma}{A \Gamma} + C_{\text{SCN}}V_{\text{SCN}}$$

Решавајќи по масата на Γ^- , се добива

$$\begin{aligned} g \Gamma &= (A \Gamma)(C_{Ag}V_{Ag} - C_{SCN}V_{SCN}) \\ &= (126,9 \text{ g/mol})[(0,05619 \text{ M})(0,05000 \text{ L}) - (0,05322 \text{ M})(0,03514 \text{ L})] \\ &= 0,1192 \text{ g} \end{aligned}$$

дека масата на јод изнесува 0,1192 g. Масениот удел на јодот, во %, е

$$\frac{0,1192 \text{ g}}{0,6712 \text{ g}} \times 100 = 17,76\% \text{ w/w } \Gamma^-$$



9E.4 Проценка на таложна титриметрија

Опсегот на примена, точноста, прецизноста, осетливоста, времетраењето и цената на таложните титрации се слични со оние опишани претходно, за другите титриметриски методи. И таложните титрации може да се применат за анализа на смеси, под услов да постои значителна разлика во растворливоста на талозите. На слика 9.43 е даден пример за крива на титрација за смеша на Γ^- и Cl^- , користејќи Ag^+ како титрант.

Слика 9.43

Крива на титрација за смеша од Γ^- и Cl^- користејќи AgNO_3 како титрант.



9Г КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

алкалност (сѝр. 300)

аргентометриска титрација (сѝр. 355)

бирета (сѝр. 277)

Валденов редуктор (сѝр. 341)

Гранов график (сѝр. 293)

еквивалентна точка (сѝр. 274)

завршна точка (сѝр. 274)

Изедначени нивои (сѝр. 296)

индикатор (сѝр. 274)

Келдалова анализа (сѝр. 302)

киселинско–базна титрација (сѝр. 278)

киселост (сѝр. 301)

комплексометриски титрации (сѝр. 314)

крива на титрација (сѝр. 276)

металохромен индикатор (сѝр. 323)

повратна титрација (сѝр. 275)

помошни реагенси за комплексирање (сѝр. 316)

помошни оксидациони реагенси (сѝр. 341)

помошни редукциони реагенси (сѝр. 341)

редокс индикатор (стр. 339)

редокс титрација (стр. 331)

таложна титрација (стр. 350)

титрант (сѝр. 274)

титрација со истиснување (сѝр. 275)

титрациска грешка (сѝр. 274)

титриметрија (сѝр. 274)

условна константа на образување (сѝр. 316)

формален потенцијал (сѝр. 332)

Џонсов редуктор (сѝр. 341)



9Е ПРЕГЛЕД

Кај титриметриските методи на анализа, волуменот на титрантот којшто стехиометриски реагира со аналитот дава квантитативна информација за количеството аналит во примерокот. Еквивалентна точка се постигнува кога е потрошен оној волумен на титрантот, потребен да се изврши оваа стехиометриска реакција. Завршната точка на титрација се одредува експериментално, користејќи визуелен индикатор, кој ја менува бојата блиску до еквивалентната точка. Алтернативно, завршната точка може да се определи со цртање на кривата на титрација, којашто го прикажува текот на реакцијата како функција од волуменот на титрантот. Во секој случај, за титрацијата да биде точна, завршната точка мора да биде блиску до еквивалентната точка. Познавањето на обликот на кривата на

титрација е критичен момент за оценка на применливоста на предложената титриметриска метода.

Повеќето титрации се директни, при што титрантот реагира со аналитот. Може да се применат и други титрациони стратегии, кога не е изводлива директна реакција меѓу аналитот и титрантот. При повратна титрација, во растворот што го содржи аналитот се додава реагенс во вишок. Кога реакцијата меѓу реагенсот и аналитот е завршена, вишокот од реагенсот се одредува титриметриски. Кај титрациите со истиснување, аналитот го заменува реагенсот, обично од комплекс, а количеството на заменетиот реагенс се одредува со соодветна титрација.

Развиени се титриметриски методи со примена на киселинско-базни, комплексобразувачки, редокс и таложни реакции. Киселинско-базните титрации користат силна киселина или силна база како титрант. Најчесто користен титрант за комплексометри-ска титрација е EDTA. При редокс титрации, како титрант најчес-

то се користи оксидационен реагенси, поради неговата стабилност спрема оксидацијата од воздухот. Но можна е и титрација со редукционен реагенси. Таложните титрации обично вклучуваат Ag^+ како аналит или како титрант.

9Ж Предложени ЕКСПЕРИМЕНТИ

Експерименти



Следниите експерименти претставуваат примери на примената на титриметријата за решавање квантитативни или квалитативни проблеми, како и за проблеми на карактеризирање. Експериментите се групирани во четири категории, врз база на видот на реакцијата (киселинско-базна, комплексометри-ска, редокс и таложна). За секој експеримент е даден кус опис, во кој се дадени дејствија како што се видот на примерокот што се анализира, начинот на одредување завршна точка, или анализа на податоците. Дојдливите експерименти, во кои се нагласува примената на потенциометриските електроди, се дадени во поглавје 11.

Со првиот блок експерименти е опфатена киселинско-базната титриметрија.

Castillo, C.A.; Jaramillo, A. "An Alternative Procedure for Titration Curves of a Mixture of Acids of Different Strengths," *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 341.

Оваа кратка статија ја опишува модификацијата на традиционалниот Гранов график за одредување концентрација на слаба киселина во присуство на силна киселина.

Clay, J.T.; Walters, E.A.; Brabson, G.D. "A Dibasic Acid Titration for the Physical Chemistry Laboratory," *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 665–667.

Вредностите за K_{a1} и K_{a2} за киселини со H_2A облик се одредени со анализа на најмали квадрати од податоци добиени при потенциометриска титрација.

Crossno, S.K.; Kalbus, L.H.; Kalbus, G.E. "Determination of Carbon Dioxide by Titration," *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 175–176.

Опишани се експерименти за определување на CO_2 во газирани пијалоци, на NaHCO_3 , во Alka-Seltzer таблети, и на молекулска маса на CO_2 . Јаглерод диоксидот е апсорбиран во NaOH и концентрациите на CO_3^{2-} се одредуваат со титрација со стандарден раствор на HCl во присуство на фенолфталеин и метил оранж како индикатори.

Flowers, P. A. "Potentiometric Measurement of Transition Ranges and Titration Errors for Acid-Base Indicators," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 846–847.

За да се покаже влијанието на интервалот на промена на бојата на индикаторот врз титрациската грешка, употребени се разредени раствори (0,001 M) на NaOH и на HCl . Измерени се потенциометриски криви на титрација, и забележан е интервалот на промена на бојата на индикаторот. Титрационите грешки се пресметани од волуменот на титрантот потребен за да се добие првата промена на бојата и целосна промена на бојата.

Graham, R.C.; DePew, S. "Determination of Ammonia in Household Cleaners," *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 765–766.

Квантитативна анализа на NH_3 во некои средства за чистење во домаќинствата се изведува со титирање со стандарден раствор на HCl . Текот на титрацијата е следен термометриски со контрола на температурата на титрационата смеша како функција од волуменот на додадениот титрант. Средствата за чистење во домаќинствата може да содржат и други базни компоненти, како на пример, натриум карбонат, кој исто така се титрира со HCl . Споредувајќи ги кривите на титрација за примероци подготвени за NH_3 , со титрациони криви на реални примероци, може да се определи кој дел од термометриската крива на титрација потекнува од неутрализација на NH_3 .

