

Лекція 5. Хімічні методи аналізу

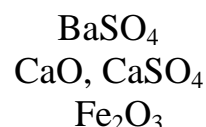
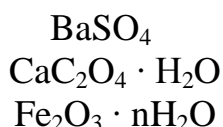
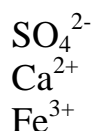
План

1. Гравіметричний аналіз
2. Титриметричний аналіз
3. Окисно-відновна рівновага
4. Комплексні сполуки

1. Гравіметричний аналіз

Існують методи відгонки та осадження (останній найбільш поширений). Суть метода осадження полягає у виділенні певного компонента зазвичай у вигляді малорозчинної сполуки (осаджувана форма) і зважування осаду після відділення і прокалення чи висушування (гравіметрична форма). Склад осаджуваної та гравіметричної форм може співпадати. Але може і відрізнятись.

Визначаємий йон Осаджувана форма Гравіметрична форма



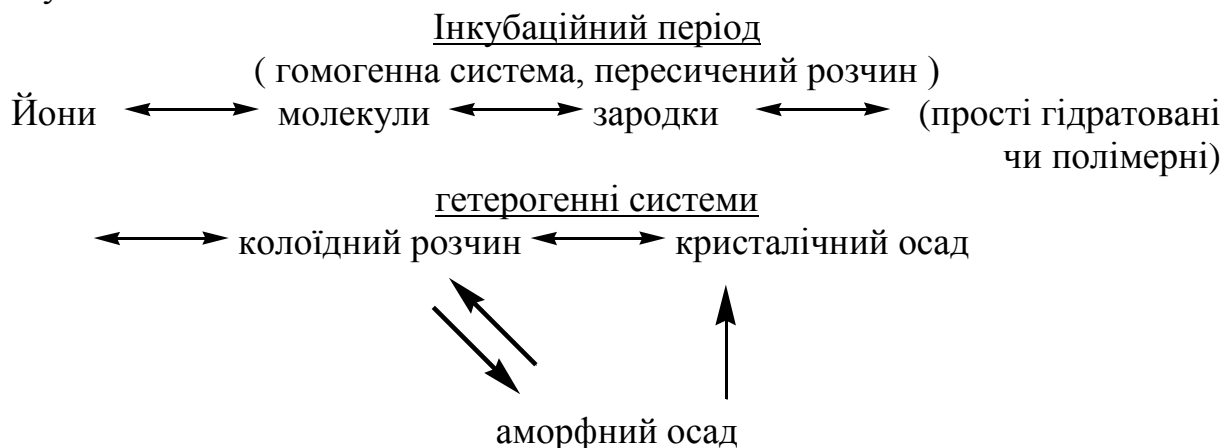
Осаджувана форма повинна відповідати ряду вимог, з котрих головною є мала розчинність ($K_S < 10^{-8}$ для бінарних сполук), та чистота та фільтруємість осаду в більшій мірі залежить від форми, в котрій він отримується в процесі осадження.

За формою осади можна розділити на кристалічні і аморфні (існують також схованокристалічні осади, структура котрих добре видна при вивченні рентгенографічними методами, але зовні вони нагадують аморфні осади). Форма осаду визначається природою сполуки та умовами його отримання. Сполуки з полярним зв'язком, що володіють порівняно високою розчинністю, виявляють схильність до утворення кристалічних осадів (BaSO_4 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), сполуки з ковалентним або малополярним зв'язком, з обмеженою розчинністю, а також схильні до гідратації, утворюють аморфні осади ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). При гравіметричних визначеннях необхідно прагнути до отримання крупнокристалічних осадів. Якщо в силу своєї природи осад може виділитися лише в аморфному вигляді, необхідно отримати його добре скоагульовану форму. З умов отримання осаду необхідно відзначити температуру, розчинність у даному середовищі S , концентрації реагуючих речовин C та швидкість перемішування. Вплив цих факторів можна пояснити за допомогою величини відносного перенасичення P :

$$P = \frac{c - S}{S}$$

Розміри частин осаду обернено пропорційні значенню P .

Для того щоб керувати формою осаду, необхідно простежити стадії його утворення. У спрощеному вигляді схему утворення осаду можна подати наступним чином:



При осадженні можна виділити два процеси: утворення центрів кристалізації (зародків) та ріст частинок. Зародок може складатися з декількох молекул (2-9). При додаванні до нього ще однієї молекули (утворення кристалічного зародка) відбувається перехід від гомогенної до гетерогенної системи. Швидкість

утворення зародків збільшується зі збільшенням P експотен-ціальному закону, швидкість росту – лінійно (мал.6). При малому P домінує ріст



частинки (тобто в кінцевому етапі осад складається з

крупних час-тинок), при великому P домінує утворення нових центрів кристалізації

(тобто утворенні дрібнокристалічного та аморфного осаду).

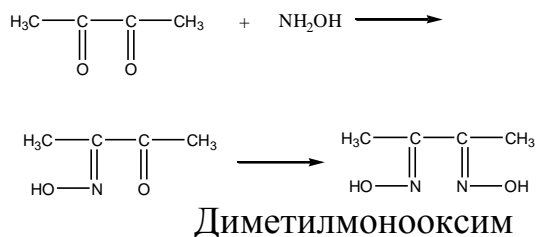
Як видно, для отримання крупнокристалічних осадів необхідно зменшити концентрацію осаджуваних йонів C та збільшити розчинність сполуки в момент осадження, тобто

зменшити відносне пересичення розчину.

Розчинність залежить від ряду факторів (див. розділ 1); вона збільшується при підвищенні температури, підкисленні, введенні комплексантів.

