

Ա. Վ. ՎԱՐԴԱՊԵՏԻ ԷՍ. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ

**ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ
ԱՆԱԼԻԶԻ
ԾԱՎԱԼԱԶԱՓԱԿԱՆ
ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ**

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՍՏԱՄԱՐԱՆ
ՔԻՄԻԱՅԻ ՖԱԿՈՒԼՏԵՏ
ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅԻ ԱՄԲԻՈՆ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Է.Ս. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ

**ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ
ԾԱՎԱԼԱՉԱՓԱԿԱՆ
ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ**

ԵՐԵՎԱՆԻ ՀԱՍՏԱՄԱՐԱՆԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆ -2005

ՀՏԴ 543(07)
ԳՄԴ 24.4 ց7
Վ. 301

Վ. 301 Վարդանյան Ս.Վ., Ղահրամանյան Է.Ս.

Քանակական անալիզի ծավալաշափական եղանակներ.- Եր.: Եևանի համալս. հրատ. 2005, 104 էջ:

Զեռնարկն իր մեջ ներառում է անալիտիկ քիմիայի ամբիոնի ծրագրով նախատեսված լաբորատոր աշխատանքները, որոնք վերաբերվում են քանակական անալիզի ծավալաշափական եղանակներին: Յուրաքանչյուր քաժնից առաջ համառոտ քննարկված են աշխատանքների հետ առնչվող տեսական հարցերը: Յուրաքանչյուր քաժնից հետո քերված են հարցեր և խնդիրներ թեմայի յուրացումը ավելի հիմնավոր դարձնելու համար: Զեռնարկից կարող են օգտվել քիմիայի և կենսարանուրյան ֆակուլտետների ուսանողները, ինչպես նաև լաբորատորներն ու դասախոսները:

Վ 1707000000
704(02)05 2005

ԳՄԴ 24.4 ց7

ISBN 5-8084-0662-5

© Ս.Վ. Վարդանյան,
Է.Ս. Ղահրամանյան, 2005

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Անալիտիկ քիմիան բաղկացած է որակական և քանակական անալիզի բաժիններից: Որակական անալիզը պարզուն է այն հարցը, թե ինչ տարրերից (կամ իոններից) է բաղկացած անալիզվող նյութը, իսկ քանակական անալիզի օգնությամբ որոշում են այդ տարրերի (իոնների) քանակական պարունակությունը:

Անալիտիկ քիմիան և, մասնավորապես, քանակական անալիզը, չափազանց կարևոր նշանակություն ունի գիտության և արդյունարերության համար: Քանակական անալիզի օգնությամբ ուսումնասիրում են մընոլորտի, ջրի, երկրի կեղևի բաղադրությունը, հետևում են արդյունաբերական պրոցեսների ճիշտ ընթանալուն, կատարում են սինթեզված դեղանյութերի, պարարտանյութերի և այնի մաքրության որոշում:

Նախքան քանակական անալիզը սկսելը պետք է որակական անալիզի օգնությամբ պարզել անալիզվող նմուշի որակական բաղադրությունը, որից հետո լրացրել մեզ հետաքրքրող տարրի (իոնի) քանակական որոշման եղանակը:

ԶԱՆԱԿԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ

Զանակական անալիզը բաղկացած է երեք բաժիններից. 1) անալիզի քիմիական եղանակներ, 2) անալիզի ֆիզիկա-քիմիական եղանակներ, 3) անալիզի ֆիզիկական եղանակներ:

Անալիզի քիմիական եղանակները իրենց հերթին բաժանվում են երկու ենթաբաժնի. գրավիչափական և ծավալաչափական:

1Ա. Գրավիչափական (կշռային) անալիզի դեպքում որոշվող տարրը (իոնը) լրույթից նստեցնում են համապատասխան դժվարալուծ միացորդյան ձևով, նստվածքը ֆիլտրում, լվանում, չորացնում (կամ շիկացնում) և կշռում են: Ստացված նստվածքի զանգվածի և քիմիական քանածելի հիման վրա կատարում են հաշվարկ և որոշում անալիզվող նմուշում տվյալ իոնի պարունակությունը:

Ենթադրենք NaCl -ի մեջ Cl^- իոնի պարունակությունը որոշելու համար այն նստեցրել են Ag^+ իոններով և ստացել AgCl -ի նստվածք: $m_{\text{NaCl}} = 0,0536$ գ, $m_{\text{AgCl}} = 0,1290$ գ: Եթե նկատի ունենանք, որ 1 մոլ AgCl -ում պարունակվում են 1 մոլ Cl^- իոններ, ապա

$$143,3 \text{ գ } \text{AgCl} - 35,45 \text{ գ } \text{Cl}^-$$

$$0,1290 \text{ գ} - x$$

$$x = 0,1290 \text{ գ} \cdot 35,45 \text{ գ} / 143,3 \text{ գ} = 0,03192 \text{ գ}$$

Զանի որ անալիզի համար վերցված NaCl -ի զանգվածը 0,0536 գ է, ապա

0,0536 գ NaCl - 0,03192 գ Cl^-

100 գ - x

$$x = 0,03192 \text{ գ} \cdot 100 / 0,0536 \text{ գ} = 59,6\% \text{ Cl}$$

Որպեսզի գրավիչափական որոշումը կատարվի հաջող, անհրաժեշտ է՝
ա) Որոշվող իոնը պետք է նստի քանակապես: Դրա համար տրվում է

նստեցնող ռեակտիվի մոտավորապես 1,5-ապատիկ ավելցուկ, եթե բացառվում են այնպիսի ռեակցիաներ (կոմպլեքսագոյացում, քթու աղի առաջացում և այլն), որոնք կարող են առաջ բերել ռեակտիվի ավելցուկում նստվածքի լուծում:

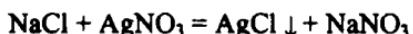
բ) Նստվածքի կշռվող ծևը պետք է լինի խիստ որոշակի բաղադրության՝ համապատասխանի քիմիական բանաձևին:

գ) Նստվածքը պետք է լինի քիմիապես մաքուր և հեշտ ֆիլտրվող:

12. Ծավալաչափական (ծավալային) անալիզը եկմնված է ռեակցիայի վրա ծախսված ռեագենտի հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթի ծավալի չափման վրա:

Վերը բերված քլորի պարունակության որոշումը կերակրի աղում կարելի է կատարել նաև այսպես կոչված տիտրման օգնությամբ, այսինքն չափելով Cl^- իոնների նստեցման համար անհրաժեշտ արծաթի նիտրատի հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթի ծավալը:

Ենթադրենք NaCl -ի նույն կշռվածքը ջրում լուծելուց հետո քլորիդի նստեցման վրա ծախսվել է AgNO_3 -ի 18,00 մլ լուծույթ, որի 1 մլ-ում պարունակվում է 0,0085 գ աղ: Նշանակում է, որ ամբողջ ռեակցիայի վրա ծախսվել է 18,00 մլ · 0,0085 գ/մլ = 0,1530 գ AgNO_3 : Ըստ ռեակցիայի



1 մլ Cl^- -ի նստեցման համար ծախսվում է 1 մլ AgNO_3 , ուրեմն կարելի է գրել

35,45 գ Cl^- - 169,9 գ AgNO_3 ,

x գ - 0,1530 գ

$$x = 35,45 \text{ գ} \cdot 0,1530 \text{ գ} / 169,9 \text{ գ} = 0,03192 \text{ գ}$$

Որից հետո, ինչպես վերևում, հաշվել Cl^- -ի տոկոսային պարունակությունը:

Ծավալաչափական եղանակի ամենամեծ առավելությունը անալիզի իրականացման մեծ արագությունն է, որը կարևոր չափանիշ է, եթե կատարվում է, ենթադրենք, արդյունաբերական պրոցեսի վերահսկում:

Անալիզի ֆիզիկա-քիմիական եղանակները դարձյալ հիմնված են քիմիական ռեակցիաների վրա, սակայն այս դեպքում չափվում է ռեակցիային

ուղեկցող որևէ ֆիզիկական գործոնի փոփոխությունը, օրինակ լուծույքի գույնի, էլեկտրահաղորդականության կամ պոտենցիալի փոփոխությունը և այլն:

Անալիզի այն եղանակները, որոնք հիմնված են որոշակի քիմիական ռեակցիաների հետևանքով անալիզվող համակարգի ֆիզիկական հատկության փոփոխության չափման վրա, կոչվում են ֆիզիկա-քիմիական եղանակներ: Սրանց մեջ են մտնում անալիզի օպտիկական եղանակները (էմիսիոն սպեկտրալ անալիզ, արարքցիան սպեկտրալ անալիզ, լումինեսցենտային կամ ֆլուորեսցենտային անալիզ, պղտորաչափական անալիզ, բռցի ֆոտոմետրիա և այլն), էլեկտրաքիմիական եղանակները (էլեկտրագործավիճական անալիզ, պրոտենցիաչափություն, ամպերաչափություն, վոլտ-ամպերաչափություն, կուլոնաչափություն և այլն), քրոմատոգրաֆիական անալիզ (իոնափոխանակային, նրաշերտ, գազային, գազ-հեղուկային, եեղուկային քրոմատոգրաֆիա և այլն): Անալիզի ֆիզիկա-քիմիական եղանակները աչքի են ընկնում բարձր զգայունությամբ, ճշտությամբ և արագությամբ:

Անալիզի ֆիզիկական եղանակները հիմնված են անալիզվող նյութի որևէ ֆիզիկական հատկության չափման վրա: Այս դեպքում որոշ եղանակներ բույլ են տալիս կատարել անալիզ առանց նմուշը քայլած լու և հեռավորության վրա (ունտգենֆլուորեսցենտային անալիզ, ռադիոակտիվացիոն անալիզ և այլն):

Զանակական անալիզի քվարկված եղանակներից մենք առավել հանգամանորեն կը նարկենք անալիզի ծավալաչափական եղանակները:

ԾԱՎԱԼԱՉԱՓԱԿԱՆ (ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ) ՄՆԱԼԻԶ

ԾԱՎԱԼԱՉԱՓԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ԷՌԻԹՅՈՒՆԸ

Ծավալաչափական անալիզ կոչվում է քանակական քիմիական անալիզի այն եղանակը, որը եիմնված է տվյալ քանակությամբ որոշվող նյութի հետ ոնակցելու համար պահանջվող ոնակտիվի հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթի ծավալի չափման վրա:

Եղանակի էռույնը կայանում է նրանում, որ որոշվող Ա նյութի լուծույթին աստիճանաբար ավելացնում են և ոնակտիվի հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթ այնքան, մինչև դրա քանակությունը դառնա որոշվող Ա նյութին համարժեք: Այս գործողությունը կոչվում է տիտրում: Այն կատարվում է արագ, մի քանի րոպեում, ի տարրերություն գրավիչափական անալիզի, որը տևում է ժամեր, օրեր: Այն պահը, որը համապատասխանում է ոնակցիայի ստեխիոմետրական հավասարմանը և որի տակ դադարեցվում է ոնակտիվի լուծույթի ավելացումը, կոչվում է համարժեքության կետ կամ տիտրման վերջնակետ: Վերջինս որոշվում է տիտրովող լուծույթի գույնի փոփոխությամբ կամ աշքով ընկալվող որևէ այլ ազդանշանով (նստվածքի գույնի փոփոխություն, նստվածքի կոագույացիա և այլն):

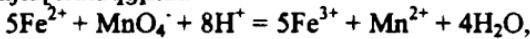
Ծավալաչափական անալիզը իր ճշտությամբ մի փոքր զիջում է գրավիչափական եղանակին, քանի որ անալիտիկական կշեռքով կշռումը հնարավոր է առավել մեծ ճշտությամբ իրականացնել բյուրետով ծավալի չափման հետ համեմատած: Սակայն ճիշտ, մանրակրկիտ աշխատանքի դեպքում այդ տարրերությունը կարելի է նվազագույնի հասցնել և հնարավորության դեպքում որոշումը կարելի է կատարել ավելի արագ ծավալաչափական եղանակով:

ԾԱՎԱԼԱՉԱՓԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶՈՒՄԿԻՐԱՊԵՐ ՌԵԱԼՅԱՆԵՐԻՆ ՆԵՐԿԱՅԱՑՎՈՂ ՊԱՀԱՆՁՆԵՐԸ

Ծավալաչափական անալիզի կարևոր առանձնահատկություններից մեկն այն է, որ տիտրման ժամանակ պետք է ավելացվի ոնազենտի ճիշտ այնքան քանակություն, որը համապատասխանում է ոնակցիայի հավասարմանը և քիմիապես համարժեք է որոշվող նյութի քանակությանը: Այս տեղից հետևում է, որ տիտրման ժամանակ անհրաժեշտ է հնարավորին չափ մեծ ճշտությամբ ֆիքսել համարժեքության կետը:

Որոշ դեպքերում դա հնարավոր է շնորհիվ նրա, որ գունավոր ոնակտիվը ոնակցիայի ընթացքում փոխում է գույնը: Օրինակ, FeSO_4 -ի ծծմբական

բրվով բրվեցրած լուծույթը KMnO_4 -ի լուծույթով տիտրելիս ընթանում է հետևյալ ռեակցիան՝



որի հետևանքով KMnO_4 -ի յուրաքանչյուր ավելացրած կարի ակնթարքորեն գունազրկվում է: Բայց հենց որ ամբողջ Fe^{2+} -ը օքսիդանում է Fe^{3+} -ի, KMnO_4 -ի լուծույթի մեջ կարի ավելցուկը լուծույթը ներկում է նորու քաց գույնով, որն էլ ցույց է տալիս, որ տիտրումը պետք է ավարտել: Սակայն այն ավարտվում է ոչ թե ճիշտ համարժեքության կետում, այլ ռեակտիվի մեջ կարի ավելցուկի առկայությամբ, այսինքն տիտրման վերջնակետը չի համընկնում համարժեքության կետի հետ: Մը հետևանքով առաջ է գալիս այսպիս կոչված տիտրման սխալ:

Թթվա-հիմնային տիտրումներ կատարելիս տիտրման ավարտը որոշելու համար լուծույթին ավելացնում են լակմուս, ֆենոլֆտալեին, մերիլ նարնջագույն կամ այլ նյութեր, որոնց գույները թթվային և հիմնային միջավայրերում տարբեր են: Նման նյութերը, որոնք տիտրման ընթացքում կրում են հեշտ ընկալվող փոփոխություն և թույլ են տալիս ֆիքսել համարժեքության կետը, կոչվում են ինդիկատորներ: Սակայն ոչ բոլոր դեպքերում է հնարավոր համարժեքության կետի ճիշտ որոշումը: Այստեղից հետևում է, որ անալիզի ծավալաշափական եղանակի կիրառման համար անհրաժեշտ պայման է ինչ-որ ձևով համարժեքության կետի ֆիքսման հնարավորությունը:

Անհրաժեշտ պայման է ռեակցիայի քանակական ընթացքը:

Ծավալաշափական անալիզում կարելի է օգտագործել միայն բավարար արագությամբ ընթացող ռեակցիաները:

Անհրաժեշտ է, որ ավելացված ռեակտիվը ծախսվի միայն որոշվող նյութի հետ փոխազդելու վրա: Այլ կերպ ասած, տիտրման ընթացքում չպետք է ընթաման կողմնակի ռեակցիաներ, որոնք կարող են ազդել որոշման ճշտության վրա: Ճիշտ նույն կերպ լուծույթից պետք է բացակայեն այն բոլոր նյութերը, որոնք կարող են խանգարել ռեակցիայի անհրաժեշտ ուղղությամբ ընթանալուն կամ էլ համարժեքության կետի ֆիքսմանը:

ԾԱՎԱԼԱՇԱՓԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ԵՂԱՄԱԿՆԵՐԻ ԴԱՏԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

Ծավալաշափական անալիզում կիրառվում են տարբեր տիպի ռեակցիաներ: Եթե հիմք ընդունենք տիտրման ժամանակ ընթացող ռեակցիայի բնույթը, ապա ծավալաշափական որոշումները կարելի են առանձին հիմնական եղանակների: Թթվա-հիմնային տիտրումներ (չեզոքացման եղանակ), մատեցման և կոնպլեքսագորյացման եղանակներ, օքսիդացման-վերականգնան (վերօքս) եղանակներ:

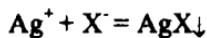
Թթվա-հիմնային տիտրումների բաժնում ընդգրկված են թթու-հիմք փո-

Խազդեցության վրա հիմնված բոլոր որոշումները.



Թքուները որոշում են հիմքի լուծույթով տիտրելով (հիմքաչափություն կամ ալկալինետրիա), հիմքերը որոշում են թրվի լուծույթով տիտրելով (թքաչափություն կամ ացիդինետրիա): Այս եղանակով կարելի է որոշել թույլ թքուների և թույլ հիմքերի աղերք, ինչպես նաև դրանց հետ փոխազդող նյութերը: Եթե անալիզվում են օրգանական թքուներ և հիմքեր, հաճախ ջրային լուծույթների փոխարեն օգտագործում են ոչ ջրային լուծիչներ:

Նստեցման և կոմպլեքսագոյացման եղանակների մեջ մտնում են այն ծավալաչափական որոշումները, որոնք հիմնված են որոշվող իոնը քիչ լուծելի (դժվարալուծ) միացության ձևով նստեցնելու կամ քիչ դիսուլվող կոմպլեքսի մեջ կապելու վրա: Սրանցից առավել կարևոր է արծաթաչափությունը (արգենտոմետրիա), որը կիրառվում է արծաթի կամ հալոգենիդ իոնների և արծաթի հետ նստվածք առաջացնող այլ իոնների որոշման համար: Որոշումները հիմնված են հետևյալ ընդհանուր ռեակցիայի վրա.



որտեղ X^- -ը կարող է լինել Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- և այլ իոններ:

Կոմպլեքսագոյացման եղանակներից առավել կարևոր և լայն կիրառում գտած տիտրաչափական եղանակը կոմպլեքսոնաչափությունն է, որը հիմնված է օրգանական կոմպլեքսագոյացնող էթիլենդիամինտետրաքացախարբվի հետ տարբեր մետաղների իոնների փոխազդեցության վրա: Այս ռեագենտը մի ամբողջ շարք մետաղների իոնների հետ առաջացնում է ջրում լուծելի քավականին կայուն կոմպլեքսներ:

Օքսիդա-վերականգնման եղանակները (վեր-օքսաչափություն) հիմնված են օքսիդացման-վերականգնման ռեակցիաների վրա: Կախված նրանից, թե ինչ լուծույթով է կատարվում տիտրումը, համապատասխան ձևով էլ կոչվում է եղանակը.

պերմանգանատաշափություն, որտեղ կիրառվում են կալիումի պերմանգանատով օքսիդացման ռեակցիաները,

յոդաչափություն, որտեղ կիրառվում են J_2 -ով օքսիդացման և J^- իոններով վերականգնման ռեակցիաները,

երկրորդատաշափություն, որտեղ կիրառվում են կալիումի երկրորդատով օքսիդացման ռեակցիաները,

բրոմատաշափություն, որտեղ կիրառվում են կալիումի բրոմատով օքսիդացման և այլ ռեակցիաներ:

Ըստ տիտրման կատարման ձևի տարբերում են տիտրաչափական անալիզի հետևյալ եղանակները:

Ուղղակի տիտրման եղանակ: Այս դեպքում որոշվող իոնը տիտրում են ռեագենտով (կամ հակառակը):

Տեղակալման եղանակ: Այս եղանակից օգտվում են այն դեպքում, եթե այս կամ այն պատճառով ուղղակի տիտրում իրականացնել հնարակոր չէ (դժվար է որոշել համարժեքության կետը կամ որոշվող միացությունը անկա-

յուն է և այլն): Օրինակ Cr^{2+} -ի ուղղակի որոշումը հնարավոր չէ, քանի որ այն հեշտությամբ օքսիդանում է օղի քրվածնով: Դրա համար էլ որոշումը կատարում են հետևյալ ձևով. Cr^{2+} -ի լուծույթի որոշակի ծավալին ավելացնում են Fe^{3+} -ի հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթ (ավելցուկով), ընթանում է

$$\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$$

ուսակցիան, որի արդյունքում առաջանում է Cr^{2+} -ին համարժեք քանակությամբ Fe^{2+} , որը տիտրում են KMnO_4 -ով և այդ ձևով որոշում Cr^{2+} -ի պարունակությունը:

Հետ (ետ) տիտրման եղանակ (տիտրում ըստ ավելցուկի կամ մնացորդի): Այս եղանակը կիրառվում է, եթե չկա հարմար ինդիկատոր կամ ուսակցիան ընթանում է ոչ այնքան արագ: Օրինակ CaCO_3 -ի որոշման համար կշռվածքը մշակում են աղաթքվի տիտրած լուծույթի ավելցուկով՝



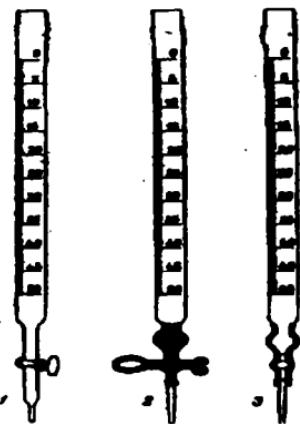
Ուսակցիայի ավարտից հետո մնացած HCl -ը տիտրում են իհմքի լուծույթով և որոշում քրվի այն քանակությունը, որն ավելցուկ էր: Ինմանալով վերցված HCl -ի քանակությունը, տարբերությամբ որոշում են ուսակցիայի վրա ծախսվածը և հաշվում անալիզվող նմուշում CaCO_3 -ի պարունակությունը:

ՄՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԾԱՎԱԼ ՆԵՐԻ ՉԱՓՄԱՆ ՀԱՍՏԱՐ ԿԻՐԱՌՈՎՈՂ ՄՆՈԹՆԵՐ (ԱՊԱԿԵՂԵՆ)

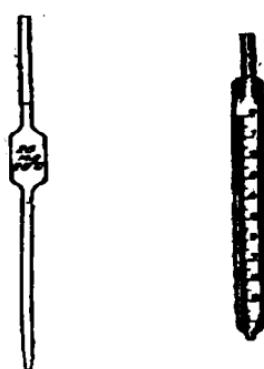
Քանակական անալիզում լուծույթի ծավալի ճիշտ չափման համար օգտվում են բյուրետներից, պիպետներից և չափման կոլբաներից:

Բյուրետներ: Բյուրետներն օգտագործվում են տիտրման համար (նկ. 1): Սրանք աստիճանավորված (մլ և մլ-ի տասնորդական մաս) գլանաձև ապակե խողովակներ են, ներքելի մասը նեղացած է, որին ուստինե խողովակի օգնությամբ միացվում է ձգված ծայրով ապակե բարակ խողովակ: Ուստինե խողովակի ազատ մասին հազգվում է նետաղական սեղմիչ, որին երկու մատով սեղմելով կարելի է բյուրետից հոսեցնել ենդուկը (նկ. 1, 2): Հա-ճախ սեղմիչի փոխարեն ուստինե խողովակի մեջ տեղադրում են ապակե փոքրիկ գնդիկ, որի կողքից մատներով սեղմելիս, գնդիկի և ուստինի արանքում առաջանում է նեղ անցք, որի միջով բյուրետից հոսում է հեղուկը (նկ. 1, 3): Եթե բյուրետի մեջ լցվելու է նյութ, որը կարաղ է քայլայել ուստինը, ապա օգտվում են բյուրետներից, որոնք ունեն ապակե ծորակ (նկ. 1, 1):

Բյուրետի աստիճանավորումը կատարվում է վերևից ներքև. գրոյական կետը գտնվում է բյուրետի վերևի մասում:



Նկ. 1 Բյուրետներ



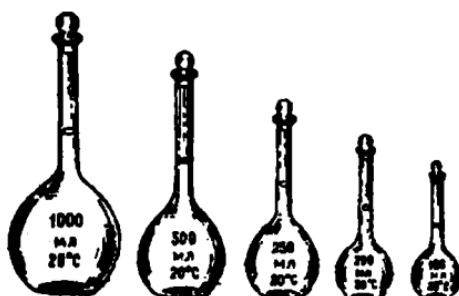
Նկ. 2 Պիպետ



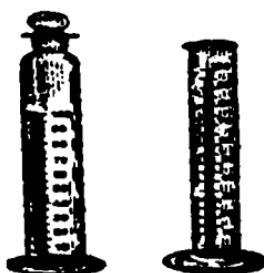
Նկ. 3 Չափող Պիպետ

Պիպետներ: Պիպետները ծառայում են հետազոտված լուծույթի (կամ ուսակտիվի լուծույթի) որոշակի ծավալի ճիշտ չափման համար: Արանք երկար, նեղ, կենտրոնական մասում լայնացած խողովակներ են (նկ. 2): Վերին ներ մասի վրա արված է օղակաձև նշան, մինչև որը պետք է լցնել հեղուկը: Պիպետները լինում են 100, 50, 25, 20, 10, 5 և 1 մլ -ոց:

Բացի առվորական պիպետներից հաճախ օգտագործում են այսպես կոչված չափող պիպետներ (նկ. 3): Արանք նման են բյուրետներին և ունեն նույն ձևի աստիճանավորում:



Նկ. 4. Չափման կոլբաներ



Նկ. 5. Չափման գլաններ

Չափման կոլբաներ: Չափման կոլբաներից օգտվում են տիտրած լուծույթներ պատրաստելու, ինչպես նաև հետազոտված լուծույթները մինչև որոշակի ծավալ նորացնելու համար: Արանք հարթահատակ, երկար, նեղ վզիկով անոբներ են (նկ. 4): Վզիկի վրա կա կլոր օղակ (նշան), մինչև որը

պետք է նորացնել լուծույթը և համապատասխանեցնել կորայի վրա նշված ծավալին: Բացի նշված հարմարանքներից, լուծույթի ծավալի չափման համար կիրառում են նաև չափման գլաններ (նկ. 5), որոնք պիտօնի չեն ճիշտ ծավալ չափելու համար և օգտագործվում են օժանդակ ուղարկությունների լուծույթներ վերցնելիս:

Յուրաքանչյուր չափիչ անոր աստիճանավորվում է խիստ որոշակի ջերաստիճանում, սովորաբար 20°C -ում, որն էլ նշվում է համապատասխան անորի վրա: Դրա համար էլ ճշգրիտ աշխատանքի դեպքում անհրաժեշտ է լուծույթի ջերմաստիճանը հասցնել 20°C -ի: Սակայն սովորական անալիտիկական աշխատանքների համար մի քանի աստիճանի տարրերությունը նշանակություն չունի:

ՏԻՏՐԱԾ (ՄԱՍՆԴԱՐՏ) ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒՄ

Տիտրաչափական անալիզում հիմնական լուծույթը ելային ուղարկության է, որի օգնությամբ, տիտրման գործողություն կատարելով, որոշվում է անալիզվող նորոշում որևէ քաղաքիչի պարունակությունը: Այդ լուծույթը կոչվում է տիտրած կամ ստանդարտ: Գոյություն ունի տիտրած լուծույթի պատրաստման երկու եղանակ:

1. Անալիտիկ կշռվի վրա վերցնում են համապատասխան նյութի ճիշտ կշռվածք, լցնում են չափման կոյրայի մեջ և ջրով լուծույթի ծավալը հասցնում մինչև նիշը: Խմանալով լուծված նյութի զանգվածը (q) և ստացված լուծույթի ծավալը (V), կարելի է հաշվել լուծույթի տիտրը.

$$T = q / V$$

Այս կերպ պատրաստած տիտրած լուծույթը կոչվում է պատրաստված տիտրով կամ ստանդարտ լուծույթ: Տիտրաչափական անալիզում այս լուծույթները օգտագործում են տարրեր նյութերի քանակական որոշման և այլ լուծույթների տիտրի հաստատման համար:

Հարկ է նշել, որ նշված ձևով տիտրած լուծույթ կարելի է պատրաստել միայն այն նյութերից, որոնք քավարարում են որոշակի պահանջների: Դրանք են.