Kalbus, L.H.; Petrucci, R.H.; Forman, J.E.; et al. "Titration of Chromate-Dichromate Mixtures," *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 677–678.

Познато количество на HCl е додадено во вишок во смеша од CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, при што HCl го преведува CrO_4^{2-} во HCrO_4^- . Добиениот раствор е титриран со стандарден раствор на NaOH . Титрацијата е следена потенциометриски, при што се добиени две завршни точки. Титрацијата до првата завршна точка ја дава квантитативната мера за вишокот HCl , односно индиректна мера за количеството CrO_4^{2-} во примерокот. Титрацијата до втората завршна точка го дава вкупното количество на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} во примерокот.

Ophardt, C.E. "Acid Rain Analysis by Standard Addition Titration," *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 257–258.

Овој експеримент ја опишува методата за определување на киселоста, изразена како еквивалентна моларност на H_2SO_4 , на дождовницата. Бидејќи волуменот на стандардна база потребен за титирање на примерок од дождовница е мал, анализата се изведува со стандарден додаток. 10,00 mL примерокот од номинално 0,005 M H_2SO_4 е разреден со 100,0 mL дестилирана вода и стандардизиран со титирање со 0,0100 M NaOH . Друг аликвот од 10,00 mL од сулфурната киселина е додаден на 100,0 mL дождовница и е титриран со истиот раствор на NaOH . Разликите меѓу волумените за двете еквивалентни точки го дава волуменот на NaOH потребен за неутрализација на киселините во дождовницата.

—Продолжува

Кривите на титрација се мерени потенциометриски и еквивалентната точка е определена од Гранов график.

Partanen, J.I.; Karki, M.H. "Determination of the Thermodynamic Dissociation Constant of a Weak Acid by Potentiometric Acid-Base Titration," *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, A120–A122.

Во овој експеримент се дадени упатства за одредување константата на дисоцијација за слаба киселина. Податоците од потенциометриска титрација се анализирали со модифициран Гранов график.

Експериментот е изведен со различни јонски јачини а термодинамичката константа на дисоцијација е определена со екстраполација до јонска јачина со вредност нула.

Thompson, R.Q. "Identification of Weak Acids and Bases by Titration with Primary Standards," *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 179–180.

За определување молекулската маса и K_a или K_b за слаба киселина или за слаба база како аналити се употребени потенциометриски криви на титрација. Анализата е изведена со нелинеарно усогласување на потенциометриската крива со метода на најмали квадрати. Главната равенка може да се приложи, додека определувањето на нејзиниот прв извод може да се остави како предизвик на студентите.

Tucker, S.A.; Acree, Jr., W.E. "A Student-Designed Analytical Laboratory Method," *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 71–74.

Во овој виор блок експериментите се опишани при експериментите со комплексометриски титрации.

Fulton, R.; Ross, M.; Schroeder, K. "Spectrophotometric Titration of a Mixture of Calcium and Magnesium," *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 721–723.

Во овој експеримент, со титрација со EDTA, се определени концентрациите на Ca^{2+} и Mg^{2+} во водни раствори. Титрацијата е следена спектрофотометриски, со мерење на апсорбанцата на визуелен индикатор. Испитувани се и влијанието на промената на индикаторот, вредноста на pH на кој се изведува титрацијата, и релативните концентрации на Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Novick, S.G. "Complexometric Titration of Zinc," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1463.

Повеќето експерименти за EDTA како титрант се однесуваат на Ca^{2+} и Mg^{2+} како аналити. Во овој

Во овој експеримент е проучено влијанието на смеси на водно-органски растворувачи врз промената на интервалот на промена на бојата на вообичаените индикатори. Една од целите на експериментот е да се постави соодветна титриметриска метода за анализа на тешко растворливи киселини и бази.

Tucker, S.A.; Amszi, V.L.; Acree, Jr., W.E. "Studying Acid-Base Equilibria in Two-Phase Solvent Media," *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 80–82.

Овој експеримент покажува како промената на матрицата на растворот што го содржи аналитот може драстично да го подобри обликот на кривата на титрација. Триалкиламониум соли, како што се лидокаин хидрохлорид, се титрирани во воден раствор што содржи сурфактант. Присуството на сурфактант ја зголемува K_a на триалкиламониумовата сол, добивајќи крива на титрација со поизразен скок. Прикажано е и влијанието на органски растворувачи што не се мешаат со вода, како што е метилен хлорид или толуен.

Werner, J.A.; Werner, T.C. "Multifunctional Base Unknowns in the Introductory Analytical Chemistry Lab," *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 600–601.

Употребена е потенциометриска титрација за да се утврди дали непознатиот примерок е чист Na_2CO_3 , смеша од Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, чист Na_3PO_4 или смеша на Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 .

експеримент е опишана квантитативна анализа на Zn^{2+} во таблети за грло користејќи EDTA како титрант и ксиленол оранж како визуелен индикатор.

Smith, R.L.; Popham, R.E. "The Quantitative Resolution of a Mixture of Group II Metal Ions by Thermometric Titration with EDTA," *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 1076–1077.

Двојна смеша од Ca^{2+} и Mg^{2+} , и тројна смеша од Ca^{2+} , Mg^{2+} и Ba^{2+} се анализирани со титрирање со EDTA. Текот на титрацијата е следен термометриски. Реакциите на комплексирање на Ca^{2+} и Ba^{2+} со EDTA се егзотермни, додека комплексирањето на Mg^{2+} со EDTA е ендотермно. Со додавањето на EDTA, температурата на почетокот расте поради образување на комплексот на Ca^{2+} . Температурата потоа опаѓа кога се титрира Mg^{2+} , и повторно почнува да расте при титрација на Ba^{2+} .

Следниите пет експериментите даваат примери за редокс титриметриски методи.

Guenther, W.B. "Supertitrations: High-Precision Methods," *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 1097–1098.

Чистотата на железо амониум сулфат е определена со редокс титрација со $K_2Cr_2O_7$ користејќи ја масата на реагенсот, наместо волуменот, како сигнал.

Haddad, P. "Vitamin C Content of Commercial Orange Juices," *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 192–193.

Содржина на аскорбинска киселина, во сок од портокал, во милиграми на 100 mL е одредена со редокс титрација користејќи 2,6-дихлорофенолиндефенол или N-бромосукцинимид како титрант.

Продолжетејќи од сѝр. 359

Harris, D.C.; Hills, M.E.; Hewston, T.A. "Preparation, Iodometric Analysis and Classroom Demonstration of Superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$," *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 847–850.

Суперпроводникот $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ содржи бакар во две оксидациони состојби +2 и +3. Опишана е постапка за синтеза на суперпроводникот, во која се демонстрирани суперпроводнички особини, и определувањето на количеството на Cu^{2+} и Cu^{3+} во готовиот материјал.

Phinyocheep, P.; Tang, I.M. "Determination of the Hole Concentration (Copper Valency) in the High T_c Superconductors," *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, A115–A118.

Во овој експеримент е прикажана потенциометриската титрација за определување

на валентноста на бакар во суперпроводници, наместо визуелна завршна точка што се користеше во претходниот експеримент на Harris, Hill, и Hewston. Опишани се анализи на неколку различни суперпроводни материјали.

Powell, J.R.; Tucker, S.A.; Acree, Jr., et al. "A Studentn Designed Potentiometric Titration: Quantitative Determination of Iron(II) by Carois Acid Titration," *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 984–986.