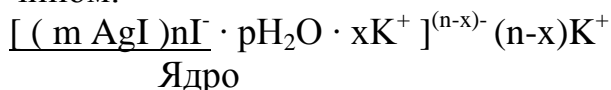
Найбільш ефективним засобом отримання крупних кристалів є метод гомогенного осадження (метод виникаючих реагентів). В цьому методі осаджуючий реагент не додається безпосередньо в розчин, а поступово утворюється у ньому в результаті гомогенної хімічної реакції, швидкість котрої вимірна зі швидкістю росту кристалів. При цьому виключено появлення локального надлишку осаджувача, та відносне пересичення набагато нижче, аніж при змішуванні розчинів реагуючих речовин. Існує два шляхи гомогенного осадження: 1) поступове регулювання рН середовища; 2) поступове збільшення концентрації йонів чи молекул осаджувача

(синтез його в самому розчині). Наприклад, крупні кристали диметилглюксимата нікеля можна отримати, синтезуючи диметилглюксим з діацетила та гідроксиламіна в розчині, що містить йони нікеля:



При утворенні аморфних осадів особливу роль відіграє стадія колоїдоутворення (див. схему утворення осадів), так як вони отримуються шляхом швидкої коагуляції колоїдних систем. Колоїдні системи складаються з частинок (міцел) розміром $10^{-7}-10^{-4}$

Утворення міцели можна подати наступним чином. На поверхні зародка кристала адсорбують йони, що входять у склад осаду (за правилом адсорбції Панета – Фаянса –Гана). Зародок з первинно адсорбованим прошарком власних йонів утворює ядро, до котрого під дією електростатичних сил з розчину притягуються йони протилежного заряду в кількості, еквівалентній числу первинно адсорбованих йонів. Прошарок протийонів складається з внутрішнього компактного прошарку та розмитого дифузного прошарку радіусом r , що залежить від температури та концентрації йонів в розчині. Прошарок протийонів та первинно адсорбований прошарок утворюють первинно подвійний електричний прошарок. Ядро, компактний прошарок протийонів та молекули розчинника, адсорбовані на поверхні за рахунок дипольного моменту, складають колоїдну частину, заряд котрої визначається різницею зарядів первинного прошарку йонів та внутрішнього прошарку протийонів. Наприклад, схематично міцелу йодиду срібла, отриману у розчині, що містить надлишок йодиду калію, можна подати наступним чином:



колоїдна частина

Міцела

Відштовхування колоїдних частинок однакового заряду обумовлює стійкість колоїдної системи. Адсорбування молекули розчинника повідомляє системі додаткову стійкість внаслідок виникнення електрокінетичного потенціала на межі розділу міцного утримання прошарку молекул розчинника і усією його масою.

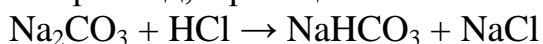
Для коагуляції колоїдної системи необхідно зруйнувати подвійний електричний прошарок (тобто зменшити радіус дифузного прошарку). Це відбувається з плином часу, при нагріванні та при додаванні електроліта.

Нагрівання сприяє також видаленню адсорбованих молекул розчинника, що понижує розчинність колоїдної системи. Мінімальна концентрація електроліта, що визиває коагуляцію, називається порогом коагуляції. Поріг коагуляції залежить від природи коагульованої системи та заряду йонів додаваного електроліта.

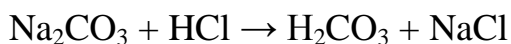
Ефективним засобом коагуляції колоїдного розчину є додавання іншого колоїдного розчину, що має частинки протилежного заряду. Наприклад швидка коагуляція колоїдного розчину кремнієвої кислоти з від'ємно зарядженими частками $[(m \text{ SiO} \cdot p \text{ H}_2\text{O}) n \text{ HSiO}_3 \cdot \text{XH}^+]^{(n-x)-}$ настає при додаванні колоїдного розчину желатину, столярного клею чи деяких амінокислот, утворюючих позитивно заряджені колоїдні частинки.

2. Титриметричний аналіз

Титриметричний аналіз заснований на тому, що речовини реагують між собою згідно своїм хімічним еквівалентам. Еквівалент – це умовна частка, рівноцінна в даній реакції одному йону водню чи одному електрону. Умовною часткою може бути атом, молекула, йон, частина молекули. Наприклад, в реакції

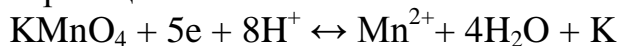


Умовною часткою є молекула Na_2CO_3 , а в реакції



Умовною часткою є $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$.

В реакції



Умовна частина $\frac{1}{5} \text{KMnO}_4$.

Число, що показує, яка доля молекули еквівалентна в даній реакції одному йону водню чи електрону, називається фактором еквівалентності (f).

Наприклад, $f_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1$ – для першої реакції,

$f_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2}$ – для другої реакції та $f_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5}$ для третьої реакції.

На практиці використовувати молекули чи йони та еквіваленти незручно, так як вони дуже малі ($\approx 10^{-24}$ г).