ա) նյութերը պետք է լինեն քիմիապես մաքոր՝ խառնուկները չպետք է գերազանցեն $0,05\text{ - }0,1\%$;

բ) նյութի քաղադրությունը պետք է խստորեն համապատասխանի քիմիական քանածկին;

գ) նյութը պետք է կայուն լինի ժամանակի մեջ ինչպես պինդ վիճակում, այնպես էլ լուծույթում, եթե ոչ, կարող է խախտվել քանածկի և քաղադրության համապատասխանությունը;

դ) այս պահանջը ոչ քե պարուազիր, այլ ցանկալի է: Լավ կլինի, որ նյութը ունենա մեծ համարձեր, ինչը կմեծացնի կշռվող նյութի զանգվածը և դրանով կփոքրացնի կշռման սխալը:

Այս պահանջներին բավարարող նյութը կոչվում է ելանյութ կամ ստանդարտ, քանի որ դրանից օգտվելով հաստատում են այլ նյութերի լուծույթների տիտրը:

2. Եթե նյութը չի բավարարում վերը նշված պահանջներին, ապա սկզբում պատրաստում են դրա մոտավոր կոնցենտրացիայի լուծույթ, զուգահեռ պատրաստում են համապատասխան ելանյութի տիտրած լուծույթ, որով և հաստատում են պատրաստված լուծույթի ճիշտ կոնցենտրացիան:

Տիտրած լուծույթները, որոնց ճիշտ կոնցենտրացիան գտնում են տիտրմամբ կամ կշռային անալիգով, կոչվում են ստանդարտացված, կամ հաստատված տիտրով լուծույթներ: Հաճախ դրանց անվանում են «աշխատանքային» լուծույթներ:

3. Տիտրած լուծույթներ շատ հաճախ պատրաստում են օգտվելով «ֆիքսանալիներից»: Վերջիններս պատրաստվում են քիմիական գործարաններում կամ հաստուկ լաբորատորիաներում ենտուկալ ձևով: Եթե նյութը պինը է, վերցնում են դրա քիմիապես մաքուր միացության ճիշտ կշռվածքը, եթե ենդուկ է, ճիշտ շափակած ծավալը, տեղափորում են ապակե ամպուլաների մեջ և գորում: Ֆիքսանալի վրա նշվում է նյութը և համարժեքների մոլեկիլ քիվը: Սովորաբար ամպուլաները պարունակում են 0,1 մլ համարժեք նյութ, այսինքն այնքան, որքան պահանջվում է 1 լ 0,1Ն լուծույթ պատրաստելու համար:

ԹԹՎԱ-ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՏԻՏՐՈՒՄ ԵՂԱՄԱԿ

Թթվա-հիմնային տիտրումը թթվային կամ հիմնային հատկություններ ունեցող նյութերի որոշման արագ և ճիշտ եղանակ է: Այս եղանակով որոշում են անօրգանական և բազմաթիվ օրգանական թթուներ և եինքեր, ընդ որում օրգանական միացությունների մեծ մասի որոշումը կատարվում է ոչ ջրային միջավայրում:

Թթուների որոշման համար օգտագործում են ուժեղ եինքեր, օրինակ նատրիումի եիդրօքսիլ, իսկ հիմքերի որոշման համար՝ թթուներ, օրինակ աղարբու: Ինչպես նատրիումի եիդրօքսիլի, այնպես էլ աղարբի ճիշտ կոնցենտրացիայի լուծույթներ միանգամից հնարավոր չէ պատրաստել: Այդ պատճառով պատրաստում են պահանջվող լուծույթը մոտավոր կոնցենտրացիայով, որից հետո համապատասխան ստանդարտների ճիշտ կոնցենտրացիայի լուծույթներով հաստատում դրանց տիտրը: Տիտրման վերջնակետը ֆիքսելու համար ավելացնում են թթվա-հիմնային ինդիկատոր, որի գույնի փոփոխությամբ որոշում են ուսակցիայի ավարտը:

Սովորաբար թթվա-հիմնային տիտրումների ժամանակ համարժեքության կետի թ-ը հավասար չէ 7-ի (չեզոք միջավայր), այլ գտնվում է թթվային կամ հիմնային մարզում: Վերջինս կախված է փոխազդող նյութերի քնույ-

թից և կոնցենտրացիայից: Այստեղից առաջ է գալիս յուրաքանչյուր տիտրման համար ինդիկատորի ճիշտ ընտրության անհրաժեշտությունը՝ այն պետք է իր գույնը փոխի համարժեքության կետում:

ԹԹՎԱՀԻՄՆԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ԻՆԴԻԿԱՏՈՐՆԵՐ

Հայտնի է, որ չեզոքացման ռեակցիաները սովորաբար չեն ուղեկցվում այքով նկատելի որևէ փոփոխությամբ, օրինակ լուծույթի գույնի փոփոխությամբ: Տիտրման համարժեքության կետը որոշելու համար անհրաժեշտ է լուծույթին ավելացնել որևէ հարմար ինդիկատոր:

Թթվահիմնային ինդիկատորները կիրառվել են վաղուց, սակայն մինչև XIX դարի վերջերը դրանց օգտագործումը հիմնված էր զուտ փորձի վրա, առանց ինդիկատորների գույնի փոփոխության հիմքում ընկած ֆիզիկա-քիմիական պրոցեսների էությունը բացատրելու:

Տեսությունը, որը բռույթ տվեց բացատրելու թթվահիմնային ինդիկատորների գործողության մեխանիզմը, Արենիոսի էլեկտրոլիտիկ դիսոցման տեսության վրա հիմնված և Օստվալդի կողմից առաջարկված ինդիկատորների իրնական տեսությունն է (1894 թ.):

Ըստ այդ տեսության թթվահիմնային տիտրման եղանակի ինդիկատորները օրգանական բռույթ բրուներ կամ հիմքեր են, որոնց չիսոցված մոլեկուլները և իրները ունեն տարրեր գույն:

Ենթադրենք ունենք թթվային ինդիկատոր՝ $HInd$: Լիմելով բռույթ թթու, այն պետք է դիսոցվի, իսկ դիսոցման հավասարակշռությունը պետք է բնորոշվի իրնացման հաստատունով.

$$HInd \Leftrightarrow H^+ + IndK_{pp} = [H^+] \cdot [Ind] / [HInd]$$

$HInd$ -ի և Ind -ի գույները տարրեր են: Սովորաբար մարդու աշքը ընդունակ է ընկալելու գույնի փոփոխությունը միայն այն դեպքում, եթե երկգույն ինդիկատորի մի ծեփի գույնի հնտենսիվությունը գերազանցում է մյուսինը առնկազն 10 անգամ:

Այդ արժեքները տեղադրելով իրնացման հաստատունի բանաձևի մեջ, կարող ենք հաշվել pH -ի այն արժեքները, որոնց տիրույթում կնկատվի ինդիկատորի գույնի փոփոխությունը:

$$K_{pp} = [H^+] \cdot 0,1; [H^+] = K_{pp} \cdot 10$$

$$- \lg [H^+] = - \lg K_{pp} - \lg 10,$$

$$pH = pK_{pp} - 1;$$

$$K_{\text{pp}} = [\text{H}^+] \cdot 10; [\text{H}^+] = K_{\text{pp}} / 10; \text{pH} = \text{p}K_{\text{pp}} + 1$$

Ստացվեց, որ ինդիկատորի գույնի անցման տիրույթը ընդգրկում է pH-ի 2 միավոր.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}} \pm 1$$

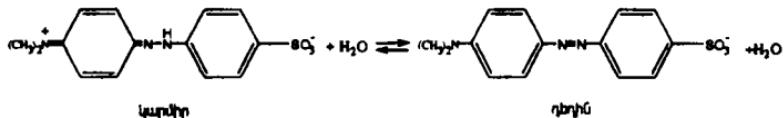
Եթե նկատի ունենանք, որ յուրաքանչյուր ինդիկատորը քրու (հիմք) ունի բԿ-ի որոշակի արժեք, ապա տարրեր ինդիկատորների համար տարրեր կլի- նի գույնի անցնան (վոփոխման) բΗ-ի տիրույթը: Այդ արժեքները մի քանի առավել հաճախ կիրառվող ինդիկատորների համար բերվում են աղյուսակ 1-ում:

Աղյուսակ 1

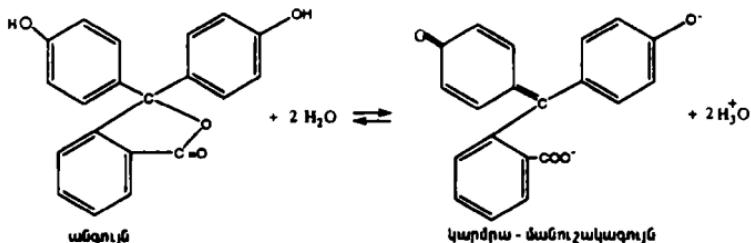
Սի քանի կարևոր բթվա-հիմնային ինդիկատորների անցման տիրույթը

Անվանումը	pH-ի անցման տիրույթը	գույնի փոփոխությունը	
		բրկային ձև	հիմքային ձև
Տրոպեոլին 00	1,4 - 3,2	կարմիր	դեղին
Մեթիլ նարնջագույն	3,0 - 4,4	կարմիր	դեղին
Մեթիլ կարմիր	4,4 - 6,2	կարմիր	դեղին
Բրոմինոլ կապույտ	6,0 - 7,6	դեղին	կապույտ
Ֆենոլ կարմիր	6,8 - 8,0	դեղին	կարմիր
Չեզոք կարմիր	6,8 - 8,0	կարմիր	նարնջա-դեղին
Ֆենոլֆուալեին	8,2 - 10,0	անգույն	կարմիր

Եթե քրվա-հիմնային խնդիկատորի և քրվային (HInd), և հիմնային (Ind²), ձևերը գունավոր են, կոչվում է երկգույն, եթե գունավոր է միայն մեկ ձևը՝ միագոյն խնդիկատոր: Երկգույն խնդիկատորի օրինակ է մերի նարնջագույնը.



Միագույն ինդիկատորների խմբին է պատկանում ֆենոլֆտալեհինը.



Ինդիկատորի գույնի միջանկյալ երանգներից առավել կարևոր է այն, որի տակ ավարտում են տիտրումը: Օրինակ, եթե $0,1 \text{ N NaOH}$ -ի լուծույթը ($\rho H=13$) տիտրում են աղաբբվով, որպես ինդիկատոր օգտագործելով մեթի նարնջագույնը, ապա չնայած նրան, որ թթվի ավելացմանը գույզընթաց ρH -ի արժեքը աստիճանաբար իջնում է, ինդիկատորի գույնը կննա դեղին մինչև $\rho H 4,4$: Այդ պահից ինդիկատորի գույնը ակտում է փոխվել և փոփոխությունը դառնում է հստակ երևացող միայն $\rho H 4$ -ի տակ, եթե լուծույթի գույնը դառնում է վարդանարնջագույն: Տիտրումը շարունակում են մինչև այդ գույնի հայտնվելը, որից հետո դադարեցնում են HCl -ի ավելացումը:

ρH -ի այն արժեքը, որի տակ շեշտակի փոխվում է ինդիկատորի գույնը և ավարտվում է տիտրումը տվյալ ինդիկատորի ներկայությամբ, կոչվում է այդ ինդիկատորի տիտրման ցուցիչ և նշանակվում է pT -ով:

Առավել կիրառվող չորս թթվա-հիմնային ինդիկատորների համար pT -ի արժեքներն են.

Մերիլ նարնջագույն՝ 4,0; Մերիլ կարմիր՝ 5,5; Լակոնուս՝ 7,0; Ֆենոլֆտալեին՝ 9,0:

Եթե ինդիկատորի pT -ն հայտնի չէ, ապա այն կարելի է ընդունել հավասար գույնի անցնան տիրույթի միջին արժեքին:

Ինդիկատորի ցուցմունքների վրա կարող են ազդել ջերմաստիճանի փոփոխությունը, լուծույթում օրգանական լուծիչների (սպիրտ, ացետոն և այլն), սպիտակուցային նյութերի և կոլորիդների առկայությունը, ինչը պետք է նկատի ունենալ աշխատանքի ընթացքում:

Տիտրումներ կատարելիս կարիք չկա շատ ինդիկատոր օգտագործել: Սովորաբար տիտրվող լուծույթի 25 մլ-ի համար բավարար է ավելացնել 1-2 կարի ինդիկատոր:

Տիտրման ավարտը ճիշտ որսալու համար հարմար է օգտվել այսպես կոչված վկայից: Վերջինս պատրաստում են տիտրման կոլրայի մեջ վերցնելով մոտավորապես այնքան թորած ջուր, որքան ենթադրվում է լուծույթի ծավալը տիտրման վերջում, ավելացնում են այնքան կարի ինդիկատոր, որքան ավելացվում է տիտրվող լուծույթին և բյուրետից կարեցնում են 1-2 կարի ունակտիվի լուծույթ: Հայտնվում է որոշակի գունավորում: Հետազոտվող լուծույթի տիտրումը կատարում են մինչև այդ գույնի հայտնվելը:

Վկայի օգտագործումը կնպաստի նաև տիտրման ճշտությունը մեծացնելուն՝ ծախսված ծավալից հանում են ունակտիվի այն ավելցուկը, որը ծախսվում է տվյալ գույնը ստանալու վրա:

ՉԵԶՈՂԱՅՍԱՆՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ՏԻՏՐՄԱՆ ԿՈՐԵՐ

Տիտրման գործողություն կատարելիս անալիզվող լուծույթին ունակտիվի լուծույթ ավելացնելիս չեզոքացմանը համապատասխան փոխվում է լուծույթի ρH -ը: Եթե արսցիների առանցքի վրա տեղադրվի ավելացված

ունակտիվի ծավալը կամ տիտրման տարրեր պահերին լուծույթում մնացած հիմքի կամ թթվի տոկոսը, իսկ օրդինատների առանցքին՝ դրանց համապատասխանող pH-ի արժեքը, կստացվի կետերի շարք, որոնց միացունը պատերացուն կտա չեզոքացման ընթացքում pH-ի կրած փոփոխության մասին:

Որպեսզի փոքրացվի կետերի թվաքանակը, տիտրման կորի վրա կարելի է տալ ավելի բնորոշ հատվածները՝ թթվի կամ հիմքի 10% մնացորդ և 10% ավելցուկ պարունակող վիճակները, որոնք մոտ են համարժեքության կետին:

Տիտրման տարրեր պահերին համապատասխանող pH-ի արժեքները կամ կարելի է հաշվարկել, նկատի ունենալով լուծույթում ներկա նյութերը, կամ էլ չափել pH-մետր կոչվող գործիքի օգնությամբ: Տիտրման կորերը հնարավորություն են տալիս հետևել տիտրման տարրեր պահերին լուծույթի pH-ի կրած փոփոխությանը, ուստինասիրեն վոխազդրող նյութերի կոնցենտրացիաների և ջերմաստիճանի ազդեցությունը չեզոքացման պրոցեսի վրա և կատարել ինչիկատորի ճիշտ ընտրություն: Տիտրման կորերի քննարկման ժամանակ դիտարկվում է հիմնականում չորս դեպք,

- 1) Ուժեղ թթվի տիտրումը ուժեղ հիմքով կամ հակառակը,
- 2) Թույլ թթվի տիտրումը ուժեղ հիմքով կամ հակառակը,
- 3) Թույլ հիմքի տիտրումը ուժեղ թթվով, կամ հակառակը
- 4) Թույլ թթվի տիտրումը թույլ հիմքով կամ հակառակը:

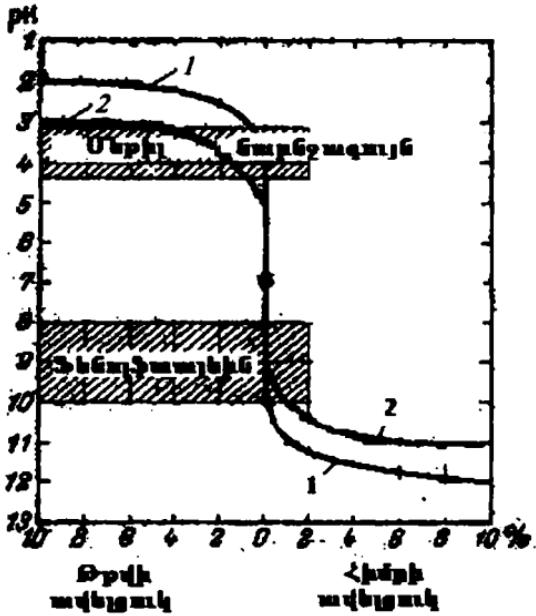
ՈՒԺԵՂ ԹԹՎԻ ՏԻՏՐՈՒՄԸ ՈՒԺԵՂ ՀԻՄՔԸ (ԿԱՍՀԱԿԱՌԱԿԸ)

Դուրս բերենք 100 մլ 0,1 Ն HCl-ի լուծույթի տիտրման կորը, երբ այն տիտրվում է 0,1 Ն NaOH-ի լուծույթով: Հաշվարկմերը պարզեցնելու համար տիտրման ընթացքում լուծույթի ծավալի փոփոխությունը կարելի է անտեսել: Նախքան տիտրելը լուծույթի pH= 1, քանի որ ուժեղ թթվի համար ջրածնի իոնի կոնցենտրացիան կարելի է ընդունել թթվի կոնցենտրացիային հավասար: 0,1 Ն NaOH-ի 90 մլ լուծույթ ավելացնելուց հետո թթվի 90%-ը չեզոքացվում է, թթվի մնացած քանակը սկզբնականից 10 անգամ պակասում է, նշանակում է ջրածնի իոնի կոնցենտրացիան դառնում է 0,01 մոլ/լ, իսկ pH = 2: Երբ տիտրվող լուծույթին ավելացվում է 99 մլ NaOH, ազատ թթվի կոնցենտրացիան դարձյալ 10 անգամ փոքրանում է, իսկ pH = 3:

NaOH-ի լուծույթի 99,9 մլ ավելացնելիս pH-ը դառնում է հավասար 4-ի: Երբ 100 մլ վերցրած թթվի լուծույթին ավելացվում է 100 մլ նույն կոնցենտրացիայի NaOH-ի լուծույթ, հասնում է համարժեքության կետը, երբ լուծույթում առկա է միայն NaCl, որը չի հիդրոլիզվում: Լուծույթի pH-ը հավասարվում է 7-ի: Տիտրման կորի վերջնական պատկերը ունենալու համար շարունակում են տիտրումը, տալով հիմքի 0,1 մլ ավելցուկ՝ 100,1 մլ 0,1 Ն NaOH: Լուծույթում OH⁻-իոնի կոնցենտրացիան դառնում է 10^{-4} մոլ/լ, pOH = 4, իսկ

$pH = 10$ ($pH + pOH = 14$): Նույն ձևով 1 մլ հիմքի ավելցուկի դեպքում $pOH = 3$, իսկ $pH = 11$ և այլն:

Եթե ստացված տվյալներն արտահայտվեն կորի տեսքով, կստացվի նկ. 6-ը:



Նկ. 6. HCl -ի լուծույթի տիտրումը $NaOH$ -ի լուծույթով

1) 0,1 Ն լուծույթներ

2) 0,01 Ն լուծույթներ

Նայելով տիտրման կորին (1), տեսնում ենք, որ համարժեքության կետը համընկնում է չեզոքության կետի հետ ($pH = 7$): Բացի դրանից, տիտրման վերջնակետի մոտ տեղի է ունենում pH -ի կտրուկ թոփք 6 միավորով՝ 4-ից մինչև 10: Եթե նոյն տիտրատմք կատարվեր վերցնելով 0,01 Ն HCl և 0,01 Ն $NaOH$, ապա տիտրման կորի տեսքը կիներ նոյնը այն տարրեկությամբ, որ pH -ի թոփքի մարգը կփոքրանար երկու միավորով՝ ընդգրկելով 5-ից մինչև 9-ը տիրույթը (2):

Նշանակում է, որ pH -ի թոփքի տիրույթը կախված է թթվի և հիմքի կոնցենտրացիաներից: Տիտրման կորի կառուցումը օգնում է ինդիկատորի ճիշտ ընտրությամբ:

Ինդիկատորի ընտրությունը ըստ տիտրման կորի կատարվում է այն սկզբունքով, որ յուրաքանչյուր տիտրման համար կարելի է կիրառել միայն այն ինդիկատորները, որոնց գույնի անցման տիրույթը (տիտրման ցուցիչը) ընկած է տիտրման կորի վրա դիտվող pH -ի թոփքի տիրույթում:

Պարզվում է, որ առաջին տիտրումը իրականացնելիս (նկ. 6,1) որպես խնդիր կարելի է օգտագործել ոչ միայն լակմուսը, որի $pT = 7$, այլև մերի նարնջագույնը ($pT = 4$) և ֆենոլֆտալինը ($pT = 9$): Եթերորդ տիտրման ժամանակ (նկ. 6, 2) չի կարելի օգտագործել մերի նարնջագույն, իսկ մյուսները կարելի են:

Անհրաժեշտ է նշել, որ pH -ի բոլիչքի տիրույթը կախված է նաև ջերմասահմանից, քանի որ ջերմասահմանի փոխության ժամանակ փոխվում է ջրի հոնացման աստիճանը: Ջերմասահմանը բարձրացնելիս բոլիչքի տիրույթը փոքրանում է:

ԹՈՒՅԼ ԹԹՎԻ ՏԻՏՐՈՒՄԸ ՈՒԺԵՂ ՀԻՄՔՎ (ԿԱՍՀԱԿԱՌԱԿԸ)

Այս տիտրումների ժամանակ լուծույթի pH -ը հաշվելիս չենք կարող H^+ իոնի կոնցենտրացիան ընդունել լուծույթում թթվի ընդհանուր կոնցենտրացիային հավասար, քանի որ թթվի հիմնական նասը գտնվում է շղթացված մոլեկուլների տեսքով և միայն շնչին նասն է դիտցվում, առաջացնելով H^+ իոններ:

Դրա համար էլ այստեղ pH -ի սկզբնական հաշվարկը պետք է կատարել բույլ թթվի հոնացման հաստատունի հիման վրա՝

$$pH = 1/2 pK_{pp} - 1/2 \lg C_{pp} \text{ բանաձևով:}$$

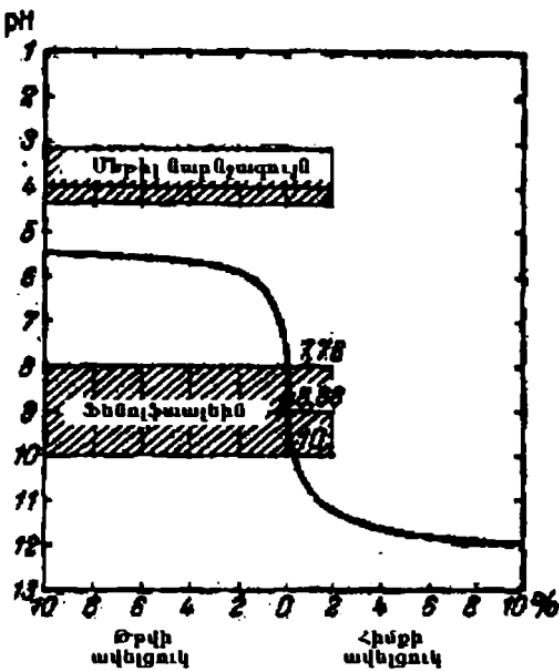
Եթե անալիզվող լուծույթին ավելացվում է ուժեղ հիմք՝ սկսվում է տիտրման գործողությունը, թթվի հետ փոխազդեցության ռեակցիայի արդյունքում առաջանում է աղ, որը դեռևս չտիտրված թթվի հետ առաջացնում է թթվային բուժերային խառնություն, իսկ լուծույթի pH -ը մինչև համարժեցության կետին հասնելը որոշվում է:

$$pH = pK_{pp} - \lg C_{pp}/C_{w\eta} \text{ բանաձևով:}$$

Համարժեցության կետում լուծույթը պարունակում է միայն աղ, որն առաջացել է բույլ թթվի և ուժեղ հիմքի փոխազդեցությունից: Հայտնի է, որ նման աղերը ջրում ենթարկվում են հիդրոլիզի, իսկ լուծույթի pH -ը հաշվում են հետևյալ բանաձևով.