Caro-ва киселина, H_2SO_5 е употребена како титрант за определување на Fe^{2+} . Дадени се насоки за методата на детекција на завршната точка, стабилноста на титрантот, точноста и прецизноста на методата и осетливоста на методата од други хемиски видови.

Последниот експеримент опишува необична титрација.

Ueno, K.; Kina, K. "Colloid Titration: A Rapid Method for the Determination of Charged Colloid," *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 627–629.

При реакција на позитивно наелектризиран електролит со негативно наелектризиран електролит се формира талог, на што се базираат таложните титрации. Во оваа статија е даден кус преглед на колоидните

титрации, разгледувајќи ги сооденијата коишто може да се користат како титранти со позитивен или со негативен полнеж. Дискутирани се методи за определување на завршната точка, меѓу кои и примената на визуелен индикатор или потенциометриско мерење. Дадени се постапки за титрирање на позитивни и негативни полиелектролити.

93 ЗАДАЧИ

- Пресметајте ја или скицирајте ја (или и едното и другото) квалитативно соодветни титрациони криви за следните киселинско-базни титрации:
 - 25,0 mL 0,100 M NaOH со 0,0500 M HCl
 - 50,0 mL 0,0500 M HCOOH со 0,100 M NaOH
 - 50,0 mL 0,100 M NH_3 со 0,100 M HCl
 - 50,0 mL 0,0500 M етилендиамин со 0,100 M H
 - 50,0 mL 0,0400 M лимонска киселина со 0,120 M NaOH
 - 50,0 mL 0,0400 M H_3PO_4 со 0,120 M NaOH
- Најдете ја еквивалентната точка во секоја од кривите на титрација од задача 1. Кој е стехиометрискиот однос меѓу моловите на киселината и моловите на базата во овие еквивалентни точки?
- Предложете соодветни визуелни индикатори за секоја од титрациите во задача 1.
- Во скицираните криви на титрација за слаба киселина, апроксимирана е вредноста на pH на 10 % од волуменот во еквивалентната точка како $\text{p}K_a - 1$, и pH за 90 % од волуменот во еквивалентната точка како $\text{p}K_a + 1$. Покажете дека овие претпоставки се разумни.
- Винската киселина, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ е дипротонска слаба киселина со $\text{p}K_{a1} = 3$ и $\text{p}K_{a2} = 4,4$. Претпоставете дека имате примерок на нечиста тартаратна киселина (% чистота > 80) и дека планирате да ја определите чистотата со титрирање со 0,1 M NaOH и со визуелен индикатор за сигнализација на завршната точка. Опишете како ќе ја изведете анализата, обрнувајќи посебно внимание колкаво количество примерок ќе земете, интервалот на pH на промена на бојата на визуелниот индикатор и како би го пресметале уделот (%w/w) на винската киселина.
- Следниве податоци биле собрани од автоматски титратор во текот на титрација на монопротонска слаба киселина со јака база. Нацртајте: нормална титрациона крива, прв и втор извод од кривата и Грановиот график за овие податоци, и најдете ја еквивалентната точка за секоја од нив.

Волумен на NaOH (mL)	pH	Волумен на NaOH (mL)	pH
0,25	3,0	49,97	8,0
0,86	3,2	49,98	8,2
1,63	3,4	49,99	8,4
2,72	3,6	50,00	8,7
4,29	3,8	50,01	9,1
6,54	4,0	50,02	9,4
9,67	4,2	50,04	9,6
13,79	4,4	50,06	9,8
18,83	4,6	50,10	10,0
24,47	4,8	50,16	10,2
30,15	5,0	50,25	10,4
35,33	5,2	50,40	10,6
39,62	5,4	50,63	10,8
42,91	5,6	51,01	11,0
45,28	5,8	51,61	11,2
46,91	6,0	52,58	11,4
48,01	6,2	54,15	11,6
48,72	6,4	56,73	11,8
49,19	6,6	61,11	12,0
49,48	6,8	68,83	12,2
49,67	7,0	83,54	12,4
49,79	7,2	116,14	12,6
49,87	7,4		
49,92	7,6		
49,95	7,8		

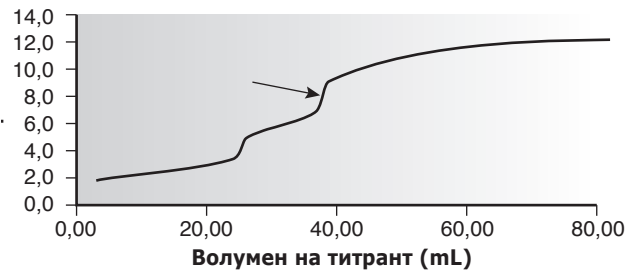
7. Schwartz има објавено некои хипотетички податоци за титрација на $1,02 \times 10^{-4}$ M раствор на монопротонска слаба киселина ($pK_a = 8,16$) со $1,004 \times 10^{-3}$ M NaOH¹⁴ 50 mL пипета се користе за префрлување на растворот од слабата киселина во титрациониот сад. Калибрацијата на пипетата покажува дека доставениот волумен е 49,94 mL. Подготви нормална, прв извод, втор извод и Gran криви на титрација за овие податоци, и определи еквивалентна точка за секоја од нив. Како овие еквивалентни точки одговараат со очекуваните еквивалентни точки? Објасни ја применливоста на секоја од кривите на титрација, за анализа на многу разредени раствори од многу слаби киселини.

Волумен на јака база (mL)	pH	Волумен на јака база (mL)	pH
0,03	6,212	4,79	8,858
0,09	6,504	4,99	8,926
0,29	6,936	5,21	8,994
0,72	7,367	5,41	9,056
1,06	7,567	5,61	9,118
1,32	7,685	5,85	9,180
1,53	7,776	6,05	9,231
1,76	7,863	6,28	9,283
1,97	7,938	6,47	9,327

2,18	8,009	6,71	9,374
2,38	8,077	6,92	9,414
2,60	8,146	7,15	9,451
2,79	8,208	7,36	9,484
3,01	8,273	7,56	9,514
3,19	8,332	7,79	9,545
3,41	8,398	7,99	9,572
3,60	8,458	8,21	9,599
3,80	8,521	8,44	9,624
3,99	8,584	8,64	9,645
4,18	8,650	8,84	9,666
4,40	8,720	9,07	9,688
4,57	8,784	9,27	9,706