Використовується моль, що містить $6,02 \cdot 10^{23}$ умовних частин. Маса одного моля називається молярною масою. Зокрема, маса одного моль еквівалентів називається еквівалентною масою (\mathcal{E}):

$$\mathcal{E} = \text{мол.маса} \cdot f.$$

Чисельно молярна маса рівна молекулярній вазі та її можна розрахувати за таблицями атомних ваг, знаючи склад умовної частки. На відміну від молекулярної ваги молярна маса має розмірність: г/моль. Наприклад, мол. маса $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ (г/моль), мол. маса $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 = 53$ (г/моль) або інакше

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (f = 1) = 106, \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (f = \frac{1}{2}) = 53.$$

В титриметрії використовують розчини. Концентрація розчинів виражається кількістю речовини в одиниці об'єму. За одиницю об'єму в титриметрії приймають літр (1 дм³), на практиці використовується дольна одиниця – мілілітр. Розчин, що містить моль умовних частин у літрі, називається молярним. Наприклад,

$C_{\text{HCl}} = 1 \text{ M}$ (одномолярний розчин HCl), $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$ (децімолярний розчин HCl), $C_{\frac{1}{2} \text{ Na}_2\text{CO}_3} = 0,1 \text{ моль}$ (децімолярний розчин $\frac{1}{2} \text{ Na}_2\text{CO}_3$). Розчин, що містить моль еквівалентів у літрі, називається нормальним. При цьому обов'язково необхідно вказувати фактор еквівалентності. Наприклад, 0,1 н Na_2CO_3 ($f = 1$) або 0,1 н Na_2CO_3 ($f = 1/2$), децімолярний розчин Na_2CO_3 . Якщо $f = 1$, то молярна та нормальна концентрація співпадають. Взагалі, цілком можна пояснити молярними концентраціями, але в силу традиції в титриметрії ще широко використовують нормальні концентрації.

Якщо дві речовини прореагували в еквівалентних кількостях, то кількість речовини 1 (n_1) дорівнює кількості речовини 2 (n_2).

Оскільки $n_1 = M_1 V_1$ та $n_2 = M_2 V_2$ (або, що також $n_1 = N_1 V_1$, та $n_2 = N_2 V_2$ з за значенням фактора еквівалентності $f_{\text{екв}}$), то $M_1 V_1 = M_2 V_2$ (або $N_1 V_1 = N_2 V_2$). Знаючи концентрацію однієї з речовин та об'єми розчинів, можна знайти невідому концентрацію, та відповідно, масу другої речовини:

$$M_2 = \frac{M_1 V_1}{V_2} \quad \left(\text{або } N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2} \right) \text{ та}$$

$m = M_2 \cdot \text{молярну масу}$ (чи $m = N \cdot \text{Э}$).

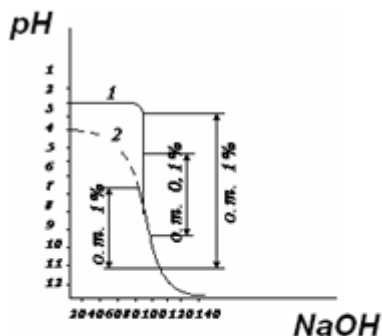
Окрім молярної та нормальної концентрації, використовують титр в початковій речовині (маса визначаємої речовини, з котрою реагує 1 мл даного розчину), наприклад, $\text{THCl}/\text{CaCO}_3 = 0,008 \text{ г}$, це значить, що 1 мл розчину HCl реагує з 0,008 г CaCO_3 .

Оскільки при титруванні витрачається кількість реагента, еквівалентна кількості титруємої речовини, необхідно вміти зафіксувати закінчення реакції, тобто точку еквівалентності (т. е.). Засоби виявлення т.е. різноманітні: за допомогою індикатрів та безіндикаторні), фізико – хімічні. Для вибору метода виявлення доцільно розрахувати криву титрування. Крива титрування – це графічне зображення залежності будь-якого параметра системи, пов'язаного з концентрацією визначаємого йона (наприклад, потенціала, величини рН, електропровідності) від складу розчину у процесі титрування.

Нехай кількість титруємої речовини складає 100%, а кількість, титранта, що додали $x\%$, тоді кількість титруємого розчину та титранта дуже малі до т.е. (в %) $100 - x$, після точки еквіваленту – $x - 100$. В т. е. кількості титруємої речовини та титранту дуже малі, в будь – який момент титрування необхідно використовувати вираз констант рівноваги відповідних реакцій. При розрахунках зазвичай роблять деякі допущення, що не мають великого впливу на кінцевий результат. Так, можливо знехтувати змінами об'єму розчину в процесі титрування.

На будь – якій кривій титрування є області плавної (до та після т. е.) та різкої (поблизу т. е.) зміни розрахованого параметра. Різка його зміна називається стрибком титрування.

Для візуального фіксування т. е. необхідно вибрати індикатор, забарвлення якого змінюється в межах стрибка титрування. Межі стрибка встановлюються в залежності від вимагаємої точності титрування. Так, якщо задати точність титрування 0,1% стрибок титрування 0,1 М Розчину HCl 0,1 М розчином NaOH лежить межах рН 4 – 10 (мал. 7), а при точності 1% - в межах 3 – 11.



Мал.7. Криві кислотно-основного титрування

Значення рН, при якому змінюється колір індикатора, називається кінцевою точкою титрування (к.т.т.), а область рН, в якій людське око помічає зміну кольору – інтервалом переходу індикатора. Неспівпадання к.т.т. і т.е. викликає індикаторну помилку титрування (п.т.) Це систематична помилка, яку можна розрахувати або знайти графічно.

При розгляданні титриметричних методів обговорюватимуться наступні питання:

1. Розрахунок кривих титрування і їх аналіз
2. Фактори, що впливають на величину стрибка титрування
3. Особливості кожного методу.