$$pH = 7 + 1/2 pK_{pp} + 1/2 \lg C_{w\eta}$$

Համարժեցության կետից հետո լուծույթի pH -ը կպայմանավորվի տված հիմքի ավելցուկով, նշանակում է հաշվարկները կարկեն ինչպես նախորդ տիտրման դեպքում: Եթե որպես բույլ թթու վերցված է CH_3COOH -ը, իսկ տիտրումը կատարվում է $NaOH$ -ով, ապա տիտրման կորը կունենա հետևյալ տեսքը (նկ. 7):



Նկ. 7. CH_3COOH -ի 0,1 Ն լուծույթի տիտրումը $NaOH$ -ի 0,1 Ն լուծույթով

Ինչպես երևում է տիտրման կորից, pH -ի բոլիչքի տիրույթը ընկած է $pH = 7,76$ -ից մինչև $pH = 10$, չեղոքության կետը դուրս է այս տիրույթից և որպես ինդիկատոր կարելի է օգտագործել միայն ֆենոլֆտալինով, որի $pT = 9$:

Այստեղից արվում է մի կարևոր հետևություն. որքան քոյլ է տիտրվող քրուն, այնքան փոքրանում է տիտրման կորի վրա pH -ի բոլիչքի մարզը:

Եթե քրուն լինի շափազանց քոյլ ($K = 10^{-4}$), ապա տիտրման կորի վրա pH -ի բոլիչքի մարզը ընդհանրապես չի դիտվի:

ԹՈՒՅՑ ՀԻՄՔԵՐԻ ՏԻՏՐՈՒՄԸ ՈՒԺԵՂ ԹԹՎՈՎ (ԿԱՍՀԱԿԱՌԱԿՎԸ)

Նման տիտրումների համար տիտրման կոր կառուցելիս պետք է նկատի ունենալ, որ գործ ունենք քոյլ հիմքի հետ, որը տիտրվում է ուժեղ թթվով: Սկզբնական կետում լուծույթում ներկա է քոյլ հիմքը, որի համար pOH -ը և pH -ը հաշվարկվում են հետևյալ բանաձևերով.

$$pOH = 1/2 pK_{h\text{իմք}} - 1/2 \lg C_{h\text{իմք}}$$

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = 14 - 1/2 pK_{h\text{իմք}} + 1/2 \lg C_{h\text{իմք}} \quad (pK_{H_2O} = 14)$$

Սինչևս համարժեքության կետին հասնելը, տիտրման միջանկյալ կետերում լուծույթը կպարունակի չտիտրված հիմքի մնացորդը և առաջած աղը՝ հիմքային բուֆերային խառնուրդը, որի ռH-ը հաշվարկվում է:

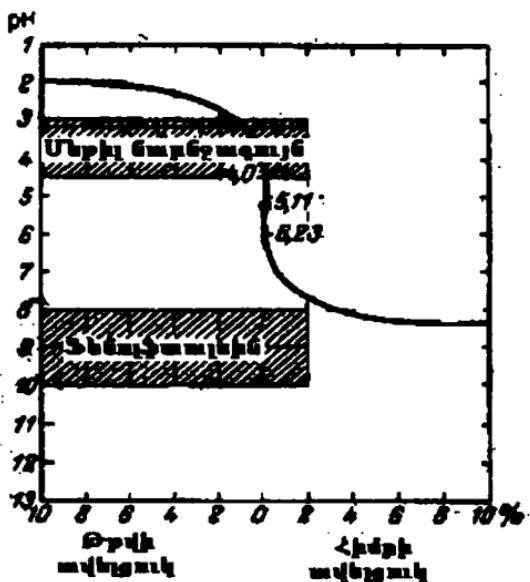
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pK}_{\text{հիմք}} + \lg C_{\text{հիմք}} / C_{\text{աղ}} \text{ բանաձևով:}$$

Համարժեքության կետում լուծույթում առկա է աղ, որը հիդրոլիզվում է և դրա հիման վրա էլ հաշվում են լուծույթի ռH-ը.

$$\text{pH} = 1/2 \text{ pK}_{\text{H}_2\text{O}} - 1/2 \text{ pK}_{\text{հիմք}} - 1/2 \lg C_{\text{աղ}}$$

Հետագա կետերի ռH-ի հաշվարկը կատարվում է ըստ տրված ուժեղ քրվի ավելցուկի այնպես, ինչպես արգել է նախորդ տիտրումների ժամանակ:

Եթե կատարվում է NH_4OH -ի 0,1 Ն լուծույթի տիտրումը HCl -ի 0,1 Ն լուծույթով, ապա տիտրման կորի տեսքը կլինի նկ. 8-ում պատկերված տեսքով:



Նկ. 8. NH_4OH -ի 0,1 Ն լուծույթի տիտրումը HCl -ի 0,1 Ն լուծույթով

Ինչպես երևում է տիտրման կորից, ռH-ի թոփքը ընդգրկում է ռH 6,23-ից մինչև ռH 4,0 տիրույթը, այսինքն ընդգրկում է ռH-ի ընդամենը 2 միավոր և համարժեքության կետի ռH-ը փոքր է 7-ից՝ 5,11: Որպես ինդիկատոր այս դեպքում այտանի են մերիլ նարնջագույնը և մերիլ կարմիրը:

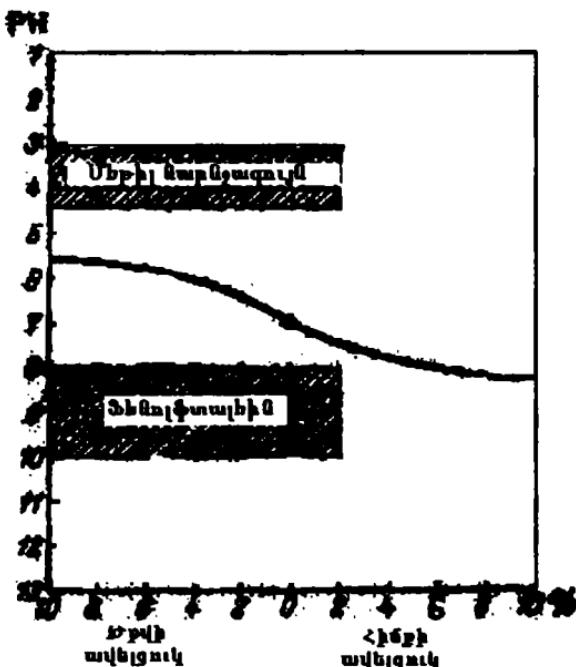
**ԹՈՒՅԼ ԹԹՎԻ ՏԻՏՐՈՒՄԸ ԹՈՒՅԼ ՀԻՄՔԸ
(ԿԱՍՀԱԿԱՆԱԿԸ)**

Թույլ թույլ հիմքով կամ հակառակը տիտրելիս տիտրման կորի թթվային մասը համապատասխանում է թույլ թույլ ուժեղ հիմքով տիտրման դեպքին, իսկ հիմքային մասը՝ թույլ եկմքը ուժեղ թթվով տիտրման դեպքին։ Մինչև համարժեքության կետին հասնելը լուծույթում գործում է թթվային բոֆերային խառնուրդը՝ թույլ թույլ + թույլ թթվի աղ, համարժեքության կետից հետո՝ հիմքային բոֆերային խառնուրդը՝ թույլ հիմք + թույլ հիմքի աղ։ Ենիշ համարժեքության կետում լուծույթում առկա է աղ, որը առաջացել է թույլ թթվի և թույլ հիմքի փոխազդեցությունից։ Այդպիսի աղերը հիդրոլիզվում են և լուծույթի pH-ի հաշվարկը հիմնված է հիդրոլիզի հավասարակշռության վրա, ըստ որի լուծույթ են անցնում համապատասխան թույլ թույլ և թույլ հիմքը։

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{pp} - \frac{1}{2} pK_{hph}$$

Եթե տիտրվում է քացախաթթուն ամոնիումի հիդրօքսիդով, ապա ճիշտ համարժեքության կետում, անկախ աղի կոնցենտրացիայից, լուծույթի pH = 7, որպեսուն $pK_{CH_3COOH} = 4,76$ և $pK_{NH_4OH} = 4,76$

Տիտրման կորի տեսքը բերված է նկ. 9-ում։



Նկ. 9. CH_3COOH -ի 0,1 N լուծույթի տիտրումը NH_4OH -ի 0,1 N լուծույթով

Ինչպես երևում է նկ. 9-ից, այստեղ քH-ի բոլիչքը բացակայում է: Սա նշանակում է, որ նման տիտրում հնարավոր չէ իրականացնել, քանի որ ին-դիկատորի գույնի կտրուկ փոփոխություն տեղի չի ունենա: Այստեղից կա-րելի է անել հետևողը, որ քրվա-հիմնային_եղանակով տիտրումներ կա-տարելիս փոխազդող նյութերից գոնե մեկը պետք է լինի ուժեղ_էլեկտրոլիտ: Այդ պատճառով էլ նշված եղանակով աշխատելիս որպես աշխատանքային լուծույթներ օգտագործում են ուժեղ քրվի կամ ուժեղ հիմքի լուծույթները:

ԹԹՎԱ - ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՏԻՏՐՈՒՄՆԵՐԻ ԱԿՈՎ ՈՐՈՇՄԱՆ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

HCl-ի ԱՌԱՍԱՆՔԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ ՊԱՏՐԱՍՈՒՄԸ և ՏԻՏՐԻ (ՆՈՐՄԱԼՈՒԹՅԱՆ) ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Թթվա-հիմնային տիտրման եղանակում որպես թթվի աշխատանքային լուծույթ օգտագործում են աղաբբվի լուծույթը: Այն պատրաստում են խիտ աղաբբվի համապատասխան լուծույթը նոսրացնելով թորած ջրով: Միանգամից պատրաստել աղաբբվի ճիշտ կոնցենտրացիայի լուծույթ բավականին դժվար է, որա համար էլ նախ պատրաստում են մոտավոր կոնցենտրացիայի լուծույթ, որից հետո հաստատում են դրա տիտրը (նորմալությունը) ստանդարտ նյութի լուծույթով:

ա) Աղաբբվի լուծույթի պատրաստումը

Ենթադրենք պահանջվում է պատրաստել աղաբբվի 0,1 Ն 1լ լուծույթ: Դրա համար անհրաժեշտ է ունենալ 3,646 գ (~3,65գ) HCl: Քանի որ այդ զանգվածը պետք է վերցնել աղաբբվի խիտ լուծույթից, պետք է հաշվել այն ծավալը, որում պարունակվում է այդքան HCl:

Աշխատանքը սկսում են արեւոնտրի (խտաչափի) օգնությամբ խիտ լուծույթի խտությունը (ρ) որոշելով: Ենթադրենք $\rho = 1,19 \text{ գ/սմ}^3$: Համապատասխան աղյուսակից գտնում են ρ -ի այդ արժեքին համապատասխանող տոկոսային պարունակությունը, որը հավասար է $\sim 38\%$ HCl-ի և կատարում հաշվարկը.

$$100 \text{ գ HCl լուծ.} \quad - \quad 38 \text{ գ HCl}$$

$$x = 100 \cdot 3,65 / 38 = 9,6 \text{ գ}$$

$$x \quad - \quad 3,65 \text{ գ}$$

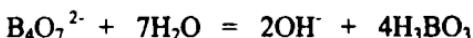
Հաշված զանգվածից ծավալի անցնելու համար այն պետք է բաժանել թթվի խտության վրա.

$$V = m / \rho = 9,6 \text{ գ} / 1,19 \text{ գ/սմ}^3 \sim 8,1 \text{ մլ}$$

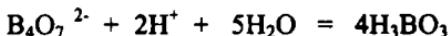
Ապակյա փոքրիկ գլանի օգնությամբ չափում են 8-9 մլ աղաբբվի խիտ լուծույթ և լիտրանոց զլանի մեջ նոսրացնում թորած ջրով մինչև 1 լ ծավալ: Ստացված լուծույթը խնամքով խառնում են, որից հետո հաստատում են տիտրը (նորմալությունը): Աղաբբվի լուծույթի տիտրի հաստատման համար որպես ստանդարտներ (ելանյութեր) կարելի է օգտագործել նատրիումի

տեսրաբորատը՝ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, անջուր նատրիումի կարբոնատը՝ Na_2CO_3 , կալիումի յոդատը՝ KJO_3 , նատրիումի թթվածկատը՝ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, սնդիկի օքսիդը՝ HgO և այլ նյութեր: Սրանցից ամենահարմարը նատրիումի տեսրաբորատն է: 60°C -ում վերաբերելացնելով և օդում չորացնելով կարելի է ստանալ թիազիտ մաքուր, իր բանածեխին համապատասխանող աղ, համարժեքը բավական մեծ է ($190,7 \text{ g/m}^3$):

Տեսրաբորատը ջրում լուծվելով հիդրոլիզվում է, լուծույթ ուղարկելով համարժեք քանակությամբ ուժեղ հիմք և բորաքրու (K = $6,4 \cdot 10^{-10}$):



OH^- - իոնները քավով տիտրելով հիմրիզը հասցվում է մինչև վերջ:



Ինչպես երևում է ռեակցիայից, նատրիումի տեսրաբորատի համարժեքը հավասար է մոլեկուլային զանգվածի կեսին: Նոյն ռեակցիայից հետևում է, որ համարժեքության կետում լուծույթը պետք է ունենա քոյլ քրվային ռեակցիա, որը պայմանավորված է H_3BO_3 -ի առկայությամբ: Եթե անտեսվի տիտրման հետևանքով լուծույթի ծավալի փոփոխությունը, ապա համարժեքության կետում լուծույթի pH-ը՝ կլինի:

$$\text{pH} = 1/2 \text{ pK}_{\text{pp}} - 1/2 \lg C_{\text{pp}} = 9,24 / 2 - 1/2 \lg 10^{-1} = 4,62 + 0,5 = 5,12$$

Ըստ ստացված pH-ի արժեքի, տիտրման համար ամենալավ ինդիկատորը մերիլ կարմիրն է, որի $\text{pT} = 5,5$: Սակայն, եթե նկատի ունենանք, որ տիտրման ժամանակ pH-ի բոլորի տիրույթը ընդգրկում է $\text{pH} = 4,0-6,2$, ապա որպես ինդիկատոր կարելի է օգտագործել նաև մերիլ նարնջագույնը ($\text{pT} = 4$):

բ) Նատրիումի տեսրաբորատի լուծույթի պատրաստումը

Ենթադրենք պահանջվում է պատրաստել նատրիումի տեսրաբորատի 250 մլ 0,1 Ն լուծույթ: Վերևում նշել ենք, որ տեսրաբորատի համարժեքը հավասար է $190,7 \text{ g/m}^3$:

$$1000 \text{ ml lուծույթ} - 19,07 \text{ g } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

$$250 \text{ ml} - x$$

$$x = 19,07 \cdot 250 / 1000 = 4,7675 \text{ g}$$

Անալիտիկ կշեռքի վրա վերցնել նշված զանգվածի միշտ կշռվածքը իմաստ չունի, առավել ևս դա կպահանջի երկար ժամանակ: Դրա համար էլ

տեսրաբորատի մոտավոր կշռվածքը (4-5 գ) վերցնում են տեխնիկական կշռքի վրա, տեղափոխում բյուֆսի մեջ կամ ժամացույցի ապակու վրա և ճիշտ կշռում ամալիտիկ կշռքի վրա, կշռվածքը զգուշությամբ, չոր ծագարի օգնությամբ փոխադրում են նախօրոր մաքուր լվացած 250 մլ-ոց շափման կոլբայի մեջ: Բյուֆսը կամ ժամացույցի ապակին նորից կշռում են և տարբերությամբ որոշում կոլբայի մեջ լցված նատրիումի տեսրաբորատի զանգվածը: Լվացող շշից տաք ջրի շիրով լվանում են ծագարը և հանում կոլբայի վրայից: Ավելացնում են ևս տաք ջուր (սառը ջրում տեսրաբորատը քատ է լուծվում) մինչև կոլբայի ծավալի 2/3-ը, կոլբան համաշափ պտտելով լուծում են ամբողջ աղը, սառեցնում են լուծույթը մինչև սենյակային ջերմաստիճան և բորած ջրով նոսրացնում մինչև նիշը: Կոլբան փակում են ապակե խցանով և մի քանի անգամ շուր տալով և բափահարելով խառնում են: Հաշվում են պատրաստված լուծույթի տիտրը և նորմալությունը: Օրինակ, եթե նատրիումի տեսրաբորատի կշռվածքը եղել է 4,6812 գ.

$$T = 4,6812 \text{ գ} / 250 \text{ մլ} = 0,01873 \text{ գ/մլ}$$

Որպեսզի ստացված տիտրից կատարվի անցում նորմալության, պետք է տիտրը բազմապատկել 1000-ով (1 լ ծավալ) և բաժանել նատրիումի տեսրաբորատի համարժեքի վրա.

$$U = 0,01873 \cdot 1000 / 190,7 = 0,0982$$

գ) Աշխատանքային լուծույթի տիտրի (նորմալության) որոշումը

Անհրաժեշտ լուծույթները պատրաստելուց հետո սկսում են տիտրումը: Բյուրետը խնամքով լվանում են ջրով, երկու անգամ ողողում HCl-ի պատրաստած լուծույթով և լցնում HCl-ի լուծույթը մինչև վերին սահմանը, բյուրետի տակ տեղադրում կոլբա և սեղմիչի օգնությամբ եռսեցնելով լուծույթը լցնում են բյուրետի ծայրի ծգված խողովակը այնպես, որ նրանում օդի պղպջակ չմնա: Մաքուր լվացած և նատրիումի տեսրաբորատի լուծույթով ողողված 25 մլ-ոց պիպետով նույն լուծույթից փոխադրում են կոնաձև կոլբայի մեջ (տիտրման կոլբա) և ավելացնում մերիլ նարնջագույնի 1-2 կարիլ լուծույթ:

Նման մի այլ կոլբայի մեջ պատրաստում են վկա. Վերցնում են 50 մլ - բորած ջուր, ավելացնում են 1-2 կարիլ նարնջագույն և բյուրետից կաթեցնում են 1 կարիլ աղաթքվի լուծույթ, որպեսզի հայտնի քոյլ վարդագույն գումավորում: Որից հետո աղաթքվի լուծույթի մակարդակը բյուրետում քերում են զրո նիշից:

Նատրիումի տեսրաբորատ պարունակող կոլբան տեղափորում են բյուրետի տակ, կոլբայի տակ դնում են սպիտակ քոյլը և բյուրետից քիչ-քիչ բաժիններով ավելացնում են աղաթքվի լուծույթից, կոլբայի պարունակությունը անընդհատ, հարթ, պտտվող շարժումով խառնելու պայմաններում: Ա-

դարբավի լուծույթի ավելացումը շարտնակում են այնքան, մինչև վերջին կաթիլց կոլբայի լուծույթը ճեղք բերի վարդագույն երանգ՝ վկայի լուծույթի գույնը: Նշում են բյուրեստի ցուցմունքը՝ ծախսված աղաքավի լուծույթի ծավալը:

Փորձը նույն ճեղք կրկնում են ամենաքիչը երեք անգամ: Եթե աղաքավի ծախսված ծավալները տարրերվում են 0,1 մլ-ով, ապա կարելի է վերցնել միջին թվաքանականը և կատարել հաշվարկները: Եթե ծավալների մեջ կամեծ տարրերություն, ապա տիտրամները կրկնում են այնքան, մինչև առնվազն երեք տիտրման տվյալներն իրար համընկնեն: Ստացված բոլոր տվյալները պետք է գրանցվեն տետրում: Հաշվարկները կատարելու համար ենթադրենք, որ նատրիումի տետրաբորատի նորմալությունը հավասար է 0,0982-ի: 25,00 մլ լուծույթի տիտրման համար ծախսվել է 23,50 մլ: 23,45 և 23,40 մլ աղաքավի լուծույթ: Աղաքավի միջին ծախսը կիմի:

$$V_{\text{HCl}} = (23,50 + 23,45 + 23,40) / 3 = 23,45 \text{ ml}$$

Աղաքավի լուծույթի նորմալությունը կարելի է հաշվել ըստ բանաձևի $N_1 V_1 = N_2 V_2$

$$0,0982 \cdot 25 = 23,45 \cdot x$$

$$x = 0,0982 \cdot 25 / 23,45 = 0,1047 \quad N_{\text{HCl}} = 0,1047$$

Նույն հաշվարկը կարելի է կատարել նաև համեմատություն կազմելով.

$$1000 \text{ ml} \text{ տետրար. լուծ.} - 0,0982 \text{ մոլ-համ.}$$

$$25 \text{ ml} \quad - \quad x$$

$$x = 0,002455 \text{ մոլ-համ.}$$

$$23,45 \text{ ml HCl լուծ.} - 0,002455 \text{ մոլ-համ.}$$

$$1000 \text{ ml} \quad - \quad \text{Ն HCl}$$

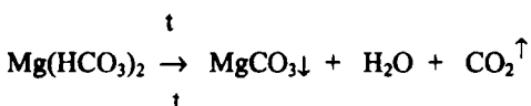
$$\text{Ն} = 0,002455 \cdot 1000 / 23,45 = 0,1047$$

Լուծույթի նորմալությունը հաշվելիս հաշվարկները պետք է կատարել ստորակետից հետո չորրորդ թվի ճշտությամբ:

ԶՐԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԱՅԻՆ (ԺԱՄԱՆԱԿԱՎՈՐ) ԿՈԾՏՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Զրի կոշտությունը կախված է նրանում երկվախենտ մետաղ-իոնների, առավելապես կալցիումի և մագնեզիումի (որոշ դեպքերում նաև երկարի) աղերի պարունակությունից: Եթե այդ աղերը հիդրոկարբոնատներ են՝ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ և $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, ապա կոշտությունը կոչվում է կարբոնատային

(ժամանակավոր) և դրանից հեշտությամբ կարելի է ազատվել ջուրը եռացնելով.



Եթե այդ աղերը սոլիֆատներ և քլորիդներ են, կոշտությունը կոչվում է մնայուն և եռացնելիս չի վերանում:

Կարբոնատային և մնայուն կոշտությունների գումարը կազմում է ջրի ընդհանուր կոշտությունը:

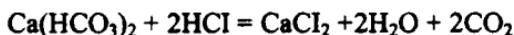
Զրի կոշտությունը արտահայտում են տարրեր միավորներով.

աստիճաններով՝ 100 մլ բնական ջրում CaO -ի գրամների պարունակությամբ, ընդ որում 10 մգ CaO -ն համապատասխանում է 1° -ի:

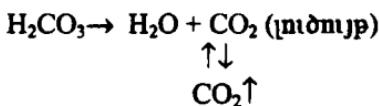
Միջիամարժեքներով՝ 1 լ ջրում պարունակվող կալցիումի և մագնիսիումի իոնների միջիամարժեքների գումարով:

Մեր աշխատանքում ջրի կոշտությունը արտահայտելու ենք միջիամարժեքներով:

Զրի կոշտության որոշման առավել կիրառվող եղանակը կրմալեքսնաշափականն է, որը բույլ է տական որոշել ընդհանուր կոշտությունը և որի հետ մենք կծանորանանք ավելի ուշ: Զրի կարբոնատային կոշտության որոշման հիմքում ընկած են հետևյալ ուսակցիաները.



կամ իոնական տեսքով.



Այստեղից երևում է, որ համարժեքության կետում լուծույթի pH -ը փոքր է 7 -ից, քանի որ դրանում առկա է բույլ քրու ածխաթթուն: Վերջինս որպես երկիրմն քրու դիսոցվում է երկու աստիճանով և բնորոշվում է երկու դիսոցման (իոնացման) հաստատվենով.