8. Пресметај или скицирај (или двете) криви на титрација за 50,0 mL на 0,100 M раствор на монопротонска слаба киселина ($pK_a = 8$) со 0,1 M јака база во (а) вода, и (б) во неводен растворувач со $K_s = 10^{-20}$. Претпоставка е дека промената во растворувачот не влијае врз pK_a на слабата киселина.
9. Спектрофотометриски се следи титрација на смеша на *p*-нитрофенол ($pK_a = 7$) и *m*-нитрофенол ($pK_a = 8,3$). На бранова должина од 545 nm не апсорбираат киселините, но апсорбираат нивните конјугирани бази. *m*-нитрофенолниот јон има повисока апсорбанца од еквимоларниот раствор на *p*-нитрофенолниот јон. Скицирај ја спектрофотометриската крива на титрација за 50,0 mL смеша што содржи 0,0500 M *p*-нитрофенол и 0,0500M *m*-нитрофенол со 0,100 M NaOH, и спореди ги со очекуваните потенциометриските криви на титрација.
10. При квантитативна анализа на анилин ($C_6H_5NH_2$, $K_b = 3,94 \times 10^{-10}$) се започнува со киселинско-базна титрација, користејќи глацијална оцетна киселина како растворувач и $HClO_4$ како титрант. Познат волумен од примерокот што содржи 3–4 mmol анилин, се префрла во ерленмаер и се разредува до околу 75 mL со оцетна глацијална киселина. Се додаваат две капки од метил виолет како визуелен индикатор. Растворот се титрира со стандардизиран 0,1000 M $HClO_4$ (подготвен во глацијална оцетна киселина од анхидрид на $HClO_4$) до појава на завршната точка. Резултатите се дадени како ррт од анилин.
- (а) Објасни зошто оваа титрација се одвива во глацијална оцетна киселина, наместо во вода. (б) Еден проблем со користење на глацијална оцетна киселина како растворувач е релативно високиот коефициент на термичка експанзија од 0,11 % / °C. Пример, 100,00 mL од глацијална оцетна киселина на 25 °C, на 27 °C ќе зазема 100,22 mL. Како ќе влијае на резултатот од анилин ако стандардизацијата на $HClO_4$ е извршена на пониска температура отколку анализата на образецот? (в) Во постапката е нагласено, примерок да содржи 3–4 mmol анилин. Зошто е направено ова барање?
11. Користејќи скалест дијаграм, објасни зошто присуството на растворениот CO_2 води до определена грешка при

- стандардизацијата на NaOH ако pH на завршната точка се наоѓа помеѓу 6 и 10, но определената грешка не се забележува кога pH на завршната точка е помала од 6.
12. Киселоста на примерок од вода е определена со титрирање до завршни точки на pH 3,7 и 8,3. Притоа, првата се однесува на концентрација на јака киселина, додека втората се однесува на измерените комбинирани концентрации на јаката киселина и слаба киселина. Скицирај ја кривата на титрација за смеша од 0,10 M HCl и 0,10 M H₂CO₃ со 0,20 M јака база, и објасни зошто се користени овие крајни точки.
13. Етилендиаминтетраоцетна киселина, H₄Y е тетра протонска слаба киселина со поединечни киселински константи на дисоцијација: 0,010; 2,1 x 10⁻³; 7,8 x 10⁻⁷ и 6,8 x 10⁻¹¹. Кривата на титрација е дадена за H₄Y со NaOH. Која е стехиометриската релација меѓу H₄Y и NaOH во еквивалентната точка означена со стрелка?



14. Методата на Гран графикот беше опишана за квантитативната анализа на смеша која содржи јака киселина и монопротонска слаба киселина.¹⁵ 50,00 mL примерок со HCl и CH₃COOH и е префрлен во ерленмаер, а потоа е титриран со додавање на по 1,00 mL аликвот од 0,09186 M NaOH. Титрацијата е следена со следење на pH по додавање на секој аликвот од титрантот. Користејќи ги двете статии од референца 15 (р. 367), припреми Гран график за следните податоци и определи ги концентрациите на HCl и CH₃COOH.

Волумен на NaOH (mL)		pH		Волумен на NaOH (mL)		pH		Волумен на NaOH (mL)		pH	
1	1,83	24	4,45	47	12,14	2	1,86	25	4,53	48	12,17
3	1,89	26	4,61	49	12,20	4	1,92	27	4,69	50	12,23
5	1,95	28	4,76	51	12,26	6	1,99	29	4,84	52	12,28
7	2,03	30	4,93	53	12,30	8	2,10	31	5,02	54	12,32
9	2,18	32	5,13	55	12,34	10	2,31	33	5,23	56	12,36
11	2,51	34	5,37	57	12,38	12	2,81	35	5,52	58	12,39
13	3,16	36	5,75	59	12,40						

14	3,36	37	6,14	60	12,42
15	3,54	38	10,30	61	12,43
16	3,69	39	11,31	62	12,44
17	3,81	40	11,58	63	12,45
18	3,93	41	11,74	64	12,47
19	4,02	42	11,85	65	12,48
20	4,14	43	11,93	66	12,49
21	4,22	44	12,00	67	12,50
22	4,30	45	12,05	68	12,51
23	4,38	46	12,10	69	12,52

15. Во примерок вода, истовремено не е можно да има и OH⁻ и HCO₃⁻ како извор на алкалност. Објасни зошто.
16. За следните податоци, определи присутна алкална форма (OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻) и нивните поедини концентрации, како ppm. Во секој од примерите, 25,00 mL примерок е титриран со 0,1198 M HCl а се додаваат бромкрезол зелено и фенолфталеин за да се добијат завршните точки на титрација.

	Волумен на HCl за завршна точка (mL) со фенолфталеин	Волумен на HCl за завршна точка (mL) со бромкрезол зелено
(a)	21,36	21,38
(б)	5,67	21,13
(в)	0,00	14,28
(г)	17,12	34,26
(д)	21,36	25,69

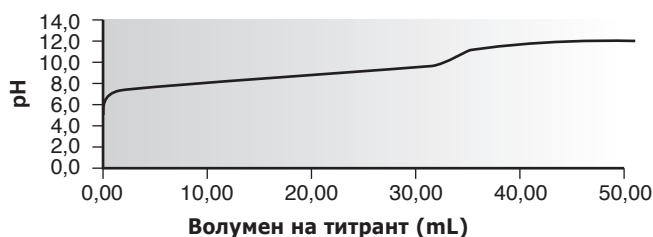
17. Примерокот може да содржи некоја од следните киселини или бази: HCl, NaOH, H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ или PO₄³⁻. Компонентите од примерокот се определени со титрирање на 25,00 mL од примерокот со 0,1198 M HCl или 0,1198 M NaOH се фенолфталеин и метил оранж за да се добијат завршните точки на титрација. За секој од следните волумени, определи кои видови се дадени во примерокот, и нивните соодветни моларни концентрации.

Титрант	Волумен (mL) на титрантот за завршна точка со фенолфталеин	Волумен (mL) на титрантот за завршна точка со метил оранж
(a) HCl	11,54	35,29
(б) NaOH	19,79	9,89
(в) HCl	22,76	22,78
(г) NaOH	39,42	17,48

18. Протеин во 1,2846 g примерок на житен овес е определен со келдалова постапка за органски азот. Примерокот се загрева со H₂SO₄, добиениот раствор се алкализира со NaOH а NH₃ се дестилира во 50,00 mL од 0,09552 M на HCl. Вишокот на HCl потоа е титриран со 37,84 mL од 0,05992 M NaOH. При тоа е познато, дека средната маса на протеинот во зрна изнесува 17,54 % w/w N. Да се пресмета %w/w протеин во примерок од житен овес.
19. Концентрацијата на SO₂ во атмосферски примерок може да се определи со барбутирање на примерокот низ

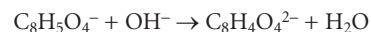
раствор на H_2O_2 . При оксидацијата на SO_2 со H_2O_2 се образува H_2SO_4 , а количеството може да се определи со титирање на NaOH . Примерокот од воздух барбутира низ пероксиден раствор со проток од 1,25 L/min за 60 минути. За да се добие завршна точка со фенолфталеин, потребни се 10,08 mL од 0,0244 M NaOH . Пресметај ppm на SO_2 ($\mu\text{L/L}$) во примерокот. Густината на SO_2 на температура која е иста со онаа на атмосферскиот примерок е 2,86 mg/mL.