3. Кислотно-основне титрування

Метод ґрунтується на використанні протолітичних реакцій. Зокрема, для водних розчинів – на реакції



Можна визначити концентрації кислот (наприклад, HCl, CH₃COOH і т.д.) і основ (NaOH, NH₃, Na₂CO₃, C₆H₅N і т.ін.). Вимірюваним параметром в цьому методі є рН розчину. Для розрахунку кривої треба згадати формули для обчислювання рН в різних розчинах (див. Розділ 1).

Приклад 1. Розрахунок кривої титрування 0,1 М розчину HCl 0,1 М розчином NaOH.

Складемо таблицю:

Додано титранта, х, %	Склад розчину, %		рН-визначаючий компонент, %	Розрахунок формула	рН
	HCl, 100-х	NaOH			
0	100	—	HCl, 100(сильна кислота)	$[H^+] = c_{HCl}$ $pH = -lg$	- $lg 0,1 = 1,0$

				c_{HCl}	
50	50	–	HCl, 50		- $\lg 0,05 = 1,3$
90	10	–	HCl, 10		- $\lg 0,01 = 2,0$
99	1	–	HCl, 1		- $\lg 0,001 = 3,0$
99,9	0,1	–	HCl, 0,1		- $\lg 0,0001 = 4$
100	–	–	H ₂ O	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}}$ $\text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}$	$14 - \lg 1 \cdot 10^{-14} = 7,0$
101,1	–	0,1	NaOH ,0,1 (сильна основа)	$[\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{NaOH}}}$ $\text{pH} = 14 - \text{p}c_{\text{NaOH}}$	14,0 + $\lg 0,0001 = 10,0$
101	–	1	NaOH,1		$14 + \lg 0,001 = 11,0$
110	–	10	NaOH,10		$14 + \lg 0,01 = 12,0$

Присутністю NaCl можна знехтувати, оскільки Na^+ і Cl^- не впливають на кислотно-основну рівновагу. Також можна знехтувати вкладом іонів водню з води (крім т.е.), оскільки він занадто малий в присутності HCl або NaOH.

Аналіз кривої (мал.7, крива 1):

1. Т.е. співпадає з точкою нейтральності.
2. Крива симетрична відносно т.е.

Приклад 2. Розрахунок кривої титрування 0,1 М CH_3COOH 0,1 М розчином NaOH ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Складемо таблицю:

Додано титранта, x, %	Склад розчину, %		pH-визначаючий компонент, %	Розрахункова формула	pH
	CH ₃ COOH	NaOH			
0	100	–	CH ₃ COOH (слабка кислота)	$[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH} \cdot c_{CH_3COOH}}$ $pH = \frac{1}{2}(pK + pc)$	2,9
90	10	–	Буферна суміш	$[H^+] = K_{CH_3COOH} \cdot \frac{c_{CH_3COOH}}{c_{CH_3COO^-}}$	5,7
99	1	–		$pH = pK - \lg 100 - x/x$	6,7
100	–	–	CH ₃ COONa (слабка основа)	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{CH_3COOH} \cdot c_{CH_3COO^-}}}$ $pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{CH_3COOH} + \frac{1}{2} \lg c_{CH_3COO^-}$	8,9
101	–	1	NaOH(сильна основа)	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{c_{NaOH}}$ $pH = 14 - p c_{NaOH}$	11,0
110	–	10			12,0

Аналіз кривої (мал. 7, крива 2):

1. Т.е. не співпадає з точкою нейтральності, а розташована в лужній області, оскільки при титруванні слабкої кислоти в т.е. виникає парна з нею основа.

2. Крива несиметрична відносно т.е.

3. Стрибок титрування менший, ніж при титруванні сильної кислоти.

Аналогічно можна побудувати криві титрування слабких основ.

Фактори, що впливають на величину стрибка титрування

1. Природа кислоти (або основи), що титрується. При зменшенні константи дисоціації кислоти ділянка кривої титрування до т.е. зміщується в область більших значень pH. У результаті стрибок титрування зменшується. Т.е. при цьому зміщується в більш лужну область, наближаючись до ділянки кривої за т.е., оскільки константи дисоціації кислоти, що титрують, і парної основи, що виникає в т.е. пов'язані співвідношенням $K_{HA} \cdot K_A = K_{H_2O}$. Практично неможливо зафіксувати стрибок титрування менший, ніж дві одиниці pH. Це зумовлено розміром інтервалу переходу pH-індикаторів при візуальному виявленні т.е., що зазвичай дорівнює $pK_{\text{інд}} \pm 1$. Отже, неможна відтитрувати розчини кислот (0,01 М), що мають $K < 10^{-7}$. При титруванні

таких кислот в т.е. утворюється основа з $K > 10^{-7}$ (рН розчину > 9) і різниця рН в т.е. і при додаванні 1% надлишку лугу (див. табл. на с. 58) стає менше інтервалу переходу індикатора. Тому неможливо отримати чіткий стрибок при титруванні H_3BO_3 ($K = 5,6 \cdot 10^{-10}$); NH_4^+ ($K = 5,7 \cdot 10^{-10}$); HCO_3^- ($K = 2,2 \cdot 10^{-8}$). Аналогічні міркування справедливі і у випадку титрування основ сильними кислотами. Наприклад, неможна титрувати в водних розчинах такі основи, як піридин ($K = 1,5 \cdot 10^{-9}$); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($K = 1,7 \cdot 10^{-10}$); CH_3COO^- ($K = 5,7 \cdot 10^{-10}$).

2. Концентрація розчину, що титрують. Чим менша концентрація, тим менший стрибок титрування. Практично неможливо відтитрувати розчини сильних кислот, більш розбавлені, ніж 10^{-4} М, і розчини слабких кислот, більш розбавлені, ніж 10^{-2} М.