$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ և $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$: Անտեսելով երկրորդ աստիճանի դիսոցումը, այն կարելի է դիտել որպես միահիմն բույլ քրու և հաշվել համարժեքության կետում լուծույթի pH -ը ըստ հետևյալ հավասարման.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1/2 \text{pK}_{\text{pp}} - 1/2 \lg C_{\text{pp}} = 6,35/2 - 1/2 \lg 5 \cdot 10^{-2} \\ \text{pH} &= 3,175 + 1 - 1/2 \lg 5 = 3,175 + 1 - 0,35 = 3,83 \end{aligned}$$

Այս պահը կարելի է ֆիբուլ մեթիլ նարնջագույնով, որի գույնի անցումը տեղի է ունենում pH 3,0-ից pH 4,4-ի տիրույթում:

Փռքի ընթացքում 50-100 մլ-ոց պինդաթուղթ տիտրման (կոնածու) կոլրայի մեջ լցնում են 100-200 մլ հետազոտվող ջրից, ավելացնում 2-3 կարելի մեթիլ նարնջագույն և տիտրում են HCl-ի աշխատանքային լուծույթով մինչև կոլրայում լուծույթի գույնը դեղինից դառնա նարնջագույն (քաց նարնջագույն): Տիտրումը կրկնում են 2-3 անգամ և մոտիկ տվյալներից հաշվում աղաբբվի լուծույթի միջին ծախսը:

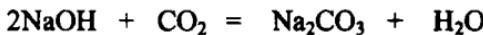
Հաշվարքը կատարում են հետևյալ ձևով: Ենթադրենք 100 մլ ջրի տիտրման վրա ծախսվել է 3,25 մլ 0,0982 ն HCl-ի լուծույթ: Նշանակում է 1 լ ջրի տիտրման վրա աղաբբվի լուծույթի ծախսը կլինի 32,50 մլ, որն էլ կհամապատասխանի՝

$$\text{գ-համարժեք } \text{Ca}^{2+} \text{ և } \text{Mg}^{2+} = 0,0982 \cdot 32,50 / 1000 = 0,00319$$

$$\text{Կ} = 0,00319 \cdot 1000 = 3,19 \text{ մգ-համ./լ } \text{Ca}^{2+} \text{ և } \text{Mg}^{2+}-\text{ի հիդրոկարբոնատներ}$$

NaOH և Na₂CO₃, ԽԱՌԱՌԻՐԴՅՈՐԾՈՒՄ

Հայտնի է, որ ալկալիները պինդ վիճակում կլանում են CO₂ փոխարկվելով համապատասխան կարբոնատի, օրինակ՝

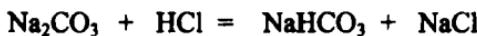


Սրանից հետևում է, որ NaOH-ի լուծույթը միշտ պարունակում է Na₂CO₃, և շատ հաճախ անհրաժեշտ է լինում որոշել լուծույթում ոչ միայն NaOH-ի, այլ նաև Na₂CO₃-ի պարունակությունը: Այս խառնուրդի որոշումը կարելի է կատարել երկու եղանակով: Դրանցից մեկը հիմնված է երկու համարժեքության կետի ֆիբուլ վրա, նկատի ունենալով երկու համարժեքության կետի առկայությունը Na₂CO₃-ի տիտրման կորի վրա: Իսկ մյուս եղանակը հիմնված է Ba²⁺-իոններով կարբոնատ իոնների նստեցման վրա:

ա) Երկու համարժեքության կետի ֆիբուլ եղանակ

Նկատի ունենալով, որ Na₂CO₃-ի տիտրման կորի վրա կա երկու համարժեքության կետ, այդ աղը տարրեր ծևով է տիտրվում որպես ինդիկատոր ֆենոլֆտալեինը և մեթիլ նարնջագույնը օգտագործելիս: Ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ տիտրումը ավարտվում է այն պահին, երբ ամբողջ Na₂CO₃-ը փոխարկվում է NaHCO₃-ի:

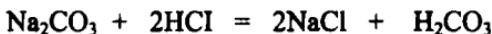
* *) Ածխաբբվի հագեցած լուծույթում թթվի կոնցենտրացիան ~ 5 · 10⁻² մոլ/լ (ավելի ճիշտ 3,8 · 10⁻²):



Այս համարժեքության կետի pH-ը կլինի.

$$\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) / 2 = (6,35 + 10,32) / 2 = 8,34 ,$$

որը գտնվում է ֆենոլֆտալեինի գույնի անցման տիրույթում: Մերի նարնջագույնի ներկայությամբ տիտրելիս լուծույթի գույնը դեղինից կդառնա վարդագույն երբ տիտրվի ամբողջ Na_2CO_3 -ը:

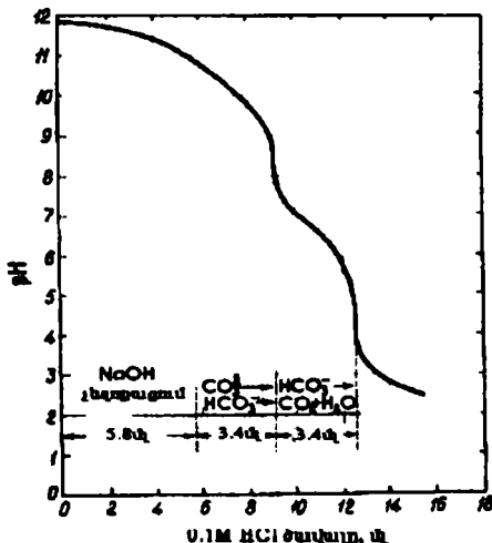


Լուծույթի pH-ը հաշվարկվում է ըստ H_2CO_3 -ի:

$$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_{\text{pp}} - 1/2 \lg C_{\text{pp}} = 3,83$$

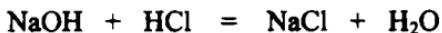
(հաշվարկը նայել նախորդ աշխատանքում):

Իսկ pH-ի այս արժեքը գտնվում է մերի նարնջագույնի գույնի անցման տիրույթում: Չարաղրվածից պարզ երևում է, որ ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ տիտրում կատարելիս քրոն ծախսվում է երկու անգամ քիչ համեմատած մերի նարնջագույնի հետ: Նշանակում է կարելի է ասել, որ առաջին դեպքում կարրոնատը տիտրվում է կիսով շափ, երկրորդ դեպքում՝ ամրաղությամբ: Տիտրման կորերից զիտենը նաև, որ անկախ նրանից, թե այս ինդիկատորներից որն է ներկա լուծույթում, NaOH -ը տիտրվում է ամրաղությամբ: Այս հանգամանքների վրա է հիմնված NaOH -ի և Na_2CO_3 -ի խառնուրդի որոշումը ըստ երկու համարժեքության կետի: Համապատասխան տիտրման կորի տեսքը բերված է նկ. 10 - ում:



Նկ. 10 NaOH -ի և Na_2CO_3 -ի խառնուրդի տիտրումը HCl -ի լուծույթով

Մինչև առաջին համարժեքության կետը (ըստ ֆենոլֆտալեինի) տիտրվում է ամրող NaOH -ը և Na_2CO_3 -ի կեսը.



Առաջին և երկրորդ համարժեքության կետերի միջև տիտրվում է NaHCO_3 -ը՝ այսինքն Na_2CO_3 -ի մնացած կեսը.



Ենթադրենք առաջին համարժեքության կետում ծախսվել է 9,1 մլ HCl , իսկ երկրորդ համարժեքության կետում՝ 12,5 մլ HCl , ապա $12,5 - 9,1 = 3,4$ մլ HCl -ը ծախսվել է Na_2CO_3 -ի կեսը տիտրելու համար, $2 \cdot 3,4$ մլ-ը՝ ամրող Na_2CO_3 -ը տիտրելու համար, իսկ NaOH -ի տիտրման վրա ծախսվել է $12,5 - (2 \cdot 3,4) = 5,7$ մլ HCl :

Փոքր ծիրակ ըստ Անալիզվող լուծույթից պիավետով վերցնում են 25,00 մլ փոխադրում կոնած կոլբայի մեջ, ավելացնում 3-5 կարիլ ֆենոլֆտալեինի 0,1%-ոց լուծույթ և տիտրում աղաքրվի աշխատանքային լուծույթով մինչև վերջին մեկ կարիլից լուծույթի կարմիր գույնը անհետանա: Նշում են ծախսված աղաքրվի ծավալը (9,1 մլ), նույն լուծույթին ավելացնում են 1-2 կարիլ մեթիլ նարնջագույն և շարունակում տիտրումը մինչև լուծույթի գույնը դեղինից դառնա շանհետացող վարդագույն: Դարձյալ նշում են աղաքրվի ծախսը (12,5 մլ): Տիտրումը նույն ձևով կրկնում են ևս 2-3 անգամ և ըստ միջին ծախսերի կատարում հաշվարկները:

Na_2CO_3 -ի նորմալությունը և զանգվածը հաշվում են հետևյալ ձևով.

$$n \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 0,0982 \cdot 6,8 / 25,0 = 0,0267$$

$$m \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 0,0267 \cdot 53,00 = 1,4156 \text{ g/l}$$

NaOH -ի պարունակությունը հաշվում են հետևյալ ձևով.

$$n \text{ NaOH} = 0,0982 \cdot 5,7 / 25,0 = 0,0224$$

$$m \text{ NaOH} = 0,0224 \cdot 40 = 0,8955 \text{ g/l}$$

Հիմք-կարբոնատ խառնուրդի որոշումը այս եղանակով այնքան էլ ճիշտ չէ, քույլ է տալիս ~ 1% սխալ, հարմար է կիրառել այն դեպքերում, երբ կարբոնատի պարունակությունը փոքր է եկմքի պարունակությունից: Տիտր-

ման ընթացքում օդի CO_2 -ի կլանումից խուսափելու համար վերցրած լուծույթը անմիջապես պետք է տիտրել, լուծույթը շատ ոժեղ չխառնել:

բ) CO_3^{2-} -իոնների նստեցման եղանակ

Այս եղանակը համեմատած նախորդի հետ ավելի ճշգրիտ է: Անալիզվող լուծույթի մի բաժինը տիտրում են աղաքրվով որպես ինդիկատոր ավելացնելով մերիլ նարնջագույնը (տիտրվում է ամրող խառնուրդը): Լուծույթի մյուս բաժնից նստեցնում են CO_3^{2-} -իոնները BaCl_2 -ով և առանց նստվածքը ֆիլտրելու տիտրում են HCl -ով ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ (տիտրվում է միայն NaOH -ը): Առաջին և երկրորդ տիտրումների ծավալների տարրերությունը կհամապատասխանի կարբոնատի չեզոքացման վրա ծախսված թրվին:

Փոքրի ընթացքը: Անալիզվող լուծույթից պիտի առանց նարնջագույն և տիտրում աղաքրվի աշխատանքային լուծույթով: Տիտրումը կրկնում են 2-3 անգամ և հաշվում աղաքրվի միջին ծախսը (համապատասխանում է ամրող խառնուրդի տիտրմանը): Կոնած կորայի մեջ պիտի վերցնում են 25,00 մլ անալիզվող լուծույթ, ավելացնում 8-10 մլ 0,1 Ն-րարիտի քլորիդի լուծույթ և 3-5 կարիլ ֆենոլֆտալեին: Առանց նստվածքը ֆիլտրելու լուծույթը տիտրում են աղաքրվի աշխատանքային լուծույթով մինչև կարմիր գույնի անհետացումը: Տիտրումը կրկնում են ևս 2-3 անգամ և հաշվում աղաքրվի միջին ծախսը (համապատասխանում է NaOH -ի տիտրմանը): Ընդհանուր ծախսից հանելով NaOH -ի վրա ծախսված աղաքրվի ծավալը որոշում են Na_2CO_3 -ի տիտրման վրա ծախսված թրուն: Հաշվարկները կատարում են ինչպես նախարդ տարրերակում:

NaOH -ի ԱՌԽԱՍԱՆՔԱՅԻՆ ՏԻՏՐԱԾ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒՄԸ

Հիմքով տիտրումներ կատարելիս որպես աշխատանքային լուծույթ կարելի է օգտագործել կալիումի կամ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթը: Որոշ դեպքերում օգտագործվում է նաև բարիումի հիդրօքսիդը: Սրանցից ամենահարմարը նատրիումի հիդրօքսիդն է, որը հեշտ է ստանալ կարբոնատների խառնուրդից ազատ վիճակում: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -ի լուծույթը նույնպես կարբոնատ չի պարունակում, սակայն այս դեպքում առաջ է գալիս կիրառման սահմանափակում: Եթե տիտրվող լուծույթը պարունակի Ba^{2+} -իոնների հետ նստվածք առաջացնող իոններ, ապա կը նթանանա կողմնակի ուսակցիաներ և ծախսը կմեծանա: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -ը օդից կլանելով CO_2 կարող է վերածվել BaCO_3 -ի, որի պատճառով կիրխալի լուծույթի նորմալությունը և անհրաժեշտությունը կառաջանա ժամանակ առ ժամանակ ստուգել լուծույթի նորմալությունը:

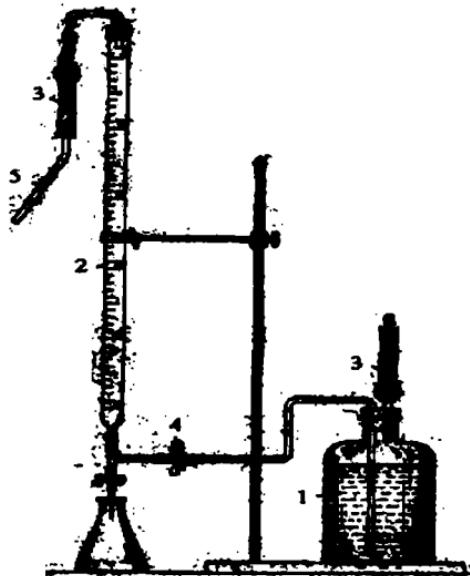
Նատրիումի հիդրօքսիդը ելանյութի հատկությունները չունի՝ ողից կանում է CO_2 և ջուր, որի հետևանքով միշտ պարունակում է կարբոնատներ և խոնավություն: Դրա համար էլ նախ պատրաստում են NaOH -ի ~0,1 Ն լուծույթ, որից հետո որեւ ստանդարտով հաստատում են ճիշտ կոնցենտրացիան: Կարբոնատի պարունակությունը NaOH -ի լուծույթում առաջ է բերում տիտրման բարդություններ, կապված ինդիկատորի ընտրության հետ: Գոյություն ունեն կարբոնատների խառնուրդ չպարունակող NaOH -ի աշխատանքային լուծույթ պատրաստելու միջ քանի եղանակներ:

Դրանցից մեկը հիմնված է այն հանգամանքի վրա, որ նատրիումի հիդրօքսիդի խիտ լուծույթում նատրիումի կարբոնատը անլուծելի է: Վերցնում են 50 գ կեղտոտված NaOH , ուժեղ խառնելով լուծում են 50 մլ ջրի մեջ, ստացված լուծույթը փոխադրում են ապակե գլանի մեջ և փակում ռետինե խցանով: Որոշ ժամանակ անց Na_2CO_3 -ը նստում է գլանի հատակին, ստացվում է քափանցիկ, մաքուր NaOH -ի լուծույթ: Ստացված լուծույթը կարելի է ընդունել 50%-ոց: Այդ լուծույթից պիզետով զգուշությամբ կարելի է վերցնել անհրաժեշտ ծավալը և նոսրացնելով բորած ջրով պատրաստել ցանկացած կոնցենտրացիայի, ենթադրենք ~0,1 Ն, լուծույթ:

Կարբոնատներ չպարունակող հիմքի լուծույթ կարելի է պատրաստել նաև հետևյալ ձևով: Նկատի ունենալով, որ Na_2CO_3 -ը առաջանում է նատրիումի հիդրօքսիդի բյուրեղների մակերեսին, տեխնիկական կշեռքի վրա վերցնում են կշռվածք պահանջվածից մի փոքր ավելի, նախօքան լուծելը 2-3 անգամ ողողում են ջրով, որից հետո նոսրացնում: Եթե պահանջվում է պատրաստել 1 լ լուծույթ, ապա 4 գ-ի փոխարեն կշռում են 5-6գ NaOH և վարվում նկարագրված ձևով:

Կարբոնատ չպարունակող հիմքի լուծույթ երբեմն պատրաստում են մետաղական նատրիումից, փակ անորի մեջ այն ենթարկելով ջրային գոլորշիների ազդեցությանը կամ էլ լուծում են սպիրտի մեջ և ստացված լուծույթը նոսրացնում CO_2 չպարունակող ջրով (բորած ջուրը եռացնում են CO_2 -ից ազատվելու համար, որից հետո նոր օգտագործում):

Նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթը պահելիս պետք է պաշտպանել օդի CO_2 -ից: Անոքը, որի մեջ լցված է աշխատանքային լուծույթը, պետք է փակել նատրոնակրով լցված խցանով և ռետինե խտղովակով լուծույթը փոխադրել բյուրետի մեջ այնպես, որ օդի հետ չփում չունենա: Նման հարմարանքը ներկայացվում է նկ. 11-ում



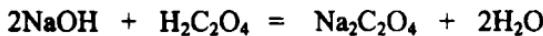
**Նկ. 11. Բյուրեսի միացումը պահեստի աշխատանքային լուծույթ
պարունակող անորի հետ**

- | | |
|--|---------------------------|
| 1 - շիշ | 4 - սեղմիչ |
| 2 - բյուրես | 5 - ապակյա խողովակ |
| 3 - նատրիոնակրով լցված խողովակներ | |

Նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի տիտրը (նորմալությունը) կարելի է հաստատել տարրեր ստանդարտներով. բրենցիկարբու (H₂C₂O₄ · 2H₂O), բենզոարբու (C₆H₅COOH), սաքարբու (H₂C₄H₄O₄), կալիումի բրու ֆուլատ (KHC₈H₄O₄) և այլն:

Թրքնջկարբուն որպես ստանդարտ օգտագործելիս պետք է հիշել, որ երկար մնալուց դրա մոլեկուլում եղող բյուրենդաշտուրը մասամբ կարող է հեռանալ, առաջ բերել անհամապատասխանություն իրական բաղադրության և քիմիական բանաձևի միջև։ Ուստի, լուծույթ պատրաստելուց առաջ, բրենցիկարբուն ենթարկում են կրկնակի վերաբյուրենդացման։ Կայուն չեն նաև բրենցիկարբովի լուծույթները. Ժամանակի ընթացքում կոնցենտրացիան նվազում է։

Նատրիումի հիդրօքսիդի և բրենցիկարբովի միջև ընթացող ռեակցիան նետելյալն է.



Թրքնջկարբովի մոլ-համարժեքը հավասար է մոլային գանգվածի կեսին։

$$\zeta = M / 2 = 126,07 / 2 = 63,04 \text{ q}$$

Սովորաբար պատրաստում են 250 մլ 0,1 Ն լուծույթ: Դրա համար անալիտիկ կշեռքի վրա կղուում են 1,5760 գ վերաբյուրեղացված և չորացված թրթնջկարքու, փոխադրում 250 մլ չափման կոլրայի մեջ, լուծում CO_2 չպարունակող թրած ջրում, նոսրացնում մինչև նիշը և լավ խառնում:

Թրթնջկարքուն քույլ երկիխմն քրու է ($K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$):

Համարժեքության կետում լուծույթում առկա է նատրիումի թրթնջկարք, որը, որպես քույլ թրվի և ուժեղ հիմքի աղ, հիդրոլիզվում է և լուծույթն ունենում է հիմնային ունակցիա: Համարժեքության կետի ռH-ը հաշվում են հետևյալ հավասարմամբ.

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{ pK}_2 + 1/2 \lg C_{\text{աղ}}$$

Թրթնջկարքվի ռK₂ = 4,2-ի, իսկ 0,1 Ն թրվի տիտրման վերջում աղի կոնցենտրացիան մոտավորապես հավասար է 0,1:

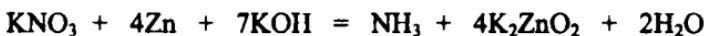
$$\text{pH} = 7 + 2,1 - 0,5 = 8,6$$

Առավել հարմար ինյիկատորը ֆենոլֆտալեխին է (pT = 9): Ֆենոլֆտալեխինի հետ աշխատելիս անհրաժեշտ է նկատի ունենալ, որ NaOH-ի մի մասը կարող է ծախսվել նաև լուծույթում պարունակվող ածխարքվի վրա: Ուստի թրթնջկարքվի լուծույթը պետք է պատրաստել CO_2 չպարունակող ջրով:

Փ ո ք ծ ի ք ն թ ա գ ք ը: Կոնածն կոլրայի մեջ պիպետով լցնում են թրթնջկարքվի 25,00 մլ 0,1 Ն լուծույթ, ավելացնում 3-5 կարիլ ֆենոլֆտալեխին և տիտրում են նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթով (նկ. 11) մինչև լուծույթում հայտնվի 30 վրկ. քափահարելիս չանհետացող կարմիր գույն: Առաջին տիտրումը կատարում են 1 մլ ճշտությամբ, որից հետո 3 անգամ կրկնում տիտրումը մեկ կարիլի ճշտությամբ: Ըստ հիմքի լուծույթի միջին ծախսի և թրթնջկարքվի հայտնի նորմալության կատարում են NaOH-ի լուծույթի տիտրի (նորմալության) հաշվարկը:

ԱՍՏՆԻԱԿԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՍՏՆԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐՈՒՄ

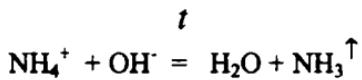
Այս որոշումը չափազանց կարևոր է ազուր պարունակող տարրեր նյութերում ազոտի, ինչպես նաև ամոնիումի աղերի մաքրության որոշման համար: Եթե ամալիզվող նմուշը ազուր պարունակող օրգանական միացություն է, ապա այն մշակում են խիստ ծծմբական թրվով, որի արդյունքում ազոտը վերածվում է $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ի: Եթե ամալիզվում են ազոտային կամ ազոտական թրվի աղեր, մետահական ցինկով կամ ալյումինիումով հիմնային միջավայրում կատարում են ազոտի վերականգնում մինչև ամոնիակ:



Ամոնիումի աղի որոշումն ուղղակի տիտրման եղանակով հնարավոր չէ, որովհետև համարժեքության կետում $\text{pH} = \text{pH}_{\text{հ}}$ բոլիչք չկա: Դրա համար էլ ամոնիումի աղերի որոշումը կատարվում է անուղղակի եղանակներով: Գոյություն ունեն ամոնիումի աղերում ամոնիակի որոշման մի քանի եղանակներ, որոնցից առավել կիրառվում են ավելցուկի եւս տիտրման եղանակը և տեղակալման եղանակները:

ա) Ավելցուկի եւս տիտրման եղանակ

Այս եղանակը բավականին հասարակ է, բայց ոչ այնքան ճշգրիտ: Ամոնիումի աղի լուծույթին ավելացնում են NaOH -ի հայտնի կոնցենտրացիավով լուծույթ՝ ավելցուկով: Խառնուրդը տաքացնում են մինչև NH_3 -ի լրիվ հեռանալը.



Ամոնիումի հեռացման լրիվությունը ստուգում են $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -ով քրջված ֆիլտրի թրթով, որը անջատված գոլորշիների վրա պահելիս չպետք է սևանա.

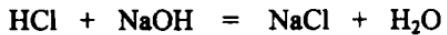


Որից հետո լուծույթը սառեցնում են մինչև սենյակային ջերմաստիճան և NaOH -ի ավելցուկը տիտրում աղաքրվի աշխատանքային լուծույթով մերիլ նարնջագույնի ներկայությամբ:

Այս նույն որոշումը կարելի է կատարել նաև մի այլ տարրերակով: Հատուկ թրման սարքի օգնությամբ անջատված ամոնիակը հավաքում են աղաքրվի կամ ծծմբական թթվի տիտրած լուծույթի մեջ, որից հետո թթվի ավելցուկը տիտրում NaOH -ի աշխատանքային լուծույթով և տարրերությամբ որոշում ամոնիակի հետ փոխազդած թթվի քանակը:

բ) Տեղակալման եղանակ

Այս եղանակը նույնպես անուղղակի որոշման եղանակ է: Էությունը կայանում է նրանում, որ ամոնիումի աղի՝ NH_4Cl -ի, լուծույթին ավելացնում են մրջնալդեհիդի (ֆորմալդինի) լուծույթ, դրանց փոխազդեցության արդյունքում անջատվում է ամոնիումի աղին համարժեք քանակությամբ աղաքրու, որն էլ տիտրում են NaOH -ի աշխատանքային լուծույթով.



Քացի աղաքրվից, ունացիայի արգասիք է նաև հերսամեթիլենտետրամինը (ուրոտրոպին), որն ունի թույլ հիմնային հատկություն ($\text{pK} = 5,0$): Վեր-

շինիս ներկայությամբ է պայմանավորված ինդիկատորի ընտրությունը: Ի տարրերություն ուժեղ քրուն ուժեղ հիմքով տիտրման դեպքին, այսուեղ որպես ինդիկատոր կարելի է կիրառել ֆենոլֆտուալեինը (մերի նարնջագույն չի կարելի), որի դեպքում տիտրումը ավարտվում է քոյլ հիմնային միջավայրում՝ $\text{pH} = 9$ -ի տակ, որը հնարավորություն է տալիս ամոնիումի աղի և մրջնալինիով միջև ընթացող դարձելի ռեակցիան դարձնել քանակապես մինչև վերջ ընթացող:

Փոքր է ընթացակարգը: Անալիտիկ կշեռքի վրա վերցնում են ամոնիումի աղի կշռվածքը 0,15 գ-ի սահմաններում, լուծում 25,00 մլ թորած ջրում, ավելացնում 5 մլ 40%-ոց մրջնալինիով նախօրոք չեզոքացրած (մրջնաթթու չեզոքացնելու համար) լուծույթը և 3-5 կարի ֆենոլֆտուալեինի 1%-ոց լուծույթը:

Փոխազդեցությունն ավարտվելու համար ռեակցիոն խառնուրդը քաղնում են մենա մի քանի րոպե (~ 10 րոպե), որից հետո տիտրում են NaOH -ի աշխատանքային լուծույթով մինչև առաջանա 30 վարկյանում շահնետացող վարդագույն գունավորում:

Նկատի ունենալով, որ ծախսված հիմքը համարժեք է ռեակցիայի մեջ մտած ամոնիումի աղին, կատարում են հաշվարկները: Ամոնիակի մոլ-համարժեքը հավասար է մոլային զանգվածին՝ 17,03 գ: Պատասխանը արտահայտում են ամոնիումի աղում ամոնիակի տոկոսային պարունակությամբ:

ԹՈՒՅԼ ՀԻՄՔԻ ՏԻՏՐՈՒՄԸ ԹՈՒՅԼ ԹԹՎՈՎ ԽԱՌԸ ԻՆԴԻԿԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄՄ

Տիտրման կորերը քննարկելիս (տես էջ 16) ցույց տրվեց, որ քոյլ քրուն քոյլ հիմքով կամ հակառակը տիտրելիս տիտրման կորի վրա բացակայում է համարժեքության կետին համապատասխանող թթվականը՝ $\text{pH} = 9$, որի պատճառով հնարավոր չէ քրվա-հիմնային ինդիկատորի կիրառումը: Սա նշանակում է, որ նման տիտրումներ ստվորական քրվա-հիմնային ինդիկատորների առկայությամբ հնարավոր չէ իրականացնել:

Պարզվել է, որ գոյություն ունեն այապես կոչված խառը ինդիկատորներ, որոնց գույնի փոփոխությունը կարելի է նկատել $\text{pH} = 0,1-0,15$ միավոր փոփոխության դեպքում, ընդ որում գույնի անցումը տեղի է ունենում ավելի կտրուկ:

Մրանք, ստվորաբար, որևէ քրվա-հիմնային ինդիկատորի և ինդիֆերենտ (անտարբեր) ներկանյութի խառնուրդ են: Ներկանյութը ընտրվում է այն սկզբունքով, որ դրա գույնը հանդիսանա ինդիկատորի $\text{pT} = 1$ համապատասխանող թթվականը տակ ունեցած գույնի լրացումը, այսինքն, այդ պահին լուծույթը պետք է անգունանա: Որոշ դեպքերում որպես խառը ինդիկատոր կիրառում են համապատասխան ձևով ընտրված երկու տարրեր ինդիկատորների խառնուրը:

Հայտնի են մեծ քվով խառը ինդիկատորներ, որոնցից քոյլ քրուն քոյլ հիմքով (կամ հակառակը) տիտրելիս պիտանի է հետևյալը. չեզոք կարմիր

(1%-ոց ջրային լուծույթ) + մեքիլենային կապույտ (1%-ոց սպիրտային լուծույթ) խառնուրդը 1 : 1 ծավալային հարաբերությամբ, որի $pT = 7$: Թթվային միջավայրում այս ինդիկատորը մանուշակագույն է, ինչնային միջավայրում՝ կանաչ:

Այս ինդիկատորի ներկայությամբ հնարավոր է NH_4OH -ը տիտրել քացախարքվով: Քանի դեռ չի ավարտվել NH_4OH -ի ենտ քացախարքվի փոխազդեցության ռեակցիան, միջավայրի pH -ը մեծ կլինի 7-ից, լուծույթը ներկված կլինի կանաչ: Տիտրման համարժեցության կետում, երբ լուծույթի $pH = 7$, լուծույթը կդառնա անգույն: Բայց որսալ այդ պահը դժվար է, ավելի հեշտ է նկատել լուծույթի գույնի անցումը կանաչից մանուշակագույնի տակ մեկ կարի քացախարքվի ավելցուկ:

Փռքի ընթացքում կոլրայի մեջ բյուրետից լցնում են 25,00 մլ ամոնիումի հիդրօքսիդի լուծույթ, ավելացնում 1-2 կարի խառը ինդիկատոր և տիտրում լուծույթը քացախարքվով, որի տիտրը նախօրոք հաստատվել է NaOH -ով: Քացախարքվի ավելացումը կատարում են այնքան, մինչ վերջին մեկ կարիից լուծույթի գույնը կանաչից դառնա մանուշակագույն: Տիտրումը նման ձևով կրկնում են առնվազն երեք անգամ և ըստ քացախարքվի միջին ծախսի և նորմալության հաշվում NH_4OH -ի լուծույթի նորմայությունը:

Հարցեր և խնդիրներ

1. Ազոտական թթվի 0,1000 Ն 5 լ լուծույթ պատրաստելու համար քանի մլ 1,4 գ/սմ³ խտությամբ ազոտական թթու պետք է վերցնել:

Պատ. մոտ 34 մլ:

2. Հաշվել H_2SO_4 -ի լուծույթի տիտրը և նորմալությունը, եթե Na_2CO_3 -ի 50,00 մլ-ը մեքիլ նարնջագույնի ներկայությամբ տիտրելիս ծախսվում է 24,00 մլ ծծմբական թթվի լուծույթ: Na_2CO_3 -ի լուծույթը պատրաստվել է 0,5000 գ աղը 200 մլ ծավալով չափման կոլրայի մեջ լուծելով:

Պատ. Ն = 0,09826; $T = 0,004819$ գ/մլ:

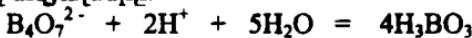
3.՝ Որոշել KOH -ի լուծույթի տիտրը և նորմալությունը, եթե որոշակի ծավալում լուծված 0,1495 գ $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ -ի (սարաթթու) տիտրման վրա ծախսվել է 25,20 մլ KOH -ի լուծույթ:

Պատ. Ն = 0,1005; $T = 0,005637$ գ/մլ:

4. Քանի տոլկոս HNO_3 է պարունակում խիտ ազոտական թթուն, եթե վերջինիս 9,7770 գ-ը 1 լ տարածությամբ չափման կոլրայի մեջ լուծելուց հետո NaOH -ի 25,00 մլ 0,1040Ն լուծույթի տիտրման վրա ծախսվել է ազոտական թթվի պատրաստված լուծույթից 25,00 մլ:

Պատ. 65,85%:

5. HCl-ի լուծույթը $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -ի միջոցով ստանդարտացնելիս ստացվել են հետևյալ տվյալները.