20. Концентрацијата на CO_2 во воздухот може да се определи со индиректна киселинско-базна титрација. Примерокот од воздухот се барбутира во раствор што содржи вишок на Ba(OH)_2 при што се таложи BaCO_3 . Вишокот на Ba(OH)_2 е титриран со HCl . Во типична постапка, 3,5 L од примерокот барбутира низ 50,00 mL на 0,0200 M Ba(OH)_2 . За повратната титрација со 0,0316 M HCl е потребно 38,58 mL, за да се појави завршната точка. Пресметај ppm на CO_2 ($\mu\text{L/L}$) во примерокот, ако дадена густина на CO_2 на температура која е иста со онаа на атмосферскиот примерок е 1,98 g/L.
21. Чистотата на синтетизиран препарат на метилетил кетон ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) може да се определи со реакција на кетонот со хидроксилламин хидрохлорид, ослободувајќи HCl (види табела 9.10). Во типична постапка, 3,00 mL примерок се раствора во 50,00 mL и се титрира со вишок од хидроксилламин хидрохлорид. Ослободениот HCl е титриран со 0,9989 M NaOH , за кој е потребно 32,68 mL до завршната точка. Пресметај ја чистотата на примерокот, ако густината на метилетил кетон е 0,805 g/L.
22. Животинските масти и растителните масла се триаилглицероли, или три естери, добиени со реакција на глицерол (1,2,3-пропантриол) со три долги ланци на масни киселини. Еден од методите кој се користи за да се определи некоја маст или масло е нивниот сапонификациониот број. Кога се титрира со врел раствор на KOH , естерот се сапонифицира во алкохол и масни киселини (како карбоксилатни јони). Сапонификациониот број е број на милиграми на KOH потребни за сапонификација на 1,000 g од маста или маслото. Во 2,085 g примерок од путер е додаден 25,00 mL на 0,5131 M KOH . Кога сапонификацијата е завршена, вишокот на KOH е титриран со 10,26 mL на 0,5000 M HCl . Кој е сапонификациониот број за овој примерок на путер?
23. 25,00 mg примерок од органска слаба киселина е растворен во соодветен растворувач и титриран со 0,0556 M NaOH , при што се троши 32,58 mL до завршната точка. Определи ја еквивалентната маса на соединението.
24. Потенциометриската крива на титрација е дадена за 0,4300 g примерок од аминокиселина која е растворена во 50,00 mL вода и титрирана со 0,1036 M NaOH . Определи ја аминокиселината од податоци дадени во табелата.



Амино киселина	M	K_a	Амино киселина	M	K_a
аланин	89,1	$1,36 \times 10^{-10}$	аспаргин	150	$1,9 \times 10^{-9}$
глицин	75,1	$1,67 \times 10^{-10}$	леуцин	131,2	$1,79 \times 10^{-10}$
метионин	149,2	$8,9 \times 10^{-10}$	фенилаланин	166,2	$4,9 \times 10^{-10}$
таурин	125,2	$1,8 \times 10^{-9}$	валин	117,2	$1,91 \times 10^{-10}$

25. Користејќи ја кривата на титрација, определи киселинска константа на дисоцијација за слабата киселина од задача 6.
26. Каде во скалата на операциите спаѓаат микротитрационите техники објаснети во дел 9B.8?
27. Киселинско-базна титрација може да се користи за да се определи еквивалентната маса на аналитот, но не може да се определува молската маса. Објасни зошто.
28. Комерцијалната сода за перење содржи приближно 30-40 % w/w Na_2CO_3 . Една постапка за квантитативна анализа на сода за перење е следната:
4 g од примерокот се префрла во волуметриска колба од 250 mL. Пробата се раствора во 100 mL вода и потоа се дополнува до марката. Користејќи пипета се префрла 25 mL аликвот од овој раствор во ерленмаер од 125 mL, и се додава 25 mL вода и две капки на бромокрезол зелено. Примерокот се титрира со 0,1 M HCl за да се добие завршната точка на титрација.
Дали треба и кои промени се потребни во оваа процедура за проценка на чистотата на комерцијална Na_2CO_3 (>98 % чистотата)?
29. При стандардизирање на раствор на NaOH со калиум хидроген фталат (КНП), можни се различни систематски и случајни грешки. Идентификувај, и објасни дали се следните грешки систематски или случајни или пак немаат влијание. Ако грешките се систематски, тогаш објасни дали експериментално определената моларност за NaOH ќе биде висока или ниска. Реакцијата на стандардизација е



- (a) Вагата користена за мерење на масата на КНП не била добро калибрирана и секогаш се отчитува за 0,15 g помалку. (б) визуелниот индикатор користен при стандардизацијата има промени на бојата меѓу pH 3 и 4. (в) Меурче воздух е заглавено на врвот од биретата, но подоцна поминува низ биретата (г) Примероците на КНП се измерени во ерленмаери, но вагата е тарирана само со првиот сад. (д) КНП не е исушен пред употреба. (е) NaOH не е исушен пред употреба. (е) Во постапката, примерокот на КНП треба да се раствори во 25 mL вода, но тој е случајно растворен во 35 mL.
30. Концентрацијата на *o*-фтална киселина во органски растворувач, како што е *n*-бутанол, може да се определи со киселинско-базна титрација користејќи воден раствор на NaOH како титрант. По додавање на

титрантот, *o*-фталната киселина се екстрахира во водниот раствор каде реагира со титрантот. Титрантот мора да се додава полека и да се води сметка за потребното време за екстракција. (а) Кој тип на грешка се очекува ако титрантот се додаде брзо? (б) Имај ја предвид алтернативната киселинско-базна метода за побрзо определување на концентрацијата на *o*-фтална киселина во *n*-бутанол.

31. Пресметај или скицирај (или и едното и другото) крива на титрација за 50,00 mL 0.0500 Mg^{2+} со 0.0500 M EDTA на pH 7 и 10. Определи еквивалентна точка, за секоја крива на титрација.
32. Пресметај или скицирај (или и едното и другото) крива на титрација за 25,00 mL 0.0500 Cu^{2+} со 0.0250 M EDTA на pH 10 и во присуство на 10^{-3} M и 10^{-1} M NH_3 . Определи еквивалентна точка за секоја од кривите на титрација.
33. Скицирај спектрофотометриска крива на титрација за титрација на смеша на $5,00 \times 10^{-3}$ Bi^{3+} и $5,00 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} со 0,0100 M EDTA. Претпостави дека само Cu^{2+} -EDTA комплексот апсорбира на избраната бранова должина.
34. EDTA титрацијата на смеша од Ca^{2+} и Mg^{2+} може да се следи термометриски, бидејќи образувањето на Ca^{2+} -EDTA комплексот е егзотермно, но образувањето на Mg^{2+} -EDTA комплексот е ендотермно. Скицирај термометриска крива на титрација за смеша на $5,00 \times 10^{-3}$ M Ca^{2+} и $5,00 \times 10^{-3}$ M Mg^{2+} со 0,0100 M EDTA. Енергијата за образување на CaY^{2-} и MgY^{2-} се, соодветно, $-23,9$ kJ/mol и $23,0$ kJ/mol.
35. EDTA е еден претставник од класата на аминокарбоксилни лиганди кои формираат мошне стабилни 1:1 комплекси со метални јони. Во нареднава табела се дадени логаритми од K_f вредностите за неколку лиганди со Ca^{2+} и Mg^{2+} . Кој лиганд е најдобриот избор за директна титрација на Ca^{2+} во присуство на Mg^{2+} ?