3. Температура. При зміні температури сильно змінюється $K_{\text{H}_2\text{O}}$, що входить до розрахункових формул. В результаті, при підвищенні температури стрибок титрування зменшується.

Титрування багатоосновних кислот і основ можна розглядати як титрування суміші кислот або основ. При цьому, якщо їх послідовні константи дисоціації відрізняються більш ніж в 10^4 разів, на кривій титрування спостерігаються роздільні чітко виражені стрибки, що відповідають кожній ступені дисоціації. Наприклад, на кривій титрування карбоната натрія, розчин якого можна розглядати як суміш основ CO_3^{2-} ($K = 2,1 \cdot 10^{-4}$) і HCO_3^- ($K = 2,2 \cdot 10^{-8}$), існує два чітких стрибка, що відповідають титруванню CO_3^{2-} до HCO_3^- і HCO_3^- до H_2CO_3 (у цьому випадку рН в першій т.е. розраховують за формулою розрахунку рН у розчині амфоліту: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{HCO}_3^-}}$).

Якщо послідовні константи відрізняються мало ($K_1/K_2 < 10^4$) на кривій титрування спостерігається один стрибок, що відповідає відтитруванню обох кислот. Так відбувається при титруванні H_2SO_4 або $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5,9 \cdot 10^{-5}$).

Використовуючи метод кислотно-основного титрування, можна провести багато важливих аналітичних визначень.

Титрування дуже слабких кислот і основ

Для титрування кислот і основ з $K < 10^{-7}$ використовується ряд способів:

1. Метод зворотного титрування

2. Метод заміщення, наприклад, титрування іонів водню, що виділились при реакції NH_4^+ з формальдегідом (для визначення

азоту): $4 \text{NH}_4^+ + 6 \text{CH}_2\text{OH} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4 \text{H}^+ + 6 \text{H}_2\text{O}$.

3. Підсилення кислотних властивостей за рахунок комплексоутворення, наприклад, при додаванні багатоатомних спиртів (гліцеріна, маніта) до борної кислоти ($K = 5 \cdot 10^{-10}$)

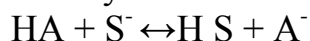
одержуємо комплексну кислоту з більшою константою ($K_{\text{манітборної кислоти}} = 5 \cdot 10^{-6}$).

4. Йонний обмін. Наприклад, при пропусканні розчинів солей аммонія крізь катіоніт в H^+ -формі отримуємо еквівалентну кількість сильної кислоти.

5. Фізико-хімічні методи, зокрема, потенціометричне титрування.

6. Титрування в неводних і змішаних середовищах. В розчинниках з сильними основними властивостями дисоціація кислот збільшується, і навпаки, в розчинниках з кислотними властивостями підсилюється дисоціація основ (див. розділ 1).

Запишемо реакцію титрування кислоти HA сильною основою (S^- у воді це OH^-) у розчиннику HS



Неважко показати, що константа рівноваги цієї реакції виражається наступним чином:

$$K_{\text{рівноваж}} = \frac{[\text{A}^-][\text{HS}]}{[\text{HA}][\text{S}^-]} \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HS}}}$$

Аналогічно для титрування основи B

$K_{\text{рівноваж}} = K_{\text{в}} / K_{\text{HS}}$ де K_{HS} - константа автопротолиза розчинника. Отже, для успішного титрування (т.е. збільшення $K_{\text{рівноваж}}$) треба, щоб:

1. Константа кислотності (основності) речовини, що титрують, у даному розчиннику була великою

2. Константа автопротолізу була малою

діелектрична проникність ϵ високою (оскільки K_{HA} і $K_{\text{в}}$ збільшуються зі зростом ϵ)

Титрування у неводних розчинниках дозволяє титрувати суміші кислот (основ) з близькими константами, тобто якщо $K_1/K_2 \leq 10^3$. При цьому використовується диференціюючий ефект розчинника (див. розділ 1)

Окисно-відновне титрування

В основі цього метода лежать окисно-відновні реакції. Вимірювальний параметр – окисно-відновний потенціал розчину. Реакція є сумою двох напівреакцій. Напівреакція, обидва компонента

якої знаходяться у достатніх концентраціях, називається потенціаловизначною. До т.е. нею є напівреакція з участю речовини, що титрують (1), а після т.е. – титранта (2). Для розрахунку використовують рівняння Нернста. Якщо речовина, яку титрують – відновник, то до т.е.

$$E = E_1^0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_1^0 + 0,058 \lg \frac{x}{100-x}$$

після т.е.

$$E = E_2^0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = E_2^0 + 0,058 \lg \frac{100-x}{x}$$

Якщо речовина, яку титрують – окисник, то до т.е.

$$E = E_1^0 + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{100-x}{x}$$

після т.е.

$$E = E_2^0 + 0,058 \lg \frac{100}{x-100}$$

В т.е. потенціаловизначні компоненти (наприклад, Ox_1 і Red_2) утворюють так звану змішану пару Ox_1/Red_2 . Тому у дійсності в області т.е. встановлюється змішаний потенціал. Але теоретично $E_{т.е.}$ можна розрахувати за формулою:

$$E_{т.е.} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

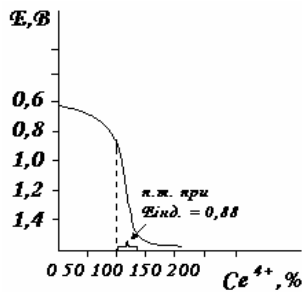
Приклад. Розрахунок кривої цериметричного титрування розчину солі Fe^{2+} ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77$ В; $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,44$ В).