Մետրաքորատի զանգվածը. գ.

HCl-ի ծավայր. մլ

0,6442	33,74
0,7102	37,56
0,5934	31,26

Հաշվել HCl-ի լուծույթի նորմալության միջին արժեքը:

Պատ. $N = 0,0996$:

6. H_2SO_4 -ի նորմացված լուծույթի 25,00 մլ-ից ստացվել է 0,3470գ BaSO_4 :

Հաշվել թթվի լուծույթի նորմալությունը:

Պատ. $N = 0,1190$:

7. Սեղանի սպիտակ զինու 50,00 մլ տիտրելու վրա ըստ ֆենոլֆտալեինի ծախսվել է NaOH -ի 0,0377 Ն 21,40 մլ լուծույթ: Գինու թթվայնությունը արտահայտել 100 մլ-ում պարունակվող զինեթթվի զանգվածով (գ) $(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, M = 150 \text{ գ/մոլ})$ ընդունելով, որ թթվի երկու ջրածիններն ել տիտրվել են:

Պատ. 0,1210 գ 100 մլ-ում:

8. Վերաբյուրեղացված օրգանական թթվի 0,2290 գրամը ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ NaOH -ի 0,1000 Ն լուծույթով տիտրելիս ծախսվել է 29,80 մլ: Ինչի՞ն է հավասար թթվի համարժեք զանգվածը:

Պատ. 76,84գ/մոլ:

9. 3 լ քաղաքային օդը $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -ի 0,0116 Ն 50,00 մլ լուծույթի միջով անցկացնելիս անջատվել է BaCO_3 -ի նստվածք: Հիմքի ավելցուկը ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ HCl -ի 0,0108 Ն լուծույթով տիտրելիս ծախսվել է 23,6 մլ:

Հաշվել օդում CO_2 -ի պարունակությունը (ծավալային %), եթե CO_2 -ի $\rho = 1,98 \text{ գ/լ}$:

Պատ. 0,12%

10. 1,21 գ վաճառվող KOH -ը, որը կեղտոտված է K_2CO_3 -ով, լուծել են ջրում և նորմացրել մինչև 500 մլ: Ստացված լուծույթի 50,00 մլ-ը մշակել են HCl -ի 0,0530 Ն լուծույթի 40,00 մլ-ով և եռացրել են CO_2 -ը հեռացնելու համար: Ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ թթվի ավելցուկը 0,0498 Ն NaOH -ի

լուծույթով տիտրելիս ծախսվել է 4,74 մլ: Լուծույթի մի ուրիշ քաֆնին (50,00 մլ) կարբոնատ իոնները նոսրացնելու համար ավելացրել են BaCl_2 -ի չեզոք լուծույթ ավելցուկով: Ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ լուծույթը տիտրել են աղաբբվի ստանդարտ լուծույթով, ծախսվել է 28,30 մլ: Հաշվել նմուշու KOH -ի, K_2CO_3 -ի և $\text{H}_2\text{O}-ի$ պարունակությունը, ընդունելով, որ այն քաղկացած է միայն այս նյութերից:

Պատ. 69,5% KOH , 22% K_2CO_3 , 8,5% H_2O :

11. Na_2CO_3 -ի և NaHCO_3 -ի խառնուրդ պարունակող 25,00 մլ լուծույթը տիտրել են H_2SO_4 -ի 0,1200 Ն լուծույթով: Ըստ ֆենոլֆտալեինի տիտրելիս ծախսվել է 9,46 մլ, իսկ ըստ մեթիլ նարնջագույնի տիտրելիս՝ 24,86 մլ: Քանի գրամ Na_2CO_3 և NaHCO_3 է պարունակվում 250 մլ լուծույթում:

Պատ. 1,2030 գ Na_2CO_3 , 0,5989 գ NaHCO_3 :

12. Ինչում է կայանում ետ տիտրման եղանակի էությունը:

13. Ցույց տվեք, թե նշված միացություններից՝ KOH , K_2CO_3 և KHCO_3 , որն է գտնվում տվյալ լուծույթում, եթե.

ա) տիտրման վրա և՝ ֆենոլֆտալեինի, և՝ մեթիլ նարնջագույնի ներկայությամբ ծախսվում է նույն քանակությամբ HCl ,

բ) ֆենոլֆտալեինի ներկայությամբ տիտրելիս ծախսվում է երկու անգամ ավելի քիչ HCl , քան մեթիլ նարնջագույնի ներկայությամբ,

զ) լուծույթը ըստ ֆենոլֆտալեինի չունի հիմնային ռեակցիա, քայլ մեթիլ նարնջագույնի ներկայությամբ կարող է տիտրվել HCl -ով:

14. Քանի գրամ CaCO_3 է եղել, եթե կշռվածքը 0,2000 Ն HCl -ի 50,00 մլ լուծույթով մշակելուց հետո HCl -ի մնացորդը տիտրելու վրա ծախսվել է NaOH -ի 10,00 մլ լուծույթ: Հայտնի է, որ 25,00 մլ HCl -ի տիտրման վրա ծախսվում է NaOH -ի 24,00 մլ լուծույթ:

Պատ. 0,3962 գ:

15. Անալիզվող նյութը կարող է լինել կամ NaOH կամ KOH : Այդ նյութի 1,1000 գ -ը չեզոքացնելու համար ծախսվել է 31,40 մլ լուծույթ: Որ նյութն է դա և որքա՞ն խառնուրդներ է պարունակում:

Պատ. NaOH , 1,8%:

16. 50 գ տարեկանի հացից պատրաստել են 250 մլ քաշվածք, որի տիտրման համար ծախսվել է 0,1100 Ն նատրիումի հիդրօքսիդի 36,00 մլ լուծույթ: Որոշել անալիզվող հացի քրվայնությունը՝ արտահայտված աստիճաններով: Մեկ աստիճանը համապատասխանում է 1,0000 Ն նատրիումի հիդրօքսիդի 1,00 մլ -ին: Պատրասխանը արտահայտել 100 գ հացում պարունակվող քրվայնությանը համապատասխանող աստիճաններով:

Պատ. 7,92:

17. Թրբնջկարքի անալիզի ժամանակ վերցրել են 1,0000 գ կշռվածք: Ինչպիսին՝ պետք է լինի թքուն տիտրելու համար օգտագործվող հիդրօքսիդի նորմալությունը, որպեսզի բյուրետի վրա հաշված մլ –ի թիվը հավասար լինի $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ –ի տոկոսային պարունակության կեսին:

Պատ. 0,3173 Ն :

18. Թրվի 0,8250 գ կշռվածքը տիտրել են 0,2000 Ն ալկալու լուծույթով: Թրվի մաքրության աստիճանը հաշվելիս, արտահայտված ըստ նրա A քաղաքիչի տոկոսի, ստացվել է, որ վերջինս ճիշտ հավասար է թրվի մեջ A քաղաքիչի համարժեք զանգվածին: Ինչքա՞ն է եղել տիտրման վրա ծախսված հիմքի ծավալը:

Պատ. 41,25 մլ:

19. Նատրիումի քացախսատի լուծույթին, որի 500 մլ –ը պարունակում է 15,0000 գ $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, ավելացրել են 500 մլ 0,1000 Ն CH_3COOH : Ինչի՞ է հավասար ստացված լուծույթում ջրածին իոնի կոնցենտրացիան: Ինչպես՝ կգունավորվի լուծույթը լակմուսից, մերիլ նարնջագույնից և մերիլ կարմիրից:

Պատ. $8,3 \cdot 10^{-6}$, կարմիր, դեղին, կարմիր:

20. Խառնել են համարժեք քանակներով մաքուր, չոր $NaOH$ և $NaHCO_3$: Ստացված խառնուրդը կշռում է ճիշտ 1,0000 գ: Այն լուծել են ջրի մեջ: Հաշվել սառը պայմաններում ըստ ֆենոլֆտալեինի տիտրման համար ծախսված 0,2513 Ն աղաքրվի ծավալը: Թրվի ինչպիսի՞ ծավալ կպահանջվի մերիլ նարնջագույն ավելացնելուց հետո:

Պատ. 32,09 մլ, 32,09 մլ:

21. Պատրաստել են մեկ լիտր հիմնային լուծույթ, որը պարունակում է 38,0000 գ $NaOH$ և 2,0000 գ մաքուր Na_2CO_3 : Ինչպիսին՝ է ստացված լուծույթի իրական նորմալությունը նրա լրիկ չեզոքացման ժամանակ: Ինչպիսին՝ այդ լուծույթի նորմալությունը սառը պայմաններում ըստ ֆենոլֆտալեինի տիտրելիս:

Պատ. 0,9877 Ն, 0,9688 Ն :

22. 100 մլ քնական ջրի չեզոքացման համար, ըստ մերիլ նարնջագույնի, ծախսվել է 41,00 մլ 0,0200 Ն թքու, ըստ ֆենոլֆտալեինի՝ 2,00 մլ նույն թրվից: Հաշվել HCO_3^- և CO_3^{2-} իոնների պարունակությունը ջրում, արտահայտված մգ -ով մեկ լիտրի համար:

Պատ. 452 մգ HCO_3^- և 24 մգ CO_3^{2-} 1 լ ջրում:

ՕՉՍԻԴԱՑՄԱՆ-ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ

ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Օքսիդացման-վերականգնման եղանակներում օգտագործվում են այն ռեակցիաները, որոնց ընթացքում տեղի է ունենում էլեկտրոնների անցում փոխազդող նյութերի տարրերի (իոնների) միջև։ Այսպիսի ռեակցիաներում էլեկտրոն կորցնող նյութը հանդիսանում է վերականգնիչ, իսկ վերցնողը՝ օքսիդիչ, ընդ որում վերականգնիչն օքսիդանում է, օքսիդիչը՝ վերականգնիչ։ Օքսիդացման և վերականգնման պրոցեսներն ընթանում են միաժամանակ՝ եթե ռեակցիային մասնակցող նյութերից մեկը օքսիդանում է, մյուսը պետք է վերականգնվի։

Վերօքս ռեակցիաները հնարավորություն են տալիս օքսիդիչ տիտրած լուծույթով կատարել տարրեր վերականգնիչների քանակական որոշում և հակառակը։

Վերօքս ռեակցիաները քանակական որոշման նպատակով կարելի է կիրառել միայն այն դեպքում, եթե՝

- 1) պրոցեսն ընթանում է այսպիսի ուղղությամբ,
- 2) ռեակցիան ընթանում է ամրողությամբ՝ քանակապես մինչև վերջ,
- 3) ռեակցող նյութերը փոխազդում են արագ։

Ռեակցիայի ուղղությունը կախված է փոխազդող նյութերի օքսիդացման-վերականգնման պատճենցիալների մեծությունից, որը որոշվում է Ներնստի հավասարմամբ։

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [\text{օքս.}] / [\text{Վեր.}]$$

որտեղ

E – համակարգի պոտենցիալն է,

E° – համակարգի ստանդարտ (նորմայ) պոտենցիալը,

R – գազային հաստատունն է (8,313 ջոուլ/ մոլ · աստիճան),

T – բացարձակ ջերմաստիճանը ըստ Կելվինի, K,

F – Ֆարադեյի թիվն է (96500 կուլոն/մոլ-համարժեք),

n – տված կամ ընդունած էլեկտրոնների թիվն է,

[օքս.] – օքսիդացած ծելի կոնցենտրացիան,

[Վեր.] – վերականգնված ծելի կոնցենտրացիան։

Եթե տեղադրվեն հաստատունների արժեքները և բնական լոգարիթմից կատարվի անցում տասնորդականի, ապա հավասարումը կլինի։

$$E = E^\circ + \frac{0.058}{n} \lg [\text{օքս.}] / [\text{վեր.}] \quad (20^\circ\text{C}-ի համար)$$

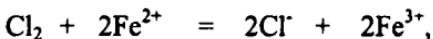
Ստանդարտ էլեկտրոդային պոտենցիալը տվյալ վերօք համակարգի պոտենցիալի արժեքն է այն պայմանի դեպքում, եթե օքսիդացած և վերականգնված ձևերի կոնցենտրացիաները (ակտիվությունները) հավասար են իրար: Այդ դեպքում $\lg[\text{օքս.}] / [\text{վեր.}] = 0$ և $E = E^\circ$:

Յուրաքանչյուր վերօք համակարգի համար E° -ն հաստատուն մեծություն է, որը կարելի է վերցնել աղյուսակից:

Որքան մեծ է տվյալ գույզի ստանդարտ պոտենցիալի արժեքը, այնքան ավելի ուժեղ օքսիդից է դրա օքսիդացած ձևը և բույլ վերականգնիչ վերականգնված ձևը: Բոլոր օքսիդիներից ամենաուժեղը ֆոտրն է, որի $E^\circ_{F_2/2F^-} = +2,87 \text{ V}$:

ՈՒժեղ օքսիդիներից են MnO_4^- -ը թթվային միջավայրում՝ $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1,51 \text{ V}$, $Cr_2O_7^{2-}$ -ը թթվային միջավայրում՝ $E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = +1,33 \text{ V}$, Cl_2 -ը՝ $E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} = +1,36 \text{ V}$, Br_2 -ը՝ $E^\circ_{Br_2/2Br^-} = +1,08 \text{ V}$ և այլն, Fe^{3+} -ը և J_2 -ը համեմատարար քույլ օքսիդիներ են $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77 \text{ V}$, $E^\circ_{J_2/2J^-} = +0,54 \text{ V}$, իսկ Zn^{2+} և Al^{3+} -ը անշափ քույլ օքսիդիներ են. $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ_{Al^{3+}/Al^0} = -1,66 \text{ V}$):

Համապատասխանարար ամենաուժեղ վերականգնիչները ալկալիական և հողալկալիական մետաղներ են, ինչպես նաև Zn , Al և այլ ակտիվ մետաղները: Ստանդարտ պոտենցիալները հնարավորություն են տալիս որոշել երկու տարրեր գույզերի միջև ընթացող ռեակցիայի ուղղությունը: Օրինակ, $Cl_2/2Cl^-$ և Fe^{3+}/Fe^{2+} գույզերից ավելի բարձր ստանդարտ պոտենցիալի արժեքը ունի քորի համակարգը, նշանակում է ռեակցիայի ուղղությունը պետք է լինի:



այսինքն, օքսիդիչի դերում պետք է հանդես գա ավելի մեծ E° -ի արժեք ունեցող գույզի օքսիդացած ձևը՝ Cl_2 -ը, իսկ վերականգնիչի դերում՝ ավելի փոքր E° -ի արժեք ունեցող գույզի վերականգնված ձևը՝ Fe^{2+} -ը:

Սակայն պետք է նկատի ունենալ, որ ստանդարտ պոտենցիալի արժեքը գաղափար է տալիս վերօք ռեակցիայի հնարավոր ուղղության մասին: Կան մի շարք գործուներ, որոնք, ռեալ պայմաններում ազդելով համակարգի պոտենցիալի արժեքի վրա, կարող են ազդել նաև ռեակցիայի ուղղության վրա, փոխելով այն ընդունակությունը մինչև հակադարձը: Նման դեպքեր կը ներկայացնեմ հետագայում, կոնկրետ օրինակների վրա, համապատասխան դրաշտումներ կատարելիս:

ՎԵՐԱՔՄԱՆ ԴԻԿԱՍՈՐՆԵՐ

Վերօք տիտրումների ժամանակ կան եղանակներ, որոնց համար ինդիկատոր չի պահանջվում: Նման առանց ինդիկատորի տիտրումներ կարելի են իրականացնել տարրեր վերականգնիչներ պերմանգամատով որոշելիս,

հատկապես քրու միջավայրում: Այս տիտրումների ժամանակ, մինչև համարժեքության կետին հասնելը, ավելացված ուղակտիվը ծախսվում է՝ կարմրա-մանուշակագույն MnO_4^- իոնը վերածվում է զրեքն անգույն Mn^{2+} -ի, որից հետո կալիումի պերմանգանատի լուծույթի մեջ կարի ավելցուկից լուծույթը ներկվում է վարդագույն:

Վերօքս եղանակով այլ տիտրումներ կատարելիս անհրաժեշտ է օգտվել ինդիկատորներից, որոնք ըստ իրենց գործողության բաժանվում են երկու խմբի. յուրահատուկ ինդիկատորներ, որոնք քիմիական ռեակցիայի մեջ են մտնում տիտրման մասնակից նյութներից որևէ մեկի հետ, և օքսիդացման-վերականգնման իրական ինդիկատորներ, որոնք ռեազիրում են լուծույթի առավելագիահի փոփոխության:

Օքսիդացման-վերականգնման իրական ինդիկատորները ունեն ավելի լմջիանուր կիրառում, որպիստև դրանց վարքը կախված է համակարգի պրոտեզիալի փոփոխությունից: Այս ինդիկատորները նյութեր են, որոնք ընդունակ են դարձնելորեն օքսիդացլու կամ վերականգնվելու, ընդ որում օքսիդացած և վերականգնված ձևերը ունեն տարրեր գույն:

Եթե այդ ձևերը նշանակենք $Ind_{\text{օր}}.$ և $Ind_{\text{վր.}}$, ապա կարծիք է այդ անցումները ցույց տալ հետևյալ հավասարմամբ.

$$\text{Ind}_{\text{opn.}} + \text{ne} \rightleftharpoons \text{Ind}_{\text{utn.}}$$

Նման համակարգը վերօքս զույգ է, որի համար կարելի է գրել Ներնստի հավասարությունը:

$$E = E^o + 0,058/n \lg [Ind_{opu.}] / [Ind_{typ.}]$$

Գույնի համար անելով նույն դատողությունները, որոնք արգեցին բրվա-հիմնային ինդիկատորների գույնի անցման տիրաւյթը որոշելիս (տես էջ 13), կստանանք հետևյալը.

$$E_1 = E^o + 0,058/n \lg l/10 = E^o - 0,058/n \quad (\text{Ind}_{\text{vib.}} \cdot h \text{ qnij} \text{g} \text{p})$$

$$E_2 = E^o + 0,058/n \lg 10/l = E^o + 0,058/n \quad (\text{Ind}_{\text{опу.}} - \text{h анижн})$$

Ինդիկատորի գույնի անցման տիրույթի պոտենցիալը կլինի

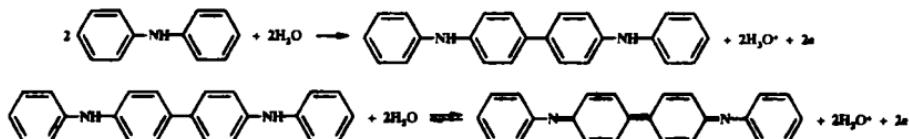
$$E = E^\circ \pm 0,058/n$$

Վերջին հավասարումից երևում է, որ ինդիկատորի գույնի զգալի փոփոխություն առաջանալու համար անհրաժեշտ է լուծույթի պոտենցիալի փոփոխությունը $0,116/n$ -ով: Եթե ինդիկատորի համար $n = 2$, ապա բավարար է, որ պոտենցիալը փոխվի $E^\circ - \text{ից } \pm 0,58 \text{ V}$: Օրինակ դիֆենիլամինի դեպքում դա կլինի ($E^\circ_{\text{դիֆ.ամին}} = +0,76 \text{ V}$):

$$E_1 = 0,76 - 0,058/2 \sim 0,73 \text{ V}$$

$$E_2 = 0,76 + 0,058/2 \sim 0,79 \text{ V}$$

Առավել լայնորեն կիրառվող Վերօքս ինդիկատորներից են դիֆենիլամինը, որի օրիդացումը տեղի է ունենում հետևյալ կերպ:



($E^\circ = +0,76 \text{ V}$), դիֆենիլամինոսուլֆոնաքրում ($E^\circ = +0,84 \text{ V}$), Ֆենիլամինանիլաքրում ($E^\circ = +1,08 \text{ V}$), o,o' -դիֆենիլամինդիլկարբոնաքրում ($E^\circ = +1,26 \text{ V}$):

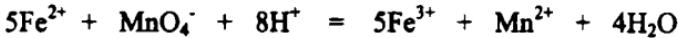
Վերօքս ինդիկատորների հիմնական թերույթունն այն է, որ կախված լուծույթի pH -ից, հաճախ փոխվում է գույնի անցման պոտենցիալի արժեքը: Որոշ ինդիկատորների գույնի փոփոխությունը տեղի է ունենում դանդաղ, կարող են առաջանալ միջանկյալ նյութեր:

ՕՉՍԻԴԱՑՄԱՆ-ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ՏԻՏՐՈՒՄ ԿՈՐԵՐ

Վերօքս տիտրումների ժամանակ ռեակցիային մասնակցող նյութերի կրնցենտրացիաներն անընդհատ փոփոխվում են, ինչի արդյունքում փոփոխվում է նաև լուծույթի պոտենցիալը: Եթե տիտրման տարրերը պահենք համապատասխանող պոտենցիալների արժեքները փոխադրենք գրաֆիկի վրա, կստացվեն տիտրման կորեր, որոնք իրենց տեսքով նման են թթվահիմնային տիտրման կորերին:

Որպես օրինակ քննարկենք Fe^{2+} -ի աղի տիտրումը կալիումի պերմանգանատով և կառուցենք դրան համապատասխանող տիտրման կորը:

Տիտրման հիմքում ընկած է հետևյալ ռեակցիան.