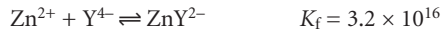
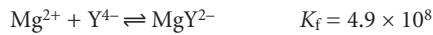
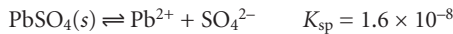
		Mg^{2+}	Ca^{2+}
EDTA	етилендиаминтетраоцетна киселина	8,7	10,7
HEDTA	N-хидроксиетилендиаминтетраоцетна киселина	7,0	8,0
EEDTA	етилетердиаминтетраоцетна киселина	8,3	10,0
EGTA	етиленгликол-bis(β-аминоетилетер)-N,N'-тетраоцетна киселина	5,4	10,9
DTPA	диетилентриаминпентаоцетна киселина	9,0	10,7
CyDTA	циклохександиаминтетраоцетна киселина	10,3	12,3

36. Количеството на калциум во физиолошки течности може да се определи со комплексометриска титрација со EDTA. При една таква анализа, 0,100 mL примерок на серум се алакализира со додавање на 2 капки NaOH и се титрира со 0,00119 M EDTA, при што се потрошени 0,268 mL титрант. Пресметај ја концентрацијата на калциум во примерокот, во mg Ca во 100 mL.
37. По отстранувањето на мембраните од лушпа од јајце, лушпата е исушена и извагана, при што е добиена маса од 5,613 g. Лушпата е пренесена во колба од 250 mL, и е растворена во 25 mL 6 M HCl. По филтрирањето,

растворот во кој се наоѓа растворената лушпа се разре-дува до 250 mL во колбата. 10,00 mL аликвот се пренесува во ерленмаерка од 125 mL, се подесува pH на вредност 10, со пуфер. Титрацијата се врши со 0,04988 M EDTA за што е потребно 44,11 mL. Определете го количеството калциум во лушпата од јајце како %w/w CaCO_3 .

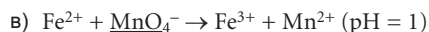
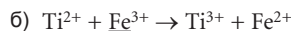
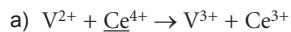
38. Концентрацијата на цијаниди, CN^- , во бања за галванопластика на бакар, може да се одреди со комплексометриска титрација со Ag^+ , при што се формира растворлив $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ комплекс. При рутинска анализа, аликвот од 5,00 mL раствор од бањата е пренесен во ерленмаерка од 250 mL и се додадени 100 mL H_2O , 5 mL 20 %w/v NaOH и 5 mL 10 %w/v KI. Примерокот е титриран со 0,1012 M AgNO_3 за што се потрошени 27,36 mL, а како сигнал на завршна точка служел талогот од AgI. Пресметајте ја концентрацијата на цијанид во ppm NaCN.
39. Пред воведувањето на EDTA, повеќето комплексометриски титрации користеле Ag^+ и CN^- како титранти. Анализите за Cd^{2+} , на пр., се вршени индиректно со додавање вишок KCN за да се формира $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ и титрирање на вишокот CN^- со Ag^+ , при што се формира $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Во една таква анализа, примерок руда со маса 0,3000 g е растворен и титриран со 20,00 mL 0,5000 M KCN. За вишокот CN^- се потрошени 13,98 mL 0,1518 M AgNO_3 . Определете го масениот удел на Cd (%w/w) во рудата.
40. Раствори што содржат Fe^{3+} и Al^{3+} , Fe^{3+} може селективно да се анализираат со подесување на растворот со пуфер до pH = 2 и со титрирање со EDTA. pH на растворот потоа се зголемува до 5 и се додава вишок од EDTA, при што се формира Al^{3+} -EDTA комплекс. Вишокот EDTA потоа се титрира со стандарден раствор на Fe^{3+} , одредувајќи го на тој начин индиректно Al^{3+} .
- (а) Покажете дека на pH = 2 е фаворизирано образувањето на Fe^{3+} -EDTA комплексот, но не и на Al^{3+} -EDTA комплексот. (б) 50,00 mL аликвот на примерок кој содржи Fe^{3+} и Al^{3+} е пренесен во ерленмаерка од 250 mL, и растворот е пуфериран до pH = 2. Додадено е мало количество салицилна киселина при што се формира растворлив комплекс Fe^{3+} -салицилна киселина, со црвена боја. Растворот е титриран со 0,05002 M EDTA, за кој е потребно 24,82 mL за да се добие завршната точка, која се сигнализира со исчезнување на црвено обоениот комплекс Fe^{3+} -салицилна киселина. Растворот потоа е пуфериран до pH = 5 и се додадени 50,00 mL на 0,05002 M EDTA. По образувањето на Al^{3+} -EDTA комплексот, вишокот EDTA е титриран со 0,04109 M Fe^{3+} , за што се потрошени 17,84 mL, сигнализирана со повторно појавување на црвено обоен комплекс Fe^{3+} -салицилна киселина. Пресметајте ја моларната концентрација на Fe^{3+} и Al^{3+} во примерокот.
41. Prada со соработниците опишале нова индиректна метода за определување сулфати во природни примероци, како морска вода и индустриски отпадни материи.¹⁶ Методата е базирана на (1) таложување на сулфати со PbSO_4 , (2) растворање на PbSO_4 во амонијачен раствор на вишок EDTA, за да се формира растворлив комплекс PbY^{2-} , и (3) титрирање на вишокот на EDTA со стандарден раствор

на Mg^{2+} . Познати се следните реакции и рамнотежни константи:



(а) Покажете дека талогот на PbSO_4 ќе се раствори во раствор на Y^{4-} . (б) Според предложил слична метода користејќи Zn^{2+} како титрант, но констатирал дека точноста не е секогаш доволно добра.¹⁷ Едно од објаснувањата е дека Zn^{2+} може да реагира со PbY^{2-} комплексот, при што се формира ZnY^{2-} . Користејќи ги дадените рамнотежни константи, покажете дека ова може да биде проблем кога се користи Zn^{2+} како титрант, но не и кога се користи Mg^{2+} како титрант. Дали таквата замена на Pb^{2+} со Zn^{2+} ќе доведе до премногу висок или премногу низок резултат за сулфати? (в) Во типична анализа, примерок од 25,00 mL индустриски отпадни материји бил третиран со 50,00 mL 0,05000 M EDTA. За титрирање на вишокот EDTA биле потребни 14,42 mL 0,1000 M Mg^{2+} . Пресметајте ја моларната концентрација на SO_4^{2-} во примерокот отпадни материји.

42. Пресметајте ги или скицирајте ги (или и едното и другото) кривите на титрација за следните (неизрамнети) редокс титрациони реакции на 25 °C. Претпоставка е дека аналитот на почетокот е присутен со концентрација 0,0100 M и дека од примерокот се земено 25,00 mL за анализа. Титрантот, подвлечен во секоја од дадените реакции, е 0,0100 M.



43. Кои се еквивалентните точки за титрациите дадени во задача 42?

44. Предложете соодветен индикатор за секоја титрација од задачата 42?