Складемо таблицю:

Дода но титра нта, х, %	Склад розчину, %		Потенці ал- визнача юча система	Розрахункова формула	E, В
	Fe^{2+} Fe^{3+}	Ce^{4+} Ce^{3+}			
10	90 – 10	-10	$Fe^{3+}/$ Fe^{2+}	(1) $E=0,77+0,058$ $\lg 10$ $100-10$	0,7 1
50	50 – 20	-50	- // -	(1) $E=0,77+0,058$ $\lg 50$ $100-50$	0,7 7
90	10 – 90	-90	- // -	(1) $E=0,77+0,058$ $\lg 90$ $100-90$	0,8 3
100	-100	-100	$Fe^{3+}/$ Ce^{3+}	(3) $E= \frac{0,77+1,44}{2}$	1,1 0
200	-100	10 – 100	$Ce^{4+}/$ Ce^{3+}	(2) $E=1,44+$ $+0,058 \lg \frac{110-100}{100}$	1,3 8
110	-100	100 – 100	- // -	(2) $E=1,44+$ $+0,058 \lg \frac{200-100}{100}$	1,4 4

				100	
--	--	--	--	-----	--

Неможливо розрахувати потенціал до початку титрування, оскільки у розчині встановлюється змішаний потенціал, обумовлений присутністю інших речовин (розчинника, кисню з повітря), здатних утворювати з компонентом, який титрують змішану пару (наприклад, O_2/Fe^{2+}).



Мал.8 Крива окисно-відновного титрування

Аналіз кривої (мал. 8):

1. Крива симетрична відносно т.е. Слід відзначити, що при $n_1 + n_2$ крива несиметрична.
2. Розмір стрибка не залежить від розбавлення, оскільки до розрахункових формул входить відношення концентрацій окисненої і відновленої форм.

Очевидно, розмір стрибка титрування буде залежати від усіх факторів, що впливають на потенціал (див. розділ 1), а саме від температури, рН розчину, якщо йони водню приймають участь у реакції, комплексоутворення з окисненою чи відновленою формою і т.д.

Для виявлення к.т.т. існує декілька способів. Широкого розповсюдження здобули редокс-індикатори, забарвлення яких змінюється при певному потенціалі. Індикаторну помилку, що виникає за рахунок неспівпадання в к.т.т. і в т.е., можна визначити графічно (мал. 8) і розрахунковим шляхом. В к.т.т. справедливо відношення:

$$E_{\text{інд}} = E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{x}{100-x}$$

(якщо $E_{\text{інд}} < E_{\text{т.е.}}$).

Звідси

$$\frac{x}{100-x} = \text{ant lg} \frac{(E_{\text{інд}} - E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}}) n_1}{0,058}$$

Обчислив $x / 100-x$,що представляє собою відношення відтитрованої і невідтитрованої форм речовини, яку визначаємо,можна знайти помилку титрування.

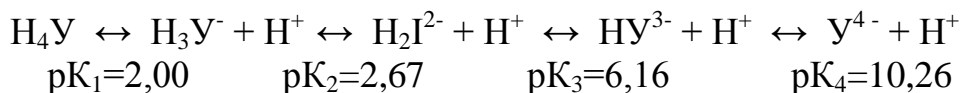
При проведенні окисно-відновного титрування особливу увагу слід приділити швидкості процесу, оскільки реакції можуть протікати з перенесенням декількох електронів, а, отже, багатостадійно (див. розділ 1).

4. Комплексометричне титрування

Метод ґрунтується на реакції комплексоутворення між компонентом, який визначають (іон металу) і комплексонами. Комплексиони – це похідні поліамінокарбонових кислот, з яких найбільше застосування знайшли

етилендіамінтетраоцтова кислота (комплексон II, ЕДТУ) і особливо її дивонатрієва сіль (комплексон III, ЕДТА), яка більш розчиняється у воді.

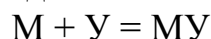
У розчинах ЕДТА встановлюється рівновага між різними протонірованими формами і депротонірованим аніоном (позначається символом У):



У сильноокислих розчинах (рН ≤ 0) утворюється катіонокислота Н₆У²⁺, у якій обидва атома азоту протоніровані. При рН 0 – 1,5 існують незаряджені молекули Н₄У. Повністю депротонірований аніон У⁴⁻ уворюється тільки при рН ≥ 11.

ЕДТА – полідентатний ліганд (див. розділ 1). Він надає декілька місць для зв'язку з іоном металу. Зазвичай дентатність ЕДТА дорівнює 6, вона може дорівнювати 4 (при взаємодії з Mg²⁺, Ва²⁺, Са²⁺) і 5 (привзаємодії з Ni²⁺). Склад комплексу, як правило, відповідає співвідношенню М:У =1:1, тому еквівалентна маса ЕДТА дорівнює його молекулярній масі. Складність рівноваг у розчинах ЕДТА і йонів металів обумовлює можливість отримання комплексонатів різних типів: протонірованих (якщо не всі йони водню реагента були заміщені), гідроксокомплексонатів (в яких комплексоутворювач частково гідролізован) і т.п.