Մինչև տիտրման վերջնակետին հասնելը լուծույթի պոտենցիալը հեշտ է հաշվել $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ համակարգի հիման վրա, որովհետև տիտրման յուրաքանչյուր պահի կարելի է հաշվել լուծույթում Fe^{3+} և Fe^{2+} -ի իոնների կոնցենտրացիաները.

$$E = 0,77 + 0,058/1 \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

Համարժեքության կետից հետո, երբ տրվում է KMnO_4 -ի ավելցուկ, պոտենցիալի արժեքը հեշտ է հաշվել $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ համակարգի հիման վրա ըստ հետևյալ հավասարման.

$$E = 1,51 + 0,058/5 \lg [\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$

Վերօքս եղանակի տիտրման կորերը կառուցելիս տիտրման առաջին կետի համար պոտենցիալի հաշվարկ չեն կատարում: Կոնկրետ քննարկվող դեպքի համար սկզբնակետում լուծույթից բացակայում է Fe^{3+} -ը, նշանակում է E -ի հաշվարկ հնարավոր չէ կատարել:

Ենթադրենք լուծույթին ավելացված է այնքան MnO_4^- իոն, որ փոխազդել է Fe^{2+} իոնների 50%-ը.

$$E = 0,77 + 0,058 \lg(50/50) = 0,77 \text{ V}$$

Fe^{2+} իոնների 99%-ի տիտրման դեպքում

$$E = 0,77 + 0,058 \lg(99/1) = 0,77 + 0,058 \lg 100 = 0,886 \text{ V}$$

Fe^{3+} իոնների 99,9%-ի տիտրման դեպքում

$$E = 0,77 + 0,058 \lg(99,9/0,1) = 0,77 + 0,058 \lg 1000 = 0,944 \text{ V}$$

Համարժեքության կետի պոտենցիալը հաշվում են հետևյալ բանաձևով.

$$E = 1 \cdot E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + 5 \cdot E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} / 1 + 5$$

$$E = (0,77 + 5 \cdot 1,51) / 6 = 1,387 \text{ V}$$

Հետազա կետերի պոտենցիալը հաշվում են ըստ պերմանգանատի համակարգի: Ենթադրենք տրվել է 0,1 մլ պերմանգանատի ավելցուկ.

$$E = 1,51 + 0,058/5 \lg 0,1 \cdot [\text{H}^+]^8 / 100$$

Եթե $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$, ապա

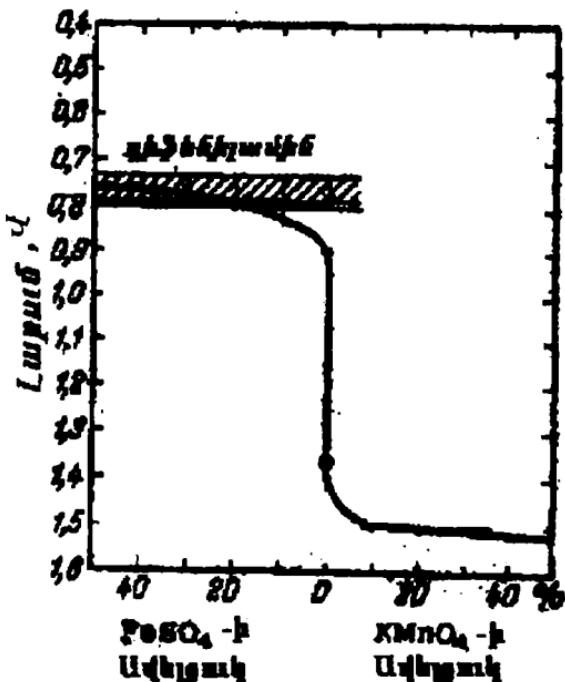
$$E = 1,51 + 0,058 / 5 \lg 10^{-3} = 1,475 \text{ В}$$

Պոտենցիալի թոփշքը տիտրման վերջնակետում կազմում է

$$1,475 \text{ В} - 0,944 \text{ В} = 0,531 \text{ В},$$

իսկ համարժեքության կետի պոտենցիալը չի գտնվում թոփշքի միջին մասում:

Զննարկվածը գրաֆիկի վերածելիս ստացված տիտրման կորի տեսքը բերված է նկար 12-ում:



Նկ. 12. $FeSO_4$ -ի տիտրումը $KMnO_4$ -ով ($[H^+] = 1 \text{ мոլ/լ}$)

Ինչպես բբվա-հիմնային տիտրումներում էր, այս դեպքում էլ տիտրման կորի վրա առկա է տիտրման վերջնակետին համապատասխանող թոփշքի՝ պոտենցիալի թոփշքի մարզ, որի մնձությունը կախված է փոխագործ համակարգերի E° -ների տարրերությունից. որքան մեծ է այդ տարրերությունը, այնքան մեծ է թոփշքի մարզը:

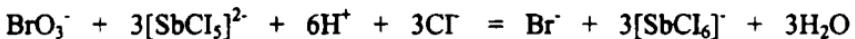
Վերօքս եղանակով տիտրումներ կատարելիս ինդիկատորի ընտրությունը կատարվում է այն սկզբունքով, որ վերջինիս գրյանի փոփոխության պոտենցիալի տիրույթը (կամ E° -ն) գտնվի տիտրման վերջնակետին համապատասխանող պոտենցիալի թոփշքի տիրույթում:

ՎԵՐՈՔՍՄՆԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ի տարրերություն չեղքացնան ռեակցիաների, վերօքս ռեակցիաները շատ հաճախ դարձելի են և ընթանում են ոչ բավարար արագությամբ, որն անհրաժեշտ է ծավալաչափական եղանակով քանակական որոշումներ կատարելիս:

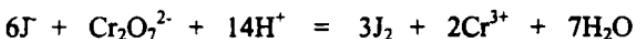
Փոխագրող սիստեմների E° -ների արժեքը հնարավորություն է տալիս միայն ննրադրել ռեակցիայի հնարավորության նասին: Սիստեմը կարող է լինել շատ ուժեղ օքսիդիչ՝ ունենալ E° -ի մեծ արժեք, սակայն փոխագեցությունը վերականգնիչների հետ ընթանա շափազանց դանդաղ: Սա է պատճառը, որ այս եղանակով տիտրումներ կատարելիս, շատ հաճախ, անհրաժեշտ է լինում որևէ ծևով միջամտել՝ ռեակցիան արագացնելու համար:

Առաջին գործոնը, որն օգտագործում են ռեակցիան արագացնելու համար, դա զերմաստիճանի բարձրացումն է: Հայտնի է, որ զերմաստիճանի բարձրացումը 10° -ով ռեակցիան արագացնում է 2-4 անգամ: Որպես ցայտուն օրինակ կարելի է բերել բրոմատաշափական եղանակով անտիմոնի քանակական որոշման ռեակցիան.



Նկատի ունենալով, որ սեմյակային զերմաստիճանում այս ռեակցիան ընթանում է շատ դանդաղ, տիտրումը կատարում են $70\text{-}80^\circ$ զերմաստիճանում, որի դեպքում ռեակցիայի արագությունը զգալի մեծանում է:

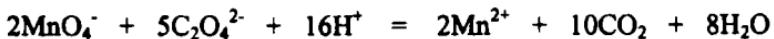
Երկրորդ գործոնը փոխագործ նյութերի և ջրածին իոնի կոնցենտրացիայի փոփոխությունն է: Օրինակ,



Դանդաղ ընթացող այս ռեակցիան կարելի է արագացնել մեծացնելով H^+ և J^- իոնների կոնցենտրացիաները: Երրորդ գործոնը ռեակցիայի արագության վրա ազդող կատալիզատորի առկայությունն է: Կատալիզատորները նյութեր են, որոնք փոխում են ռեակցիայի արագությունը: Եթե նյութը արագացնում է ռեակցիան, կոչվում է դրական կատալիզատոր, եթե դանդաղ դենում է՝ բացասական կատալիզատոր (հնիքիտոր):

Կատալիզատոր կարող է լինել ինչպես կօդմնակի նյութը, այնպես էլ ռեակցիայի արգասիքը (հնիքակատալիք):

Ինքնակատալիզոր ռեակցիայի օրինակ է բրբնջկատ իոնների փոխագեցությունը պերմանգանատ իոնների հետ, որն արագանում է, եթե լուծույթում սկսում են կուտակվել ռեակցիայի արգասիք հանդիսացած Mn^{2+} իոնները, որոնք տվյալ ռեակցիայի համար դրական կատալիզատոր են.



Ռեակցիայի արագության վրա կարող են ազդել նաև ինդուցված (զուգրված) ռեակցիաները:

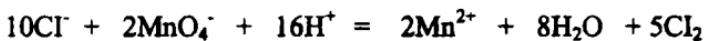
Սրա էությունը հասկանալու համար ենթադրենք, որ լուծույթում կան A և C նյութերը, որոնց փոխազդեցության ռեակցիայի արագությունը զրո է: Եթե այդ նույն լուծույթ նոցվի B նյութը, որը A-ի հետ փոխազդում է արագ, ապա արագանում է նաև A-ի և C-ի միջև ընթացող ռեակցիան: Սա նշանակում է, որ A-ի և B-ի միջև ընթացող ռեակցիան առաջ է բերում (ինդուցում է) փոխազդեցություն A-ի և C-ի միջև: A-ն անվանում են ակտոր, B-ն՝ ինդուկտոր, իսկ C-ն՝ ակցեպտոր:

Ինդուկտորն, ի տարրերություն կատալիզատորի, ռեակցիային մասնակցելով փոխարկվում է այնպիսի մի նյութի, որը նորից չի վերածվում ինդուկտորի ելային վիճակին:

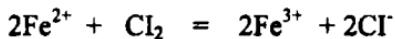
Որպես օրինակ քննարկենք Fe^{2+} -ի օքսիդացումը կալիումի պերմանգանատով քրիզային միջավայրում.



Այս ռեակցիայում շափազանց կարևոր է, թե H^+ իոնները որ քրվի ձևով կմտցվեն լուծույթ: Եթե դա ծծմբական քրուն է, ապա երկարի քամակական որոշումը կատարվում է շատ ճիշտ: Բայց եթե ավելացված է աղաքրու, պերմանգանատի ծախսը մեծանում է: Սա նշանակում է, որ այն ծախսվում է նաև մի այլ, կողմնակի ռեակցիայի վրա: Եթե նկատի ունենանք, որ տիտրվող լուծույթից գալիս է Cl_2 -ի հոտ, դժվար չէ պատկերացնել ռեակցիան.



Սակայն հայտնի է, որ Cl_2 -ը ընդունակ է օքսիդացնելու Fe^{2+} իոններին ըստ հետևյալ ռեակցիայի.



Եթե ամրող առաջացած Cl_2 -ը ծախսվեր $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ռեակցիայի վրա, ապա որոշման պիսալ չէր լինի, քանի որ առաջացած Cl_2 -ը համարժեք է ծախսված KMnO_4 -ին: Բայց քանի որ Cl_2 -ի մի մասը ցնդում և հեռանում է, ապա KMnO_4 -ի ծախսը կլինի ավելի շատ և տիտրման արդյունքները՝ ոչ ճիշտ: Չարաղրպածից պարզ է դառնում, որ MnO_4^- -ի և Fe^{2+} -ի միջև ընթացող ռեակցիան ինդուցում է MnO_4^- -ի փոխազդեցությունը Cl^- -ի հետ:

ՊԵՐՍԱՆԳԱՆԱՏԱԿԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

Եղանակը եիմնված է պերմանգանատ իոնի օքսիդից հատկության վրա: Օքսիդացումը կարելի է կատարել տարրեր միջավայրերում:

Եթե օքսիդացումը պերմանգանատով կատարվում է թթվային միջավայրում, ապա տեղի է ունենում MnO_4^- -ի վերականգնում մինչև Mn^{2+} :



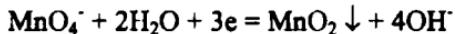
$KMnO_4$ -ի մոլ-համարժեքը հավասար է

$$\zeta = 158,03 / 5 = 31,61 \text{ g},$$

իսկ համակարգի առոտենցիալ որոշվում է եետևալ բանաձևով.

$$E = E^\circ + 0,058 / 5 \lg[MnO_4^-][H^+]^8 / [Mn^{2+}] \quad (E^\circ = + 1,51 \text{ V})$$

Եթե ռեակցիան կատարվում է եիմնային կամ չեզոք միջավայրում, ապա $Mn(VII)$ -ը վերականգնվում է մինչև $Mn(IV)$, առաջացնելով MnO_2 նստվածքը



Այս դեպքում $KMnO_4$ -ի մոլ-համարժեքը հավասար է

$$\zeta = 158,03 / 3 = 52,68 \text{ g}$$

իսկ MnO_4^- / MnO_2 համակարգի $E^\circ = + 0,59 \text{ V}$:

Բերված E° -ների արժեքներից երևում է, որ թթվային միջավայրում կալիումի պերմանգանատն անհամեմատ ուժեղ օքսիդից է, քան եիմնային կամ չեզոք միջավայրերում:

Պերմանգանատաշափական եղանակով տիտրումները սովորաբար կատարում են թթվային միջավայրում, քանի որ այդ դեպքում խիստ բարձր է դրա օքսիդից ուժը, քացի դրանից, վերականգնման արգասիք հանդիսացող Mn^{2+} իոնները անգույն են, ի տարրերություն եիմնային միջավայրում առաջացող MnO_2 -ի, որը գորշ գույնի նստվածք է:

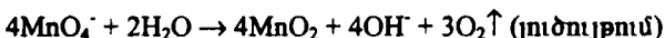
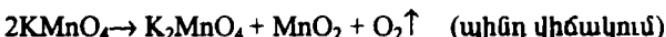
Այս եղանակը առանց ինդիկատորի տիտրման եղանակ է: Ինդիկատորի դերում հանդիս է զալիս վարդամանուշակագույն MnO_4^- իոնը, որի 1 կարգի ավելցուկը տիտրման վերջնակետում լուծույթը ներկում է քաց վարդագույն: Այս առումն է MnO_2 -ի նստվածքի առկայությունը կխանգարի տիտրման ավարտը ճիշտ որոշելուն:

KMnO₄-ի ԱՇԽԱՏՄԱՆՔԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒԹԻՒՆ ՊԱՏՐԱՍՈՒՄ և ՏԻՏՐԻ (ՆՈՐՄԱԼԻԹՅԱՆ) ՈՐՈՇՈՒՄ

ա) Լուծույթի պատրաստումը

Սովորաբար պերմանգանատի աշխատանքային լուծույթը պատրաստում են 0,02- 0,05 Ն, քանի որ այս կոնցենտրացիայի լուծույթի 1 կարգը ~ 50,00 մլ լուծույթը կարող է ներկել բաց վարդագույն և հնարավորություն տալ որոշելու տիտրման վերջնակետը:

Կալիումի պերմանգանատի ճիշտ կոնցենտրացիայի լուծույթ, միանգամից կշռվածք վերցնելով, հնարավոր չէ պատրաստել, որովհետև ինչպես չոր աղ վիճակում, այնպես էլ լուծույթում այն նմրարկվում է քայրայնան (հաստկապես լույսի ազդեցության դեպքում).



MnO_2 -ի առկայությունը խառնուրդում կատալիտիկորեն արագացնում է պերմանգանատի քայրայումը՝ հանդես գալով որպես դրական կատալիզատոր:

Այստեղից հետևում է, որ սկզբում պետք է պատրաստել պահանջվող մոտավոր կոնցենտրացիայի լուծույթ, քաղնել մնա որոշ ժամանակ (7-10 օր կամ էլ պատրաստելուց հետո 1-2 ժամ եռացնել), որից հետո ֆիլտրել և հաստատել լուծույթի տիտրը որևէ ստանդարտի (նևանյութի) օգնությամբ:

KMnO₄-ի հետ աշխատելիս անհրաժեշտ է իշխել որ այն օրսիդացնում է ուստինը, խեցելին խցանները, բուղը և այլ նյութեր: Լուծույթի ֆիլտրումը կատարում են ապակն ֆիլտրող տիգելով, լուծույթը պահում են մուգ գույնի ապակե անորի մեջ, փակելով թերանը ապակե խցանով:

KMnO₄-ի 1 լ 0,05 Ն լուծույթ պատրաստելու համար աղի կշռվածքը վերցնում են տեխնիկական կշեռքի վրա

$$1 \text{ մոլ-համ.} - 31,6100 \text{ գ}$$

$$0,05 \text{ մոլ-համ.} - x$$

$$x = 31,6100 \cdot 0,05 = 1,5800 \text{ գ}$$

Կշռում են ~ 1,6000 գ KMnO₄, լիտրանոց ապակյա գլանով վերցնում են 1 լ թորած ջուր, մի նասը տաքացնում են և, քիշ-քիշ քաժիններով տաք ջուր ավելացնելով քածակի կամ կուրայի մեջ, լուծում են աղը (սառը ջրում դժվար է լուծվում): Լուծված նասը զգուշությամբ փոխադրում են լիտրանոց ապակե անորի մեջ, մնացած բյուրենների վրա դարձյալ ավելացնում են տաք ջուր մինչև ամրող աղը լուծվի: Լուծույթը ստուգնում են մինչև սենյակային ջերմաստիճան, ավելացնում մնացած ջուրը: Պատրաստված լուծույթը

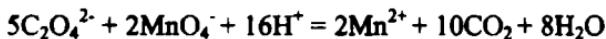
թղ 7-10 օր մնալուց հետո ֆիլտրում են ապակե ֆիլտրող տիզելով կամ էլ սիֆոնի օգնությամբ լուծույթը քածանում են անորի հատակին նստած MnO_2 -ի փաթիլներից:

բ) Աշխատանքային լուծույթի տիտրի որոշումը

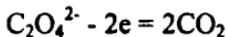
Կալիումի պերմանգանատի լուծույթի տիտրի հաստատման համար որպես ստանդարտներ առաջարկված են տարրեր նյութեր. թրթնջկաթրուն՝ $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, նատրիումի թրթնջկատը՝ $Na_2C_2O_4$, արսեն(III)-ի օքսիդը՝ As_2O_3 , կալիումի երկարոցիանիլը՝ $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, մետաղական երկարը և այլն:

Նշված նյութերից ավելի հարմար են թրթնջկաթրուն և նատրիումի թրթնջկատը, որոնք հեշտությամբ մաքրվում են վերաբյուրեղացմամբ: Այս երկուսից ավելի հեշտ վերաբյուրեղացվում է $Na_2C_2O_4$ -ը, որը նաև առավել կայուն է (թրթնջկաթրուն կարող է կորցնել ջուր):

Թրթնջկատ իոնների և պերմանգանատի միջև ընթացող ռեակցիայի վերջնական հավասարումը հետևյալն է.



Թրթնջկատ իոնների օքսիդացումը ընթանում է հետևյալ սխեմայով



հետևաբար, ինչպես թրթնջկաթրվի, այնպես էլ նատրիումի թրթնջկատի մոլ-համարժեքները հավասար կլինեն մոլային զանգվածի կեսին.

$$\zeta_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126,06 / 2 = 63,0300 \text{ g}$$

$$\zeta_{Na_2C_2O_4} = 134,00 / 2 = 67,00 \text{ g}$$

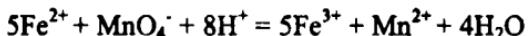
Թրթնջկատ իոնների փոխազդեցությունը պերմանգանատի հետ ընթանում է դանդաղ, դրա համար էլ տիտրումը կատարում են $70-80^\circ C$ տաքացրած լուծույթում, առաջին կաթիլները տալիս են դանդաղ, խառնում մինչև գունաթափվելը, որից հետո ռեակցիան արագանում է շնորհիվ միջավայրում առաջացած Mn^{2+} իոնների և տիտրումը շարժոնակում են սովորական ձևով ավելացնելով $KMnO_4$ -ի լուծույթ այնքան, մինչև վերջին 1 կաթիլց լուծույթը ներկվի բաց վարդագույն: Որպես միջավայր ավելացնում են ծծմբական քրու:

Փոքր ընթացքը: Տիտրման կոլթայի մեջ վերցնում են $15-20$ մլ 2Ն H_2SO_4 -ի լուծույթ, տաքացնում մինչև $80-85^\circ C$:

Ստանդարտի լուծույթից պիտի ստում վերցնում են 25,00 մլ և լցնում ծծմբական թթվի տաք լուծույթի վրա* և տիտրում տաք լուծույթը նախօրոք բյուրեստի մեջ լցված KMnO_4 -ի լուծույթով: Տիտրման գործողությունը կատարում են վերը նկարագրված ձևով: Ընդունակությունը կատարում են առնվազն երեք անգամ և ըստ պիտի մասնակի միջին ժամանակաշրջանի կատարում են տիտրի (նորմալության) հաշվարկը:

ԵՐԿԱԹԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

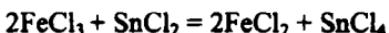
Այս որոշումը ունի շատ կարևոր նշանակություն տարրեր օրյեկտներում, հատկապես համբերում երկարի որոշման համար: Որոշման հիմքում ընկած է Fe^{2+} իոնների օրսիդացումը MnO_4^- իոններով:



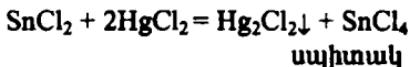
Եթե անալիզվող նմուշում երկարը Fe^{2+} վիճակում է, ապա տիտրումը կատարում են ծծմբաբերված միջավայրում, ավելացնելով այնքան պերմանգանատ, մինչև լուծույթը ներկվի բաց վարդագույն:

Եթե անալիզվող նմուշը պարունակում է Fe^{3+} իոններ, ապա անհրաժեշտ է կատարել դրա նախնական վերականգնումը մինչև Fe^{2+} , որից հետո անցնել որոշմանը: Fe^{3+} -ի վերականգնումը կարելի է կատարել տարրեր վերականգնիչներով: Ծծմբաջրածնով, SnCl_2 -ով, տարրեր մետաղներով կամ դրանց ամազգամաներով:

Վերականգնումը անազի քլորիդով կատարվում է աղաբբվային միջավայրում:

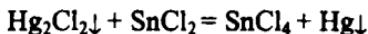


Անազի քլորիդի ավելցուկ տալ չի կարելի, քանի որ լինելով ուժեղ վերականգնիչ այն կարող է փոխադրել պիտի մանգանատի հետ: Սակայն դրա ավելցուկը անհրաժեշտ է երկարի քանակական վերականգնման համար: Այդ ավելցուկից ազատվելու համար լուծույթին ավելացնում են HgCl_2 , որը փոխադրում է SnCl_2 -ի ավելցուկի հետ.



Առաջացած Hg_2Cl_2 -ի նստվածքը չի փոխադրում պիտի մանգանատի հետ, իսկ HgCl_2 -ի ավելցուկը՝ Fe^{2+} -ի հետ: Սակայն եթե SnCl_2 -ի մեջ ավելցուկ է տրված, հնարավոր է Hg_2Cl_2 -ի վերականգնումը մինչև մետաղական սնդիկ (սալիտակ նստվածքը գորշանում է)

* Բրբնձկաբբվի լուծույթը տարացնել և եռացնել չի կարելի. այն կարող է քայլացնել և մասամբ ցնդիլ՝ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$



Մետաղական սմղիկը փոխազդում է պերմանգանատի հետ և մեծացնում դրա ծախսը: Ասվածից հետևում է, որ Fe^{3+} -ի վերականգնումը Sn^{2+} -ով կատարելիս պետք է խիստ կարգավորել SnCl_2 -ի ավելցուկը և արագ ավելացնել HgCl_2 :

Երկարի որոշումը աղաբթվային միջավայրում կատարելիս հնարավոր է Cl^- իոնների օքսիդացում պերմանգանատով, որն առաջ է բերում վերջինիս ծախսի մեծացում և անալիզի սխալ: Դրանից խուսափելու համար տիտրումը կատարում են հատուկ խառնուրդի ներկայությամբ, որը կրծքում է պաշտպանիչ խառնուրդ (Ֆիմերմանի-Ռեյնհարդտի խառնուրդ) և պարունակում է MnSO_4 , H_3PO_4 և H_2SO_4 որոշակի կոնցենտրացիաներով:

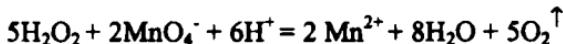
Mn^{2+} -ի ներկայությունը խանգարում է Cl^- -ի օքսիդացմանը, ֆուֆորական թրուն տիտրման արդյունքում առաջացած Fe^{3+} -իոնները կապում է անգույն ֆուֆատային կոմպլեքսի մեջ՝ $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, և մինչև համարժեքության կետին հասնելը լուծույթը մնում է անգույն (քացառվում է դեղին գույն ունեցաղ Fe^{3+} -ի գլորիդային կոմպլեքսների առաջացումը), դրանով հեշտացնելով համարժեքության կետի ճիշտ որոշումը:

Փոքր ի ը ն ք ը ը: Եթե անալիզվող նմուշը Fe^{2+} -ի աղ է, ապա պիտի օգնությամբ վերցնում են հետազոտվող լուծույթի 25,00 մլ փոխադրում տիտրման կորպայի մեջ, ավելացնում 10-15 մլ 1 : 4 նորացրած H_2SO_4 -ի լուծույթ և տիտրում պերմանգանատի լուծույթով մինչև լուծույթում հայտնվի բաց վարդագույն գունավորում: Տիտրման վերջնակետը ավելի ցայտուն դարձնելու համար, բացի ծծմբական թթվից, կարելի է ավելացնել նաև ֆուֆորական թրուն:

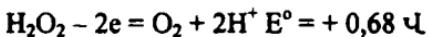
Տիտրումը կրկնում են առնվազն երեք անգամ և ըստ պերմանգանատի լուծույթի ծախսի կատարում հաշվարկները:

ԶՐԱԾՆԻ ՊԵՐՈՔԱՒԴԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Պերմանգանատաշափական եղանակով ջրածնի պերօքսիդի որոշումը հիմնված է հետևյալ ուսակցիայի վրա.



Ջրածնի պերօքսիդի օքսիդացումը տեղի է ունենում հետևյալ ձևով.



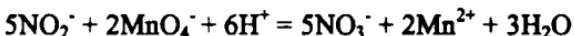
$$\zeta_{\text{H}_2\text{O}_2} = M / 2 = 34,02 / 2 = 17,01 \text{ q}$$

Փոքր ի ը ն ք ը ը: Անալիզ կատարելու համար վերցնում են ջրածնի պերօքսիդի ճիշտ կշռվածք այն հաշվով, որ 250 մլ-ոց չափման կոլքայում նորացնելուց հետո ստացվի ~ 0,02 Ն լուծույթ: Այդ լուծույթի 25,00 մլ-ը փոխադրում են տիտրման կորպայի մեջ, ավելացնում 5-10 մլ 1 : 4 նու-

բացրած ծծմբական թքու և տիտրում են պերմանգանատի աշխատանքային լուծույթով: Տիտրումները 2-3 անգամ կրկնելուց հետո նման արդյունքներից հաշվում են միջին ծախսը և հաշվում ջրածնի պերօքսիդի լուծույթի նորմալությունը: Որից հետո հաշվում են վերցրած կշռվածքում H_2O_2 -ի պարունակությունը (այսինքն 250 մլ-ում) և պատասխանը արտահայտում տոկոսներով:

ՆԻՏՐԻՏՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

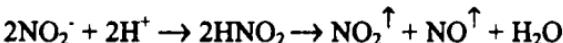
Որոշումը հիմնված է հետևյալ ռեակցիայի վրա.



Եթե որոշվող նյութը $NaNO_2$ է, ապա

$$\zeta_{NaNO_2} = M / 2 = 69,00 / 2 = 34,50 \text{ g}$$

Նիտրիտի լուծույթը թթվեցնելիս առաջանում է անկայուն ազոտային թքու, որը քայլայվում է անջատելով ազոտի օքսիդներ.