45. Содржината на железо во руда може да се определи со редокс титрација со $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ како титрант. Примерок руда е растворен во концентрирана HCl, користејќи Sn^{2+} за да се забрза растворањето на рудата, со редуцирање на Fe^{3+} до Fe^{2+} . По растворањето на примерокот, Fe^{2+} и вишокот на Sn^{2+} се оксидирани до Fe^{3+} и Sn^{4+} користејќи MnO_4^- . Железото потоа се редуцира до Fe^{2+} со додавање Sn^{2+} во вишок (2-3 капки). Се додава раствор на HgCl_2 и, откако ќе се формира бел талог на Hg_2Cl_2 се продолжува со титрирање со $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Растворот се отфрла, без да се продолжи со титрација, доколку не се појави талог, или ако тој е сив (поради издвоена Hg).

(а) Објаснете ја улогата на HgCl_2 во анализата. (б) Ќе има ли одредена грешка во анализата ако аналитичарот заборави да додаде Sn^{2+} при растворањето на железната руда? (с) Ќе има ли определена грешка ако железното не е квантитативно оксидирано до Fe^{3+} со MnO_4^- ?

46. Количеството Cr^{3+} во неоргански соли може да се определи со редокс титрација. Дел од примерокот, што содржи приближно 0,25 g Cr^{3+} , е прецизно изваган и растворен во 50 mL H_2O . Cr^{3+} е оксидиран до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ со додавање на 20 mL 0,1 M AgNO_3 , кој игра улога на катализатор, и 50 mL 10 % w/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, кој служи како оксидационен реагенс. По завршувањето на реакцијата, растворот се остава да врие околу 20 min за да се разложи вишокот $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, потоа се лади на собна температура и се разредува во колба до 250 mL. 50 mL од растворот се пренесува во ерленмаерка, се третира со 50 mL стандарден раствор Fe^{2+} и се закиселува со 200 mL 1 M H_2SO_4 , со што се редуцира $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ во Cr^{3+} . Вишокот на Fe^{2+} потоа се определува со повратна титрација со стандарден раствор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со соодветен визуелен индикатор. Пресметајте го уделот (во %w/w) на Cr^{3+} .

(а) Неколку мерења на волуменот се нагласени (со подвлекување) во постапката. Во кои од подвлечените мерења треба да се користи волуметриска пипета? (б) Вишокот на пероксид сулфат $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ кој бил користен за оксидација на Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ е разложен со вриење на растворот. Какво би било влијанието врз резултатот за %w/w Cr^{3+} ако извесно количество $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ остане неразложено при овој чекор? (в) Раствор на Fe^{2+} постепено се оксидира на воздух до Fe^{3+} . Какво би било влијанието врз резултатот за %w/w Cr^{3+} ако стандардниот раствор на Fe^{2+} , поради невнимание, претрпи делумна оксидација?

47. Точната концентрација на H_2O_2 во раствор, кој е номинално 6 % w/v H_2O_2 , може да се определи со редокс титрација со MnO_4^- . 25 mL аликвот од примерокот е пренесен во волуметриска колба од 250 mL и е разреден до волумен од 250 mL со дестилирана вода. 25 mL аликвот од примерокот е префрлен во ерленмаер и разреден до 200 mL со дестилирана вода и закиселен со 20 mL 25 % v/v H_2SO_4 . Растворот потоа е титриран со стандарден раствор на KMnO_4 до слабо розова боја која се задржува 30 секунди. Резултатот се изразува како % w/v H_2O_2 .

(а) Повеќето комерцијално достапни раствори на H_2O_2 содржат неоргански или органски стабилизатори за да се спречи саморазложувањето на пероксидот до H_2O и O_2 . Какво би било влијанието на стабилизаторот врз резултатот за H_2O_2 (% w/v) ако тој реагира со MnO_4^- ? (б) Лабораториската дестилирана вода често содржи траги на растворени органски материјали коишто реагираат со MnO_4^- . Опишете едноставна метода за корекција на оваа потенцијална интерференција. (в) Какви модификации, доколку ги има, би биле потребни за да се изведе оваа процедура ако примерокот што треба да се анализира има концентрација од 30 % w/v H_2O_2 .

48. Количеството железо во метеорит е одредено со редокс титрација со KMnO_4 како титрант. 0,4185 g примерок бил растворен во киселина и присутниот Fe^{3+} бил квантитативно редуциран до Fe^{2+} , користејќи редуциона колона. Титрацијата била извршена со 0,02500 M KMnO_4 , за што се потрошени 41,27 mL. Одредете го %w/w Fe_2O_3 во примерок метеорит.

49. Во базна средина, MnO_4^- може да се користи како титрант за анализа на Mn^{2+} , при што и аналитот и титрантот преминуваат во MnO_2 . При анализата на манган во

минерален примерок, 0,5165 g примерок е растворен и манганот е редуциран до Mn^{2+} . Растворот е алкализиран и титриран со 0,03358 M $KMnO_4$, за што се потрошени 34,88 mL. Пресметајте го %w/w Mn во примерокот.

50. Количеството на ураниум во една руда може да се определи со индиректна редокс титрација. Анализата се изведува по растворањето на рудата во сулфурна киселина и редуцирање на UO_2 до U^{4+} со Валденов редуктор. Добиениот раствор се третира со вишок од Fe^{3+} , при што се формира Fe^{2+} и U^{6+} . Fe^{2+} се титрира со стандарден раствор од $K_2Cr_2O_7$ до визуелна завршна точка. При една рутинска анализа, раствор на 0,315 g примерок од руда е пропуштен низ Валденов редуктор и третиран со вишок на Fe^{3+} . Титрацијата е изведена со 0,00987 M $K_2Cr_2O_7$ за што се потрошени 10,52 mL. Колку изнесува %w/w U во примерокот?
51. Дебелината на облога од хром на автомобилски браник е определена со растворање на 30,0 cm² од браникот во киселина и оксидирање со пероксидисулфат на ослободениот Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$. По отстранување на вишокот на пероксидисулфатот со вриење, се додава 500,0 mg $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ кој го редуцира $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} . Вишокот на Fe^{2+} е титриран со повратна титрација, за што се потрошени 18,29 mL 0,00389 M $K_2Cr_2O_7$. Определете ја просечната дебелина на превлакага од хром; густината на хромот изнесува 7,20 g/cm³.
52. Концентрацијата на CO во воздухот може да се определи со пропуштање познат волумен воздух низ колона со I_2O_5 , при што се формира CO_2 и I_2 . I_2 се извлекува од колоната со дестилација и се собира во раствор што содржи вишок KI, при што се добива I_3^- . I_3^- се титрира со стандарден раствор од $Na_2S_2O_3$. 4,79 L примерок воздух е третиран како што е опишано, за што се потрошени 7,17 mL 0,00329 M $Na_2S_2O_3$. Ако густината на воздухот е $1,23 \times 10^{-3}$ g/mL, определете ја содржината на CO (во ppm) во воздухот.
53. Нивото на растворен кислород во примерок вода може да се определи со Винклерова метода. При рутинска анализа, 100,0 mL примерок е алкализиран и третиран со раствор на $MnSO_4$ при што се формира MnO_2 . Додаден е KI во вишок и растворот е закиселен, при што се добиени Mn^{2+} и I_2 . Ослободениот I_2 е титриран со 0,00870 M $Na_2S_2O_3$, од кој се потрошени 8,90 mL, со индикатор скроб. Пресметајте ја концентрацијата на растворениот кислород во ppm.
54. При анализа на Cl^- со метода на Волард, се врши повратна титрација. Се додава во вишок познато количество на $AgNO_3$, и се таложи $AgCl$. Неизреагираниот Ag^+ се определува со повратна титрација со KSCN. Но, тука доаѓа до компликација, бидејќи $AgCl$ е порастворлив од $AgSCN$. (а) Зошто релативните растворливости на $AgCl$ и $AgSCN$ водат до грешка при титрација? (б) Дали грешката при титрација е позитивна или негативна одредена грешка? (в) Како може да се модифицира опишаната процедура за да се елиминира изворот на одредена грешка? (г) Ќе биде ли важен овој извор на одредена грешка ако методата на Волард се користи за анализа на Br^- ?
55. Vincina со соработниците заклучиле дека таложните титрации може да се следат со мерење на pH како функција од волуменот на титрантот ако титрантот е слаба база.¹⁸ На пр., при титрација на Pb^{2+} со CrO_4^{2-} , растворот што го содржи анализот на почетокот е закиселен до pH = 3,50 со HNO_3 . Пред еквивалентната точка, концентрацијата на CrO_4^{2-} е контролирана со производот на растворливост на $PbCrO_4$. По еквивалентната точка концентрацијата на CrO_4^{2-} е условена со количеството титрант додаден во вишок. Земајќи ги предвид реакциите кои ја контролираат концентрацијата на CrO_4^{2-} , скицирајте ја очекуваната крива на титрација за pH во однос на волуменот на титрантот.
56. Пресметајте ја или скицирајте (или и едното и другото) крива на титрација за 50,0 mL 0,0250 M KI со 0,0500 M $AgNO_3$. Нацртајте ги и pAg и pI.
57. Пресметајте ја или скицирајте (или и едното и другото) крива на титрација за 25,0 mL 0,0500 M KI и 0,0500 M KSCN со 0,0500 M $AgNO_3$.
58. 0,5131 g примерок што содржи KBr е растворен во 50 mL дестилирана вода. За титрација со 0,04614 M $AgNO_3$ се потребни 25,13 mL за да се добие завршната точка по Мор. За титрација на слепа проба се потребни 0,65 mL за да се добие истата завршна точка. Пресметајте го %w/w KBr во примерокот.
59. 0,1036 g примерок кој содржи само $BaCl_2$ и $NaCl$ е растворен во 50 mL дестилирана вода. Се титрира со 0,07916 M $AgNO_3$, од кој е потребно 19,46 mL за да се добие завршната точка по Фајанс. Пресметајте го %w/w $BaCl_2$ во примерокот.
60. 0,1093 g примерок на нечист Na_2CO_3 бил анализиран по методата на Волард. По додавање на 50,00 mL 0,06911 M $AgNO_3$, извршена е повратна титрација, за која биле потребни 27,36 mL 0,05781 M KSCN. Пресметајте ја чистотата на Na_2CO_3 во примерокот.