Реакцію утворення комплексоната металу можна представити в спрощеному вигляді:



Враховуючи можливість побічних реакцій з М і У, умовну константу рівноваги реакції можна виразити наступним чином:

$$\beta^y = \frac{[\text{МУ}]}{[\text{M}][\text{У}]} = \beta^T \cdot \alpha_M \cdot \alpha_Y,$$

де $\alpha_M = \frac{[\text{M}]}{[\text{M}] + [\text{M}\alpha] + \dots + [\text{M}\alpha_n]}$ у випадку зв'язування М у який-небудь комплекс зі сторонніми йонами у розчині. Або $\alpha_M = \frac{[\text{M}]}{[\text{M}] + [\text{MОН}] + \dots + [\text{M(ОН)}_n]}$ – у випадку гідролізу йона комплексоутворювача; $\alpha_Y = \frac{[\text{У}]}{[\text{У}] + [\text{HУ}] + \dots + [\text{H}_4\text{У}]}$ у випадку протонірування комплексона.

Для оцінювання β^y треба розрахувати коефіцієнти α_M і α_Y :

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \beta_1 [\alpha] + \beta_2 [\alpha]^2 + \dots + \beta_n [\alpha]^n},$$

де β_1, β_2, \dots – константи стійкості комплексів металу зі сторонніми лігандами або гідроксокомплексів:

$$\alpha_Y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 K_1 + [\text{H}^+]^2 K_1 K_2 + [\text{H}^+] K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2 K_3 K_4},$$

де K_1, K_2 – константи дисоціації ЕДТУ.

Наприклад, для комплексоната магнія MgУ:

pH	α_y	β^y_{Mgy}
6,0	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^4$
8,0	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^6$
9,0	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^7$

Крива титрування за методом комплексонометрії представляє собою залежність рівноважної концентрації йона металу від складу розчину. Оскільки концентрація металу в процесі титрування змінюється в широких межах, зручно використовувати її від'ємний логарифм ($pM = -\lg M$). Нехай побічні реакції з йонами металу є відсутніми ($\alpha_M = 1$).

До т.е. концентрація йонів металу дорівнює їх частині, яка залишилась невідтитрованою.

В т.е. $[M] = c_y$ і $[MY] = c_0$, оскільки всі йони металу зв'язані в комплексонат.

Тому

$$\beta^y = \frac{[MY]}{[M] c_y} = \frac{c_0}{[M]^2}$$

де c_0 – вихідна концентрація йонів металу.

Звідси

$$[M] = \sqrt{c_0 / \beta^y} \text{ та } pM = \frac{1}{2}(-\lg c_M + \lg \beta^y) \quad (1)$$

За т.е. $[MY] = c_0$ і $[M] = \frac{[MY] c_0}{\beta^y \cdot c_y} = \frac{c_0}{\beta^y \cdot c_y}$ (2)

де c_y – надлишок доданого титранту.

Таким чином, pM не залежить від pH розчину до т.е., але залежить в т.е. і за т.е.

Приклад. Розрахунок кривої титрування 0,1 М розчину $MgCl_2$ 0,1 М розчином ЕДТА ($\alpha_{Mg^{2+}} = 1$; $\beta_{Mg^Y}^T = 4,9 \cdot 10^8$). Припустимо, що $\mu \rightarrow 0$ і знехтуємо зміною об'єму.

Складемо таблицю:

Додано У, %	Склад розчину, %			Розрахункова формула	pM		
	М	У	МУ		pH 6	pH 8	pH 9
0	100	-	-	$[M] = c_0; pM = -\lg c_0$	1,0	1,0	1,0
50	50	-	50	$[M] = c_0/2; pM = -\lg c_0 + \lg 2$	1,3	1,3	1,3
90	10	-	90	$[M] = c_0/10; pM = -\lg c_0 + \lg 10$	2,0	2,0	2,0
100	-	-	100	(1)	2,5	3,7	4,5
110	-	10	100	(2)	3,0	5,4	6,1
200	-	100	100	(2)	4,3	6,7	7,9

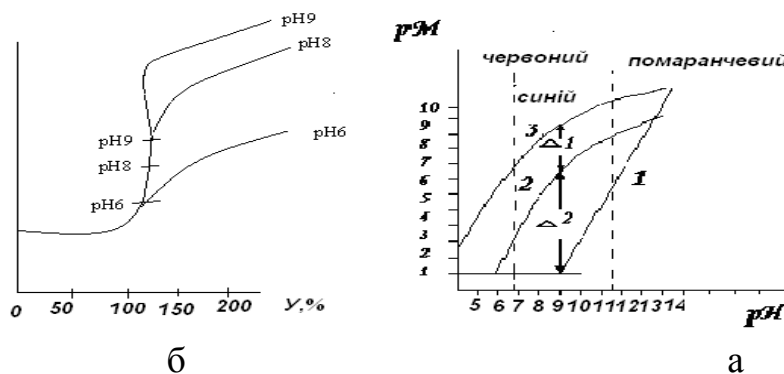
Аналіз кривої (мал. 9, б):

1. Розмір стрибка титрування залежить від розміра рН: чим більше рН, тим більше стрибок титрування.
2. Положення т.е. залежить від розміру рН.

На розмір стрибка впливають концентрація йонів металу і всі фактори, що впливають на його йонний стан і константу стійкості комплексоната.

Для фіксації т.е. існує декілька способів: використання специфічних індикаторів, фізико-хімічні методи і т.ін. Найбільшого розповсюдження отримали металохромні індикатори, сполуки, що утворюють з йоном, який титрують, забарвленні комплекси. Металоіндикатори, як правило, - це слабкі кислоти, протоніровані і депротоніровані форми яких мають різне забарвлення.

Таким чином, головною умовою успішного комплексонометричного титрування є правильний вибір рН. Для вибору рН зручно користуватися діаграмами рМ-рН, що були запропоновані Рейлі (мал. 9, а).