Սա է պատճառը, որ նիտրիտի որոշման ժամանակ կիրառում են տիտրման հակառակ տարրերակը՝ որոշվող լուծույթը լցնում են բյուրետի մեջ, տիտրման կոլրայում վերցնում պերմանգանատի թթվեցրած լուծույթը: Ռեակցիան արագացնելու համար տիտրումը կատարում են մինչև $40-50^\circ C$ տարացրած լուծույթում: Նիտրիտի որոշման այս եղանակը հայտնի է որպես Լունգեի եղանակ և կիրառվում է համեմատաբար ավելի քիչ (որոշման սխալը $\sim 1\%$):

Հայտնի է նաև նիտրիտների պերմանգանատաշափական որոշման անողակի եղանակ՝ ավելցուկի ետ տիտրման եղանակ, որի դեպքում տախու են պերմանգանատի ավելցուկ, թքու, սպասում են $10-15$ րոպե մինչև ռեակցիան ավարտվի, որից հետո պերմանգանատի ավելցուկը տիտրում են որևէ վերականգնիչով կամ որոշում են յոդաշափական եղանակով:

Փոքր ծի ընթացքու պատահին տարրերակով: Վերցնում են անալիզ-վող նիտրիտի ծիշտ կշռվածք մոտավորապես այն հաշվով, որ այն 250 մլ-շափման կոլրայի մեջ նոսրացնելով ստացվի $\sim 0,02$ Ն լուծույթ: Պատրաստված լուծույթից լցնում են բյուրետի մեջ, տիտրման կոլրայում վերցնում են պերմանգանատի 25,00 մլ աշխատանքային լուծույթ, ավելացնում նույնքան 1 : 4 նոսրացրած ծծմբական թքվի լուծույթ, նոսրացնում են ~ 250 մլ ջրով, տարացնում մինչև $40-50^\circ C$ և տիտրում նիտրիտի լուծույթով մինչև վերջին մեկ կարիլից պերմանգանատի գույնը անհետանա՞լ լուծույթը անգունանա:

Տիտրումները կատարում են 2-3 անգամ, իրար մոտ թվերից վերցնում են միջին ծախսը և կատարում հաշվարկները: Պատասխանը արտահայտում են անալիզվող նմուշում նիտրիտի տոկոսներու:

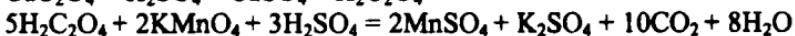
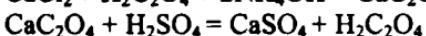
ԿԱԼՅԻՌՈՒՄ ՈՐՈՇՈՒՄ ԿԱԼՅԻՌՈՒՄ ԿԱՐԲՈՆԱՏՈՒՄ

Հայտնի է, որ կալցիում իոններին բնորոշ չեն վերօքս հատկություններ: Կալցիումի որոշումը պերմանգանատաշափական եղանակով անուղղակի որոշում է, որը հիմնված է կալցիումի թրթնջկատի քիչ լուծելի նստվածքի առաջացման վրա: Որոշումը կարելի է իրականացնել ավելցուկի ետ տիտրման եղանակով, տալով թրթնջկատի հայտնի կոնցենտրացիայի լուծույթ ավելցուկով, նստվածքի ֆիլտրումից և լվացումից հետո կատարում են թրթնջկատի ավելցուկի տիտրում պերմանգանատով և տարբերությամբ որոշում կալցիումը:

Որոշման մյուս տարբերակի դեպքում դարձյալ ստանում են կալցիումի թրթնջկատի նստվածքը, ֆիլտրում, լվանում, որից հետո լուծում են ծմբական թրվում և լուծույթ անցած թրթնջկարքուն տիտրում են պերմանգանատի աշխատանքային լուծույթով: Քանի որ թրթնջկատ իոնները համարժեք են կալցիում իոններին, ապա պերմանգանատի ծախսը համարժեք է կալցիումին (տեղակալման եղանակ):

Այս երկու եղանակներից առավել կիրառականը երկրորդն է, որը կրննարկենք մանրամասն:

Եթե անալիզվող նմուշը CaCO_3 -ն է, ապա որոշման հիմքում ընկած են հետևյալ ռեակցիաները.



Փոքը ի ը ն թ ա ց ք ը : CaCO_3 -ի ճիշտ կշռվածքը վերցնում են այն հաշվով, որ լուծելուց և մինչև 250 մլ նուրացնելուց հետո ստացվի $\sim 0,02$ ն - լուծույթ: Քանի որ CaCO_3 -ի մոլ-համարժեքը հավասար է 50 գ, նշանակում է կշռվածքը պեսք է լինի նոտավորապես

$$0,02 \cdot 50 \cdot 250 / 1000 = 0,2500 \text{ g}$$

Անալիտիկ կշռքի վրա կշռում են 0,2-0,3 գ (պարտադիր չէ ճիշտ 0,25 գ) նմուշ, չոր ծագարի օգնությամբ փոխադրում 100 մլ կոլրայի կամ բաժակի մեջ, ժամացույցի ապակու վրա և ծագարի պատերին մնացած հաստիկները լվանում են ջրով: Որից հետո, առանց ծագարը հեռացնելու, քիչ-քիչ ավելացնում են 1 : 1 նուրացրած աղաքքու, տաքացնում են լուծույթը և անընդհատ խառնելով լուծում են CaCO_3 -ը: Վերջինս ամբողջությամբ լուծվելուց հետո ստացված լուծույթը նույն ծագարի օգնությամբ փոխադրում են 250 մլ-ոց շաբման կոլրայի մեջ, որից հետո ծագարը և լուծման համար օգտագործված կոլրան մի քանի անգամ ողողում թորած ջրով: Լուծույթը սառելուց

հետո բորած ջրով նոսրացնում են մինչև նիշը և լավ խառնում: Ստացված լուծույթից պիտի վերցնում են 25,00 մլ, փոխադրում կռնածեն կոլքայի մեջ, ավելացնում թրթնչկարբի 5%-ոց 10մլ լուծույթ, 60-70 մլ ջուր և 1-2 կարի մերիլ նարնջագույն: Լուծույթը 70-80°C տաքացնելուց հետո կաթիկ-կարիլանընդհատ խառնելու պայմաններում, ավելացնում են 1 : 1 նոսրացրած NH₄OH-ի լուծույթը մինչև անջատվի նստվածքը և լուծույթը վարդագույնից դառնա դեղին: Որից հետո կոլքան դնում են ջրային կամ ապազի բաղնիքի վրա և բողնում մինչև նստվածքը ամբողջությամբ նստի բաժակի հատակին:

Լուծույթը սառելուց հետո նստվածքը ֆիլտրում են կամ ապակե N 4 ֆիլտրող տիգենլով, կամ էլ կապրուտ ժապավենով ֆիլտրի թրթով և լվանում սառը բորած ջրով՝ թրթնչկատ իոնների ավելցուկից ազատվելու համար: Լվացումը կարելի է համարել բավարար, եթե ֆիլտրատի վերջին կաթիլները տան Cl⁻ իոնների համար բացասական ռեակցիա (սոուգել AgNO₃-ով կամ Hg₂(NO₃)₂-ով):

Մաքուր նստվածքը լուծում են տաք ծծմբական թրթի մեջ: Եթե ֆիլտրումը կատարվել էր թրթն ֆիլտրով, ապա այն ծակում են ապակե ծողիկով և հնարավորին չափ քիչ ծավալի տաք ջրով լվանալով նստվածքը փոխադրում են կոլքայի մեջ, որից հետո ֆիլտրի ամբողջ մակերեսը լվանում են 80-100 մլ 10%-ոց տաք ծծմբական թրթով, որից հետո 2-3 անգամ էլ տաք բորած ջրով: Ստացված լուծույթը տաքացնում են մինչև 70-80°C և լուծույթ անցած թրթնչկատ իոնները տիտրում են պերմանգանատի աշխատանքա-յին լուծույթով:

Հաշվարկմերը կատարելիս պետք է նկատի ունենալ, որ տիտրված թրթնչկարբուն համարժեք է կալցիում իոններին:

Ենթադրենք տիտրման վրա ծախսվել է պերմանգանատի 24,50 մլ 0,0204 Ն լուծույթ: Նշանակում է անալիզվող լուծույթի 25,00 մլ-ից ստացված նստվածքը պարունակում է

$$0,0204 \cdot 24,50 / 1000 = 0,0004998 \text{ մոլ-համարժեք CaC}_2\text{O}_4:$$

Քանի որ թրթնչկատ իոնների օքսիդացումը պերմանգանատով երկէ-լեկտրոնային ռեակցիա է, ուրեմն Ca²⁺-ի մոլ-համարժեքը պետք է լինի 20,04 գ: 25,00 մլ-ում պարունակվող Ca-ի զանգվածը կլինի.

$$0,0004998 \cdot 20,04 = 0,01002 \text{ գ}$$

250 մլ-ում կպարունակվի $0,01002 \cdot 10,00 \text{ գ} = 0,1002 \text{ գ Ca}$, որից հետո էլ կարելի է կատարել տոկոսային պարունակության որոշումը:

ԵՐԿՐՈՄԱՏԱՎԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

Եղանակը հիմնված է քրու միջավայրում երկրումատ իոնների օքսիդիչ հատկության վրա: Եղանակի հիմքում ընկած է.



Կիսառեակցիան, ըստ որի կալիումի երկրումատի մոլ-համարժեքը հավասար է մոլային զանգվածի $1/6 \cdot \text{իմ} \cdot 294,2 / 6 = 49,03$ գ: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ համակարգի ստանդարտ պոտենցիալը՝ $E^\circ = +1,33$ Վ, որը հնարավորություն է տալիս երկրումատով տիտրումները իրականացնել աղաքային միջավայրում ($E^\circ_{\text{Cl}_1/2\text{Cl}^-} = +1,36$ Վ) ի տարրերություն պերմանգանատաշափական եղանակի: Սակայն աղաքայի կոնցենտրացիան 2 Ն-ից բարձր լինելու դեպքում տաքացման պայմաններում երկրումատ իոնները օքսիդացնում են Cl^- իոններին մինչև Cl_2 : Համեմատած կալիումի պերմանգանատի հետ կալիումի երկրումատը կիրառվում է ավելի հազարեավ, որովհետև վերջինիս օքսիդիչ հատկությունը պակաս է և երկրումատի հետ որոշ ռեակցիաներ ընթանում են դանդաղ: Կալիումի երկրումատը պերմանգանատի հանդեպ ունի ևս մի քանի առավելություն:

Դրանցից են.

1. Վերաբյուրեղացրած և $150\text{-}200^\circ\text{C}$ -ում չորացրած աղը ստացվում է քիմիապես նաքուր, քիմիական բանաձևին խիստ համապատասխան: Ծիշտ կշռվածք վերցնելով կարելի է պատրաստել տիտրած լուծույթ:

2. Փակ անորում պահպող լուծույթը չափազանց կայուն է: Այն չի քայլայվում ոչ ժամանակի ընթացքում, ոչ էլ եռացնելիս, եթե նույնիսկ լուծույթը քրկեցրած է:

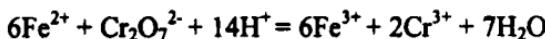
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ի թերությունն այն է, որ վերականգնման արգասիքը՝ Cr^{3+} -իոնները գունավոր են և դրանց ներկայությունը լուծույթում դժվարացնում է տիտրման վերջնակետի որոշումը:

Այս եղանակում, ի տարրերություն պերմանգանատաշափականի, տիտրման վերջնակետը որոշելու համար օգտագործում են վերօք ինդիկատորներ. դիֆենիլամին, դիֆենիլամինոտոլֆոնաքայի նատրիումական աղը, ֆենիլանտրանիլաքայի:

Որպես աշխատանքային լուծույթ սովորաբար օգտագործում են $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ի 0,05 կամ 0,1 Ն լուծույթները:

ԵՐԿԱԹԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Կալիումի երկրումատի կիրառման կարևորագույն օրինակը Fe^{2+} -ի որոշումն է, որը հիմնված է բքվային միջավայրում Fe^{2+} -ի օքսիդացման վրա.



Որոշումը կատարում են ուղղակի տիտրմամբ:

Այս տիտրման համար խիստ անհրաժեշտ է ճիշտ ինդիկատորի ընտրությունը: Եթե որպես ինդիկատոր վերցվի դիֆենիլամինը, որի $E^{\circ} = + 0,76$ Վ, ապա ինդիկատորի օքսիդացած ձևի գույնը՝ կապտամանուշակագույն, կիայտնվի համարժեքության կետից շուտ, եթե տիտրվում է Fe^{2+} -ի մոտավորապես 50%-ը. որովհետև այդ պահին լուծույթի պոտենցիալը կլինի.

$$E = 0,77 + 0,058 \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 0,77 + 0,058 \lg 1 = 0,77\text{Վ:}$$

Իսկ եթե որպես ինդիկատոր օգտագործվի ֆենիլամիլարբոն, որի

$E^{\circ} = + 1,08$ Վ, ապա ինդիկատորի գույնի փոփոխությունը կիամապատախանի տիտրման վերջնակետին և ճիշտ ժամանակին լուծույթում կիայտնվի օքսիդացած ձևի գույնը՝ կարմրամանուշակագույն: Սակայն դիֆենիլամինը կարենի է օգտագործել որպես ինդիկատոր, եթե տիտրվող լուծույթին H_2SO_4 -ի հետ ավելացվի նաև H_3PO_4 , որի ներկայությամբ Fe^{3+} լուները կապվում են կայուն ֆուֆատային կոմպլեքսի մեջ $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ և մինչև համարժեքության կետին հասնելը լուծույթի E -ն մնում է $+ 0,77\text{Վ}-ից$ փոքր:

Փոքրի ընթացքը 25,00 մլ հետազոտվող լուծույթին ավելացնում են 25,00 մլ թթվային խառնուրդ ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$), 1-2 կարիլ 1%-ոց դիֆենիլամինի ծծմբաբարվային լուծույթ, ստացված լուծույթը բորած ջրով նոսրացնում մինչև $\sim 100\text{ml}$ (մինչև համարժեքության կետ Cr^{3+} -ի կանաչ գույնի ինտենսիվությունը նվազեցնելու համար) և տիտրում են $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ի աշխատանքային լուծույթով մինչև հայտնվի շանհետացող կապտամանուշակագույն գունավորում: Տիտրումը կրկնում են 2-3 անգամ, մոտիկ թվերից գտնում միջին ժախսը և կատարում են հաշվարկները:

ՅՈԴԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

Յոդաշափական որոշումները հիմնված են



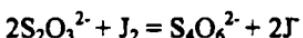
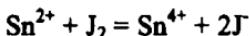
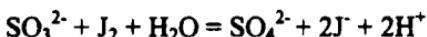
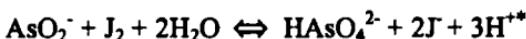
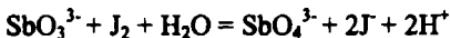
կամ, ավելի ճիշտ



հավասարակշռության վրա: $J_2/2J$ համակարգի ստանդարտ պոտենցիալը այնքան էլ մեծ չէ՝ $E^{\circ}_{J_2/2J} = +0,54$ Վ: Սրանով է բացատրվում այն, որ յոդաշափական եղանակով կարելի է որոշել և օրսիդիչներ, վերականգնելով դրանք լ իոններով, և վերականգնիչներ, որպես աշխատանքային լուծույթ օգտագործելով J_2^- -ի լուծույթը: J_2 -ով վերականգնիչների տիտրումները ուղղակի որոշման եղանակներ են, որոնց կիրառումը սահմանափակ է, նկատի ունենալով յոդի քույլ օրսիդիչ լինելը: Օրսիդիչների որոշման ժամանակ օրսիդիչներին ավելացնում են կալիումի յոդիդ, ոեակցիայի արդյունքում անջատվում է օրսիդիչին համարժեք քանակությամբ J_2 , որը տիտրում են նատրիումի թիոսուլֆատի աշխատանքային լուծույթով: Նկարագրվածից պարզ է դառնում, որ օրսիդիչների որոշումը կատարվում է անուղղակի եղանակով:

ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

J_2 -ով տիտրման դեպքերը չնայած սահմանափակ են, բայց կիրառվում են մի քանի միացությունների որոշման համար.



* Ոեակցիայի դեպքի աջ գնալու համար պետք է լուծույթին ավելացնել NaHCO_3 , ջրածնի իոնները կապելու համար. $E^{\circ}_{\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2} = +0,56$ Վ:

Վերականգնիշների յողաչափական որոշման սխեման հետևյալն է:

$J_2/2J$ -համակարգի պոտենցիալը կախված չէ ջրածնի իոնի կոնցենտրացիայից, սակայն յոդի հետ որոշ վերականգնիշների փոխազդեցության արդյունքում անջատվում են H^+ -իոններ, որոնց ներկայությամբ հնարավոր է հակադարձ ռեակցիայի ընթացքը ($AsO_3^{3-} + H^+ \rightarrow AsO_3^{2-}$): Նշանակում է, պետք է խիստ կարգավորել լուծույթի pH -ը: Եթե միջավայրի pH -ը մեծ լինի 9-ից, հնարավոր է դառնում $J_2 + OH^- = HJO + J^-$ ռեակցիան, իսկ HJO -ն նույն միջավայրում կարող է օքսիդանալ մինչև JO_3^- :



Վերականգնիշների փոխազդեցությունը JO_3^- -ի հետ կարող է ընթանալ բոլորովին այլ սխեմայով և առաջ բերել փորձի սխալ: Տիտրման վերջնակետը կարելի է որոշել լուծույթում J_2 -ին բնորոշ բաց դեղին գույնի հայտնվելով, սակայն դա այնքան էլ զգայուն չէ: Յողաչափական եղանակում որպես ինդիկատոր օգտագործում են օսլան, որը J_2 -ի (ավելի ճիշտ J_3^- իոնների) ներկայությամբ լուծույթը ներկում է մուգ կապույտ գույնով: Գույնի առաջացման համար կան տարրեր բացատրություններ: Առավել հավանական բացատրությունն այն է, որ J_2 -ը օսլայի բաղադրիչ հանդիսացող β -ամիլողի մակրոմոլեկուլի պարույրած շղթայի ներառմ առաջացնում է աղսորքին կոմպլեքս: Օսլայի մյուս բաղադրիչ α -ամիլոզն այդ հատկությունը չունի և դրա ներկայությունը օսլայում ցանկալի չէ: Կարտոֆիլի և բրնձի օսլան ավելի շատ պարունակում է β -ամիլոզ և հարմար է որպես ինդիկատոր կիրառելու համար: Հայտնի է նաև այսպես կոչված „լուծելի օպա”, որը ստացվում է արդյունաբերական եղանակով և բաղկացած է հիմնականում β -ամիլոզի: Հենց սրանից էլ պատրաստում են ինդիկատորի լուծույթը: Օսլայի լուծույթը մնալուց քայլայվում է, դրա համար էլ օգտագործում են օսլայի բարձ պատրաստած լուծույթը: Վերականգնիշների որոշում կատարելիս ինդիկատորը ավելացնում են տիտրումը սկսելուց առաջ:

✓ ՕՔՍԻԴԻՇՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Օքսիդիշների որոշումը յողաչափական եղանակով անուղղակի որոշում է: KJ^- -ի լուծույթով օքսիդիշների ուղղակի տիտրում կատարել հնարավոր չէ, նկատի ունենալով հետևյալ հանգանանքները.

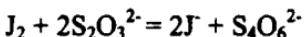
ա) հնարավոր չէ որոշել համարժեքության կետը: Օսլան որպես ինդիկատոր հնարավորություն է տալիս ճիշտ որոշել լուծույթում J_2 -ի առաջացման կամ անհետացման պահը: Իսկ օքսիդիշների և KJ^- -ի փոխազդեցության ռեակցիայի ավարտի պահը համապատասխանում է այն վիճակին, երբ դադարում է J_2 -ի առաջացումը, որը հնարավոր չէ ֆիքսել,

բ) օքսիդիների և յ իոնների միջև ընթացող ռեակցիան սովորաբար դանդաղ է, ինչը չի բավարարում տիտրաչափական ռեակցիայի պահանջման,

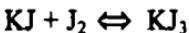
գ) ռեակցիաները քանակապես մինչև վերջ գնալու համար պահանջում են KJ-ի ավելցուկի առկայություն,

դ) KJ-ի լուծույթը կայուն չէ. Ժամանակի ընթացքում դրանում հայտնվում է ազատ յոդ, լուծույթը փոխական է իր տիտրը և դեղնում է:

Նկատի ունենալով նշված հանգամանքները, օքսիդիների ($A_{\text{օք.}}$) որոշումը կատարում են հետևյալ ընդհանուր սխեմայով.

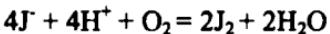


Օքսիդիչի ճիշտ չափված լուծույթին ավելացնում են ավելցուկով KJ, որի արդյունքում անջատվում է օքսիդիչին համարժեք քանակությամբ J_2 : KJ-ի ավելցուկն անհրաժեշտ է ռեակցիայի քանակական ընթացքն ապահովելու, ռեակցիան արագացնելու, ինչպես նաև անջատված J_2 -ը լուծելու համար.



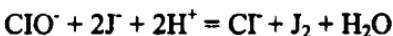
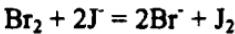
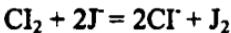
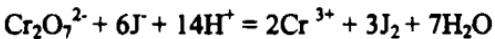
Եթե օքսիդիչ – յոդիդ փոխազդեցությունն ընթանում է թթու միջավայրում, ապա անհրաժեշտ է ավելացնել նաև թթու:

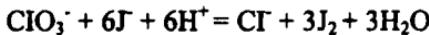
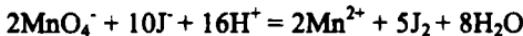
Որպեսզի ռեակցիան ավարտվի, խառնուրդը քաղնում են մոտ 5 րոպե, պահելով մութ տեղում, կանխելու համար



Ռեակցիան, որն արագանում է լույսի ազդեցությամբ և առաջ է բերում որոշման սխալ (ստացվում են անալիզի բարձր տվյալներ): Որից հետո անջատված յոդը տիտրում են նատրիումի թիոսուլֆատի աշխատանքային լուծույթով, օսլան ավելացնելով այն պահին, եթե J_2 -ի հիմնական մասը տիտրվել է և լուծույթը դարձել է դեղին գույնի: Օսլա ավելացնելուց հետո լուծույթը կապտում է: Նատրիումի թիոսուլֆատ ավելացնում են այնքան, մինչև վերջին կարիլից լուծույթն անգունանա:

Այս եղանակով կարելի է որոշել բազմաթիվ օքսիդիներ.





Յոդաշափական եղանակով կարելի է կատարել նաև բբուների որոշում.



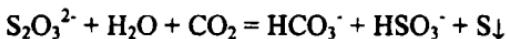
Ինչպես երևում է գրված ռեակցիայից, անջատված J_2 -ը համարժեք է ռեակցիային մասնակցած բբվին: Դարձյալ անջատված J_2 -ը տիտրում են թիոտոլֆատով և ըստ վերջինիս ծախսի և նորմալության որոշում են բբվի կոնցենտրացիան:

Վերջում հարկ է նշել, որ յոդաշափական եղանակով աշխատելիս ռեակցիան արագացնելու նպատակով չի կարելի լուծույթները տարացնել, նկատի ունենալով J_2 -ի սուբլիմացվելու հատկությունը (տարացնելիս J_2 -ը վերածվում է գույրշիների և ցնդում է): Բարձր ջերմաստիճանում նվազում է նաև օսլայի զգայնությունը:

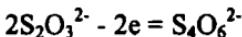
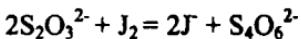
ԱՇԽԱՏԱՆՔԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՈՒՄԸ

Ա) Նատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթի պատրաստումը

Նատրիումի թիոսուլֆատը ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) բյուրեղական նյութ է, որը չի բավարարում ելանյութի հանդեպ եղած պահանջներին և որի տիտրած լուծույթը չի կարելի պատրաստել ճիշտ կշռվածք վերցնելով։ Այն բավականին անկայուն միացույթուն է, կարող է փոխազդել ջրում լուծված ածխաթթվի հետ։



Այս ռեակցիայի արդյունքում սկզբում լուծույթի նորմալությունը մի փոքր մեծանում է։ Դա բացատրվում է նրանով, որ թիոսուլֆատի փոխազդեցույթունը J_2 -ի հետ ընթանում է ըստ հետևյալ հավասարման։

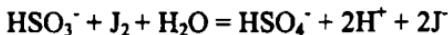


$$E^\circ = +0,09 \text{ V}$$

ըստ որի $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ի մոլ-համարժեքը հավասար է մոլային զանգվածին։

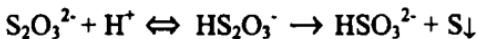
$$\zeta = 2M / 2 = M$$

իսկ HSO_3^- -ի փոխազդեցույթունը J_2 -ի հետ ընթանում է հետևյալ ձևով։



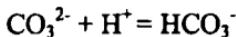
որտեղ HSO_3^- -ի մոլ-համարժեքը հավասար է $1/2 M$ -ի։ Նշանակում է մեկ մոլ-համարժեք թիոսուլֆատը փոխարկվում է 2 մոլ-համարժեք հիդրոսուլֆիտի, որն էլ պատճառ է դառնում լուծույթի նորմալության մեծացմանը։

Թիոսուլֆատի լուծույթի կայունության վրա ազդում են նաև ծծմբի հանդեպ օգայուն միկրոօրգանիզմները (թիորակտերիաները), լուծույթի pH -ը, ողի թթվածնի մուտքը լուծույթ և արևի ուղղակի լույսը։ Եթե $\text{pH} \leq 5$, ապա թիոսուլֆատի լուծույթում ընթանում է հետևյալ ռեակցիան։

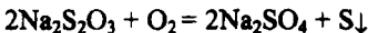


Փորձնականորեն ցույց է տրվել, որ թիոսուլֆատի լուծույթի կայունությունը ամենամեծն է $pH = 9 - 10$ տիրույթում, սակայն այն բավարար կայուն է նաև $pH = 7$ -ի դեպքում:

H^+ -ի ազդեցությունը կանխելու համար շատ հաճախ թիոսուլֆատի լուծույթը պատրաստելիս ավելացնում են նատրիումի կարբոնատ.