9Ј ПРЕДЛОЖЕНА ЛИТЕРАТУРА

За општата историја на титриметријата, видете во следниве извори:

Kolthoff, I. M. "Analytical Chemistry in the USA in the First Quarter of This Century," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 241A – 249A.

Laitinen, H. A.; Ewing, G. W., eds. *A History of Analytical Chemistry*. The Division of Analytical Chemistry of the American Chemical Society: Washington, DC, 1977, pp.52–93.

Примената на маса наместо волумен како сигнал во титриметријата е дадена во следнава статија:

Kratochvil, B.; Maitra, C. "Weight Titrations: Past and Present," *Am. Lab.* **1983**, January, 22–29.

Во текстот е дадена темелна дискусија за неводни титрации, со бројни практични примери:

Fritz, J. S. *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents*. Allyn and Bacon: Boston, 1973.

Текстот цитиран подолу дава повеќе податоци за тоа како потенциометриските титрации може да се употребат за пресметување на рамнотежни константи. Овој текст дава бројни примери и вклучува дискусии за неколку компјутерски програми кои биле развиени за моделирање на рамнотежните реакции.

Meloun, M.; Havel, J.; Hogfeldt, E. *Computation of Solution Equilibria*. Ellis Horwood Limited: Chichester, England, 1988.

Следнава статија дава дополнителни информации за користење на Гранов график:

Schwartz, L.M. "Advances in Acido-Base Gran Plot Methodology," *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 947-950.

За примена на комплексометриска титриметрија, видете во следниве текстови:

Pribil, R. *Applied Complexometry*. Pergamon Press: Oxford, 1982.

Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1963.

Schwarzenbach, G. *Complexometric Titrations*. Methuen & Co. Ltd: London, 1957.

Добар извор на дополнителни примери за примена на сите форми на титриметрија е

Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4th ed. Longman: London, 1981.



9К РЕФЕРЕНЦИ

- (a) Willis, C. J. *J. Chem. Educ.* **1981**, 58, 659-663; (b) Nakagawa, K. J. *Chem. Educ.* **1990**, 67, 673-676; (c) Gordus, A. A. *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 759-761; (d) de Levie, R. J. *Electroanal. Chem.* **1992**, 323, 347-355; (e) de Levie, R. J. *Chem. Educ.* **1993**, 70, 209-217; (f) Chaston, S. J. *Chem. Educ.* **1993**, 70, 878-880; (g) de Levie, R. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 585-590.
- (a) Currie, J. O.; Whiteley, R. V. *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 923-926; (b) Breneman, G. L.; Parker, O. J. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 46-47; (c) Carter, D. R.; Frye, M. S.; Mattson, W. A. *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 67-71; (d) Freiser, H. *Concepts and Calculations in Analytical Chemistry*, CRC Press: Boca Raton, FL, 1992.
- Meites, L.; Goldman, J. A. *Anal. Chim. Acta* **1963**, 29, 472-479.
- Method 13.86 as published in *Official Methods of Analysis*, 8th Ed., Association of Official Agricultural Chemists: Washington, DC, 1955, p. 226.
- Ferek, R. J.; Lazrus, A. L.; Haagenson, P. L.; et al. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 315-324.
- (a) Molnár-Perl, I.; Pintée-Szakás, M. *Anal. Chim. Acta* **1987**, 202, 159; (b) Barbosa, J.; Bosch, E.; Cortina, J. L., et al. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 256, 177-181.
- Gonzalez, A. G.; Asuero, A. G. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 257, 29-33.
- Papanastasiou, G.; Ziogas, I.; Kokkinidis, G. *Anal. Chim. Acta* **1993**, 277, 119-135.
- Alexio, L. M.; Godinho, O. E. S.; da Costa, W. F. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 257, 35-39.
- Steele, A. W.; Hieftje, G. M. *Anal. Chem.* **1984**, 56, 2884-2888.
- (a) Gratzl, M.; Yi, C. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2085-2088; (b) Yi, C.; Gratzl, M. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1976-1982; (c) Hui, K. Y.; Gratzl, M. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 695-698; (d) Yi, C.; Huang, D.; Gratzl, M. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1580-1584; (e) Xie, H.; Gratzl, M. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3665-3669.
- Method 2340 C as published in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association: Washington, DC, 1998, pp. 2-27 to 2-29.
- Method 4500-ClA as published in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association: Washington, DC, 1998, pp. 4-53 to 4-55.
- Schwartz, L. M. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 879-883.
- (a) Boiani, J. A. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 724-726; (b) Castillo, C. A.; Jaramillo, A. *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 341.
- Prada, S.; Guekezan, M.; Suarez-Iha, M. E. V. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 329, 197-202.
- Sporek, K. F. *Anal. Chem.* **1958**, 30, 1032.
- Voncina, D. B.; Dobcnik, D.; Gomiscek, S. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 263, 147-153.