Мал.9.рМ – рН діаграма (а) та криві титрування ЕДТА (б)

Розрахунок діаграми. Треба побудувати три криві залежності рМ – рН:

1. За відсутністю індикатора і ЕДТА (ця крива відповідає початковій точці на кривих титрування);
2. В присутності індикатора при рівності концентрацій вільного і зв'язаного в комплекс з йоном металу індикатора (ця крива відповідає к.т.т. на кривих титрування)
3. В присутності ЕДТА при 100%-му надлишку титранта (ця крива відповідає повному відтитруванню йонів металу)

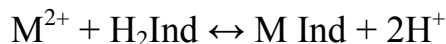
Для розрахунку кривої 1 використовують константу рівноваги реакції взаємодії йонів металів з розчинником. Наприклад, у випадку гідролізу йонів металу з утворенням малорозчинного гідроксиду використовують добуток розчинності K_s .

$$[M] = \frac{K_s}{[OH^-]^n} = \frac{K_s [H^+]^n}{K_{H_2O}^n}$$

$$pM = pK_s + npH - 14n.$$

Так, крива 1 на діаграмі $p\text{Mg}^{2+}$ - $p\text{H}$ паралельна осі абсцис до $p\text{H}$ 9,5. При $p\text{H} > 9,5$ $p\text{M}$ різко збільшується внаслідок утворення $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Для розрахунку кривої 2 використовують умовну константу рівноваги реакції.



(якщо індикатор – двоосновна кислота з константами дисоціації K_1 і K_2):

$$\beta^y_{\text{M Ind}} = \frac{[\text{M Ind}]}{[\text{M}] \cdot c_{\text{Ind}}} = \beta^T_{\text{M Ind}} \cdot \alpha_{\text{Ind}}$$

Оскільки $[\text{M Ind}] = c_{\text{Ind}}$;

$$\beta^y_{\text{M Ind}} = \frac{1}{[\text{M}]} = \beta^T_{\text{M Ind}} \cdot \alpha_{\text{Ind}}$$

Звідси

$$[\text{M}] = \frac{1}{\beta^y_{\text{M Ind}}} = \frac{1}{\beta^T_{\text{M Ind}} \cdot \alpha_{\text{Ind}}}, \text{ де}$$

$$\alpha_{\text{Ind}} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1 K_2}$$

$$p\text{M} = \lg \beta^T_{\text{M Ind}} + \lg \alpha_{\text{Ind}}$$

Для розрахунку кривої 3 використовують умовну константу стійкості комплексоната металу

$$\beta^y_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}] c_y}$$

Оскільки при 100%-му надлишку титранту $[\text{MY}] = c_y$, то

$$\beta^y_{\text{MY}} = \frac{1}{[\text{M}]}$$

Звідси

$$[\text{M}] = \frac{1}{\beta^y_{\text{MY}}} = \frac{1}{\beta^T_{\text{MY}} \cdot \alpha_y} \quad p\text{M} = \lg \beta^T_{\text{MY}} + \lg \alpha_y$$

На діаграму наносять також області існування різних форм індикатора (вертикальні пунктирні лінії на мал. 9,а).

Вибір $p\text{H}$ – титрування за діаграмою

Для успішного титрування необхідно виконувати наступні умови:

1. Відсутність побічних реакцій з йонами металу, що титрують.
2. Контрастний перехід забарвлення індикатора.
3. Мінімальна різниця між величинами Δ_1 та Δ_2 (Δ_1 – різниця $p\text{M}$ при певному $p\text{H}$ між кривими 3 і 2, Δ_2 – різниця $p\text{M}$ при тому ж $p\text{H}$ між кривими 2 і 1)

За цією ж умовою к.т.т. максимально наближається до т.е. і індикаторна помилка мала.

Як ми бачимо з діаграми рМ – рН, ці умови виконуються при рН \approx 9,0:

1. Утворення $Mg(OH)_2$ ще не розпочалось.
2. Перехід забарвлення індикатора (еріохром чорного Т) від червоного до синього достатньо контрастний.
3. $\Delta_1 \approx \Delta_2$, отже, індикаторна помилка мінімальна.

При рН \leq 6 титрування неможливо:

1. Перехід забарвлення індикатора від червоного до винно-червоного непомітний.
2. $\Delta_1 > \Delta_2$, отже, індикаторна помилка дуже велика (розчин недотитрований).

При рН \geq 9,5 титрування також неможливо:

1. Випадає $Mg(OH)_2$.
2. Перехід забарвлення індикатора від червоного до помаранчевого неконтрастний.
3. $\Delta_1 < \Delta_2$, отже, індикаторна помилка велика (розчин перетитрований).

Способи комплексометричного титрування

Як і в будь-якому титриметричному способі, в комплексометрії використовують різні способи титрування.

Пряме титрування – при достатньо високій швидкості утворення комплексоната металу, відсутності побічних реакцій, достатньо контрастному переході забарвлення індикатора.

Зворотнє титрування – у випадку невиконання однієї з названих умов. При цьому до розчину йону, що титрують, додають надлишок ЕДТА і відтитровують титрант, що не вступив у реакцію розчином іншого металу з точно відомим титром. Наприклад, для визначення Al^{3+} , що повільно реагує з ЕДТА, надлишок титранту відтитровують розчинами солей Zn^{2+} або Cu^{2+} .

Непряме титрування – для визначення аніонів, що вступають в реакцію з йонами металу, спроможними утворювати комплексонати. Наприклад, визначення SO_4^{2-} проводять відтитровуванням надлишку йонів Ba^{2+} , що додані для осаджування $BaSO_4$, розчином ЕДТА.