Օդի թթվածնի ազդեցությամբ թիոսուլֆատն օքսիդանում է մինչև սուլֆատ և անջատվում է ազատ ծծումբ:



Նատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթի անկայուն լինելու կարևորագույն պատճառն էրից է որոշ մանրէների առկայությունը, որոնք քայլայում են թիոսուլֆատը մինչև սուլֆիտ, սուլֆատ և ծծումբ: Մանրէների աճը ճնշելու համար ավելացնում են HgJ_2 կամ նատրիումի թենգրատ:

Վերը շարադրվածից հետևում է, որ նախ պատրաստում են նատրիումի թիոսուլֆատի մոտավոր կոնցենտրացիայի լուծույթ, հետո հաստատում ծիշտ կոնցենտրացիան:

Սովորաբար պատրաստում են նատրիումի թիոսուլֆատի 0,02-0,05 Ն-լուծույթներ: Ենթադրենք պահանջվում է պատրաստել $\sim 0,05$ Ն 1 լ լուծույթ: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ -ի մոլ- համարժեքը հավասար է $2M / 2 = 248,2$ գ, 0,05 մոլ- համարժեքը կլինի 248,2 · 0,05 = 12,41 գ: Տեխնիկական կշեռքի վրա կշռում են $\sim 12,5$ գ նատրիումի թիոսուլֆատ, լուծում թարմ եռացրած, հետո սառեցրած թրած ջրում, 1 լ լուծույթի մեջ ավելացնելով 0,1 գ Na_2CO_3 և 10 մգ HgJ_2 : Այս ձևով պատրաստած լուծույթը մեկ օր քողնելուց հետո կարելի է ֆիլտրել և հաստատել տիտրը որևէ ելամյութի օգնությամբ: Եթե լուծույթը պատրաստելիս Na_2CO_3 և HgJ_2 չի ավելացվում, ապա պետք է սպասել 10 օր, որից հետո ֆիլտրել և հաստատել տիտրը:

բ) Յոդի լուծույթի պատրաստումը

Յոդի աշխատանքային լուծույթ կարելի է պատրաստել կամ քիմիապես մաքուր J_2 -ի ծիշտ կշռվածք վերցնելով, կամ էլ տեխնիկական J_2 -ից, և հաստատել վերջինիս տիտրը թիոսուլֆատի տիտրած լուծույթով:

Քիմիապես մաքուր J_2 կարելի է ստանալ տեխնիկական յօդից հետևյալ ձևով: Հայտնի է, որ յոդը սովորաբար պարունակում է տարրեր խառնուկներ. Cl_2 , ICl , IBr , JCl_3 , խոնավություն: Սրանցից ազատվելու համար J_2 -ի բյուրեղներն ազատե հավանգի մեջ տրորում են KJ -ի և CaO -ի հետ: CaO -ն կլանում է խոնավությունը, իսկ KJ -ը փոխազդում է մյուս խառնուկների հետ:



$$JCI + KJ = KCl + J_2$$

$$JBr + KJ = KBr + J_2 \text{ և այլն:}$$

Խառնուրդը փոխադրում են չոր քածակի մեջ, ծածկում են սառը ջրով լցված կլորականատակ կոլրայով և զգուշությամբ տաքացնում են: J_2 -ը ենթարկվում է սուրլիմացման, անջատված J_2 -ի գոլորշիները հանդիպելով սառը կոլրային բյուրեղանում են և նստում նրա վրա: Ժամանակ առ ժամանակ մաքուր յոդը ապակե ձողիկով ենթացնում են, լցնելով բյուրսի մեջ: Սուրլիմացված յոդը պահում են էքսիկասորում՝ կալցիումի օքսիդի վրա:

Նկատի ունենալով J_2 -ի սուրլիմացվելու հատկությունը, կշռման ժամանակ կորստից խուսափելու համար լուծույթը պատրաստում են հետևյալ կերպ: Տեխնիկական կշեռքի վրա բյուրսի մեջ կշռում են 2-3 գ KJ, լուծում հնարավորին չափ քիչ քանակությամբ ջրի մեջ: KJ-ի ջրում լուծման ժամանակ կլանվում է ջերմություն՝ լուծույթը սառչում է: Լուծույթի ջերմաստիճանը սենյակային դառնալուց հետո բյուրսը ծածկում են կափարիչով և ճիշտ կշռում անալիտիկ կշեռքի վրա: Որից հետո բյուրսի մեջ ավելացնում են ~ 0,6 գ սուրլիմացված J_2 -ից (250 մլ 0,02 Ն լուծույթ պատրաստելու համար), արագ ծածկում են կափարիչով և վերցնում ճիշտ կշռվածքը: Երկու կշիռների տարրերությունը տալիս է յոդի զանգվածը: Բյուրսի մեջ զգուշությամբ լուծում են յոդի բյուրեղները, որից հետո ստացված լուծույթը ծագարի օգնությամբ փոխադրում են 250 մլ-ոց չափման կոլրայի մեջ, բյուրսը և ծագարը լավ լվանում են, որից հետո ջրով նոսրացնում մինչև նիշը, փակում են բերանը ապակե խցանով և լավ խառնում: Հստ J_2 -ի զանգվածի և լուծույթի ծավալի հաշվում են պատրաստված լուծույթի տիտրը և նորմալությունը ($L_s = M/2 = 254/2 = 127$ գ): Եթե J_2 -ի լուծույթը պատրաստում են տեխնիկական պրեպարատից, ապա տեխնիկական կշեռքի վրա վերցնում են 0,6- 0,7 գ J_2 -ի կշռվածքը: Բաժակի մեջ 2-3 գ KJ-ը լուծում են քիչ քանակությամբ ջրում, յոդի կշռվածքը փոխադրում են քածակի մեջ, լածում և լուծույթը նոսրացնում ջրով մինչև 250 մլ ծավալ: Պատրաստված լուծույթի տիտրը հաստատում են նատրիումի թիոսուլֆատով:

գ) Օալայի լուծույթի պատրաստումը

Օալայի լուծույթ պատրաստելու համար կշռում են 0,5 գ “լուծելի օալա” և լավ տրորում քիչ քանակությամբ ջրի հետ այնպես, որ ստացվի մածուկ: Ստացված մածուկը լցնում են 100 մլ եռացող ջրի մեջ, եռացնում և 2-3 րոպե մինչև ստացվի քափանցիկ լուծույթ: Պետք է նկատի ունենալ, որ օալան լավ սնուցող միջավայր է միկրորօգանիզմների համար և լուծույթի մեջ ժամանակի ընթացքում հայտնվում են բորբոք և քանձորուկներ՝ ինդիկատորը դառնում է ոչ պիտանի: Լուծույթի կայունությունը կարելի է մեծացնել, եթե պատրաստելիս ավելացվի մի քանի միջիգրամ HgJ_2 կամ էլ պատրաստելուց

հետո լուծույթը 2-3 ժամ պահվի ջրային քաղցրի վրա: Օսլայի այսպիսի մանրէազերծված լուծույթները կարող են պահպել շատ երկար:

Օսլայի լուծույթի 2-3նլ պարունակող 50նլ ջրին 1կարգի 0,02 Ն Հ-ի լուծույթ ավելացնելիս պետք է հայտնի մաքուր կապույտ գունավորում: Եթե լուծույթում հայտնվի մանուշակագույն կամ գորշավուն գունավորում նշանակում է, որ ինդիկատորը պիտօնի չէ:

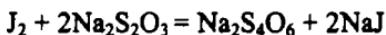
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ի ԱՌԽԱՏՄԱՆՔԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ ՏԻՏՐԻՑԻ ՏԻՏՐԻ (ՆՈՐՄԱԼՈՒԹՅԱՆ) ՀԱՍՏԱՏՈՒՄԸ

Նատրիումի թիոատլֆատի լուծույթի տիտրի հաստատման եամար կարելի է օգտվել մի շարք ստանդարտներից. քիմիապես մաքուր յոդ, կալիումի երկրորմատ՝ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, կալիումի յոդատ՝ KJO_3 , կալիումի բրոմատ՝ KBrO_3 , կալիումի ֆերիցիանիուր՝ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ և այլն: Արանք բոլորը օրսիդիներ են, որոնք յոդիդ իոնների հետ փոխազդելով անջատում են հայտնի քանակությամբ յոդ, որն էլ հետո տիտրում են թիոատլֆատի լուծույթը: Նշված օրսիդիներից ավելի հաճախ կիրառում են $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, և KJO_3 :

Լինելով ուժեղ օրսիդից $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ը ($E^\circ = +1,33 \text{ V}$) ընդունակ է օրսիդացնելու նատրիումի թիոատլֆատին ($E^\circ = +0,09 \text{ V}$), սակայն փոխազդեցության ունակցիան բարդ է և ոչ ստեխիոմետրիական ու չի կարող արտահայտվել մեկ հավասարմամբ: Դրա համար էլ որոշումը կատարում են ըստ հետևյալ ունակցիաների.



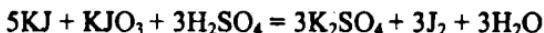
$$\zeta_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M / 6 = 294,18 / 6 = 49,03 \text{ g}$$



Կալիումի երկրորմատի և կալիումի յոդիդի միջև ընթացող ռեակցիայի արդյունքում անջատված յոդը համարժեք է վերցված օրսիդիչի քանակությանը, հետևաբար ծախսված նատրիումի թիոատլֆատն էլ համարժեք է $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ի վերցված քանակությանը: Կալիումի երկրորմատի հետ ռեակցիայի համար վերցնում են կալիումի յոդիդի ըստ ռեակցիայի հավասարման պահանջվածից 3-4-պատիկ ավելցուկ ռեակցիայի արդյունքում անջատված յոդը լուծելու, յոդի ցննելությունը նվազեցնելու և ռեակցիան քանակապես մինչև վերջ տանելու համար:

Միջավայրում անհրաժեշտ քրկությունը ապահովելու համար ավելացնում են 15-20ն 1 : 5 նոսրացրած ծծմբական թթու, լուծույթի 50-100 մլ վերջնական ծավալի դեպքում:

Կալիումի յոդիդը երբեմն պարունակում է KJO_3 -ի աննշան խառնուրդ: Այս դեպքում կալիումի յոդիդի լուծույթը քրվեցնելիս անջատվում է աննշան քանակությամբ յոդ և լուծույթը դեղնում է.



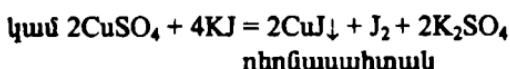
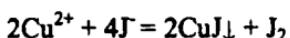
Նկատի ունենալով այս բոլորը, փորձը կատարում են հետևյալ ձևով:

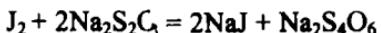
Փ ո թ ծ ի ղ ն ք ա ց ք ը: Կոնածեն կոլրայի մեջ չափման գլանով վերցնում են 5-7 մլ 20%-ոց KJ-ի լուծույթ, ավելացնում 15-20 մլ 1 : 5 նոսրացրած ծծմբական թթու: Եթե լուծույթը դեղնում է, կարիլ-կարիլ ավելացնում են նատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթ մինչև կարիլից լուծույթը գունազրկվի, պիտի ավելացնում են 25,00 մլ կալիումի երկրորմատի լուծույթ, կոլրայի թթանը ծածկում են ժամացույցի ապակին և բոլորում են մոտ 5 րոպե մթության մեջ: Որից հետո հանում են ժամացույցի ապակին և պահելով կոլրայի վրա ողողում են բորած ջրով: Ավելացնում են մոտ 100 մլ բորած ջուր (Cr³⁺-ի կանաչ գունը պակասեցնելու և համարժեքության կետում գույնի անցումը ենշտ ընկալելու համար) և սկսում են տիտրումը նախօրոք բյուրետի մեջ լցրած նատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթով՝ անընդհատ խառնելով կոլրայի լուծույթը: Սկզբում տիտրում են առանց ինդիկատոր ավելացնելու: Տիտրման ընթացքում մուգ-դարչնագույն լուծույթը աստիճանաբար բացվում է և հենց որ դառնում է դեղնականաշ գույնի, ավելացնում են 3-5 մլ օվալայի լուծույթ և շարունակում են տիտրումը մինչև թիոսուլֆատի վերջին մեկ կարիլից լուծույթի գույնը կապայտից դառնա բաց կանաչ (Cr³⁺-ի գույնը):

Եթե տիտրած լուծույթը մի քանի րոպե մնալուց հետո նորից կապտում է, որա վրա ուշադրություն շահետք է դարձնել, որովհետև դա տեղի է ունենում ողի թթվածնի ազդեցությամբ KJ-ի թթու լուծույթի օքսիդացման հետևանքով ($4\text{HJ} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$): Տիտրումը նույն ձևով կրկնում են ևս 2-3 անգամ, նման արդյունքներից հաշվում նատրիումի թիոսուլֆատի լուծույթի միջին ծախսը և կատարում հաշվարկները:

ՊՂՆՁԻ ՑՈՒԱՉԱՎԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Յոդաշափության կիրառման կարևոր մարգերից մեկը պղնձի որոշումն է, որն իր ճշտությամբ զիջում է միայն էլեմերականության եղանակին: Այն մեծ կիրառություն ունի հանքերում, համածովլվածքներում և այլ օբյեկտներում պղնձի քանակական որոշում կատարելիս: Որոշումը հիմնված է հետևյալ ռեակցիաների վրա.





Ոեակցիայի արդյունքում սնջատված J_2 -ը համարժեք է ռեակցիայի մեջ մտած պղնձին: Նատրիումի թիոսուլֆատի աշխատանքային լուծույթով տիտրում են անջատված J_2 -ը և չափ ծախսի կատարում հաշվարկը: Չանչ որ յոդի իոնների հետ Cu^{2+} -ի փոխազդեցությունը տեղի է ունենալ մեկ էլեկտրոնի մասնակցությամբ, ապա պղնձի համարժեքը քվապես հավասար է ատոմնային զանգվածին՝ $63,54 \text{ g}$: Դատերվ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E^\circ = + 0,15 \text{ V}$) և $J_2/2J$ ($E^\circ = + 0,54 \text{ V}$) համակարգերի ստանդարտ վերօք պոտենցիալի արժեքներից պետք էր սպասել, որ ռեակցիան կրնենա հակառակ ընթացքը: Սակայն, եթե նկատի ունենանք այս փաստը, որ Cu^+ իոնները փոխազդելով J իոնների հետ առաջացնում են դժվարալուծ նստվածք՝ CuJ ($L\text{U}_{\text{Cu}} \sim 10^{-12}$), պարզ կրառնա, որ պղնձն սիստեմի ուսալ վերօք պոտենցիալ տարրեր է ստանդարտ պոտենցիալի մեծությունից: Նստվածքագոյացման ռեակցիայի հետևանքով Cu^+ իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում խիստ փոքրանում է, իսկ համակարգի պոտենցիալը՝ մեծանում:

$$E = E^\circ + 0,058 \lg [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}^+]$$

Ենթադրենք լուծույթում $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$, իսկ $[J] = 1 \text{ mol/l}$: Միավակենտ պղնձի յոդիոդի հագեցած լուծույթում Cu^+ -իոնների կոնցենտրացիան կլինի:

$$L\text{U}_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^+] \cdot [J] = 10^{-12}$$

$$[\text{Cu}^+] = L\text{U}_{\text{Cu}} / [J] = 10^{-12} / 1 = 10^{-12} \text{ mol/l}$$

Տեղադրելով Cu^+ -իոնների կոնցենտրացիայի արժեքը Ներմստի հավասարման մեջ կստացվի.

$$E = + 0,15 + 0,058 \lg 10^{-1} / 10^{-12} = + 0,15 + 0,058 \lg 10^{-11} = + 0,79 \text{ V}$$

Այս մեծությունը ավելի բարձր է յոդի օքսիդացման պոտենցիալից, ուստի իրոք ռեակցիան պետք է ընթանա վերը զրկած ձևով՝ Cu^{2+} իոնները պետք է հանդես զան որպես օքսիդից, իսկ J իոնները՝ վերականգնիչ:

Չնայած H^+ իոններն այս ռեակցիային չեն նաևնակցում, սակայն պղնձի աղերի եկիդրոլիզը կանխելու և ռեակցիան արագացնելու համար օգտակար է լուծույթին քացախաբքու (եթե անհրաժեշտ է՝ նաև նատրիումի քացախատ) ավելացնելով ստեղծել բռույլ քրվային միջավայր՝ $\text{pH} = 4,5-5,0$:

Փռքի ընթացքը: Տիտրման կորայի մեջ շափման զանով լցնում են 15 մլ 20%-ոց KJ -ի լուծույթ, 3-4 մլ 80%-ոց քացախաբքու և պիավետով ավելացնում 25,00 մլ հետազոտվող լուծույթ: Կորայի քերանը ծածկում են ժամացույցի ապակիավ և ռեակցիան ավարտելու համար խառնութը 5 րոպե քողնում են մքության մեջ: Որից հետո տիտրում են լուծույթը

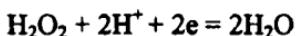
նատրիումի թիոսուլֆատի աշխատանքային լուծույթով, օսլան (3-5 մլ) ավելացնելով այն պահին, երբ խառնուրդի գորշ գույնը բացվում է և դառնում եարդա-դեղնավուն: Տիտրումը շարտունակում են այնքան ժամանակ, մինչև նատրիումի թիոսուլֆատի վերջին 1 կարիլից լուծույթի կապույտ գույնը անհետանա և մնա դեղնա-սպիտակավուն պղտորություն (Հայ↓): Տիտրումը նույն ձևով կրկնում են ևս 2-3 անգամ և ըստ միջին ծախսի կատարում հաշվարկը:

ԶՐԱԾՆԱՅԻՆ ՊԵՐՕՔԵՍԻՇԻ ՑՈՂԱՎԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Զրածնի պերօքսիդի յոդաշափական որոշումը հիմնված է հետևյալ ուղակցիայի վրա.

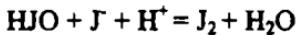
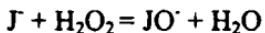


Ըստ որի յոդիդ իոնը հանդիս է զախս որպես վերականգնիչ, իսկ զրածնի պերօքսիդը՝ օքսիդիչ.



$$\zeta_{\text{H}_2\text{O}_2} = M / 2 = 34,02 / 2 = 17,01 \text{ գ/մոլ}$$

Չնայած այս համակարգի բարձր ստանդարտ վերօքս պոտենցիալի, յոդիդի հետ փոխազդեցությունը ընթանում է դամդադ: Դա բացատրվում է նրանով, որ ուսակցիան ընթանում է մի քանի փուլով,



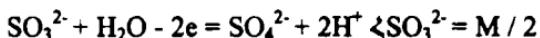
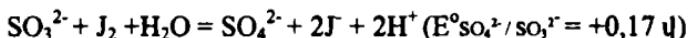
Որոնցից առաջինն ընթանում է դամդադ, ինչով և պայմանավորված է ուսակցիայի վերջնական արագությունը: Ուսակցիան արագանում է ամոնիումի մոլիբդատի ներկայությամբ, որն այս ուսակցիայի համար դրական կատալիզատոր է:

Փ ո ր ծ ի զ ն ք ա ց ք ը: Տիտրման կոլրայի մեջ շափման գլանով վերցնում են 10մլ 1:4 նուրացրած ծծմբական թթու, ավելացնում 10մլ կալիումի յոդիդի լուծույթ, պիպետով ավելացնում են 10 կամ 20մլ պերօքսիդի անալիզվող լուծույթ, մի քանի կարիլ 3%-ոց ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթ, խառնուրդը թողնում են մթուրյան մեջ 5 րոպե, որից հետո անջատված J_2 -ը տիտրում են նատրիումի թիոսուլֆատի աշխատանքային լուծույթով, օսլան

ավելացնելով տիտրման վերջնակետին մոտ, երբ յոդի հիմնական մասը փոխագրել է: Տիտրումը կրկնում են 2-3 անգամ և ըստ թիոսուլֆատի միջին ծախսի կատարում են հաշվարկը:

ՍՈԽԾԻՏՄԵՐԻ ԹՈՂԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Այս որոշումը հիմնված է հետևյալ ռեակցիայի վրա.

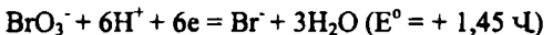


Պետք է ենթադրել, որ սուլֆիտի լուծույթը կարելի է տիտրել J_2 -ի լուծույթով: Սակայն փորձերը ցույց են տվել, որ սուլֆիտի անմիջական տիտրումը յոդով տալիս է ոչ ճիշտ արդյունքներ: Պատճառն այն է, որ վերականգնիչների փոխազդեցությունը յոդի հետ ընթանում է համեմատարար դանդաղ, եաւկապես տիտրման վերջնակետին մոտ, երբ վերականգնիչի կոնցենտրացիան դառնում է աննշան: Ցողը, չհասցնելով փոխազդել վերականգնիչի հետ մինչև համարժեքության կետին հասնելը, փոխազդում է օպայի հետ և լուծույթը ներկում կապույտ գույնով, որի արդյունքում ստացվում են ցածր տվյալներ (թերություն): Վերջինիս նպաստում են նաև վերականգնիչի մի մասի օքսիդացումը ողի քրվածնով և քրվային միջավայրում SO_2 գազի անջատման հնարավորությունը: Այդ պատճառով որոշումը կատարում են ետ տիտրման եղանակով: Անալիզվող լուծույթին ավելացնում են յոդի տիտրած լուծույթ ավելցուկով, յոդի ավելցուկը որոշում են տիտրելով նատրիումի թիոսուլֆատի աշխատանքային լուծույթով: Ավելացված յոդի քանակից հանելով ավելցուկը որոշում են սուլֆիտի վրա ծախսված յոդի քանակը:

Փ ո ք ի ը ն ք ա գ ք ը: Անալիզվող լուծույթից պիպետով վերցնում են 25մլ և փոխադրում տիտրման կոլբայի մեջ, ավելացնում յոդի տիտրած լուծույթ 40-50մլ (ճիշտ չափած ծավալ): Կոլբան ծածկում են ժամացույցի ապակիով և մի քանի րոպե թողնում մթության մեջ, որից հետո յոդի ավելցուկը տիտրում են նատրիումի թիոսուլֆատի աշխատանքային լուծույթով, օպան ավելացնելով տիտրման վերջնակետին մոտ, երբ լուծույթի գույնը դառնում է դեղին: Փորձը նոյն ձևով կրկնում են մի քանի անգամ, որից հետո կատարում հաշվարկները:

ԲՐՈՒՍԱՏԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

Բրումատաչափությունը չափազանց հետաքրքիր և կիրառման մեծ հնարավորություններով վերօքս եղանակներից մեկն է: Այն հիմնված է բրումատ իոնների ուժեղ օքսիդացնող հատկության վրա, ընդ որում ռեակցիայի արգասիքը բրումի իոններն են.



$$\zeta_{\text{KBrO}_3} = M / 6 = 167,01 / 6 = 27,84 \text{ g}$$

Նկատի ունենալով BrO_3^- -ի բավականին բարձր օքսիդիչ ուժը, պետք է ենթադրել, որ դրանով օքսիդացնումը կրնքանա շատ արագ, բայց իրականում այն ընթանում է բավականին դանդաղ և ռեակցիան արագացնելու համար անհրաժեշտ է լինում բարձր ջերմաստիճան ($\sim 70^\circ\text{C}$) և ուժեղ թթվային միջավայր:

Թթվային միջավայրում բրումատ իոնները փոխազդում են բրումի իոնների հետ ըստ հետևյալ հավասարման.



Առաջացած Br_2 -ը նույնպես օքսիդիչ է, բայց BrO_3^- -ից ավելի քույլ ($E^\circ_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = + 1,05 \text{ V}$): Եթե որոշվող նյութը Br^- իոններից ավելի ուժեղ վերականգնիչ է, ապա բրումատ իոնները առաջին հերթին փոխազդում են դրանց հետ: Հենց որ որոշվող նյութի հետ ռեակցիան ավարտվում է, տրված բրումատի ավելցուկը անմիջապես օքսիդացնում է բրումի իոններին մինչև ազատ բրում: Լուծույթը ներկվում է բաց դեղին գույնով, որով էլ կարելի է որոշել տիտրման ավարտը: Բայց այդ գույնը այնքան քույլ է, որ դրա վրա հիմնված համարժեքության կատար որոշումն այնքան էլ ճիշտ չէ: Այդ պատճառով բրումատաչափական տիտրումներ կատարելիս օգտագործում են ինդիկատորներ:

Վերօքս եղանակում կիրառվող ինդիկատորներն օրգանական միացություններ են, որոնց օքսիդացված ձևից վերականգնված ձևին անցնելը (կամ հակառակը) դարձելի պրոցես է և ինդիկատորի օքսիդացված և վերականգնված ձևերը տարբեր գույն ունեն.

$$\text{Ind}_{\text{օք.}} + \text{ne} \Leftrightarrow \text{Ind}_{\text{վր.}}$$

Բրումատաչափության համար նման ինդիկատորները երեքն են. Օնավոֆլավոն, ո-էքօքսիխրիզոլին և խինոլինային դեղին, որոնք դարձելուրեն փոխազդում են Br_2 -ի հետ: Սակայն բրումատաչափական եղանակի յուրահատկությունը հնարավորություն է տալիս որպես ինդիկատոր օգտագործել օրգանական նյութեր, որոնք անդարձելի օքսիդացնում են Br_2 -ով, առա-

զացնելով ելային միացությունից տարբեր գույն ունեցող օքսիդացման արգասիք: Ցավոք, այդ օքսիդացումը անդարձնի պրոցես է և այդ հանգամանքը պետք է հաշվի առնել նման ինդիկատորներով աշխատելիս, քանի որ լուծույթի գունափոխումը կարող է տևել ունենալ մինչև տիտրման վերջնակետին հասնելը, նկատի ունենալով տիտրման ժամանակ ռեակտիվի կաթած տեղում դրա մնած ավելցուկը: Այդ պատճառով էլ տիտրման վերջում աներաժեշտ է նորից ավելացնել մի քանի կարելի ինդիկատոր, իսկ կրկնվող տիտրումների ժամանակ ինդիկատորն ավելացնել համարժեքության կետին մոտ, երբ $KBrO_3$ -ի եկմնական մասն արդեն ավելացված է: Բրոմատաշափությունում կիրառվուն ման ինդիկատորներ են մերիկ նարնջագույնը և մերիկ կարմրը:

Բրոմատաշափական որոշումներ կարելի են իրականացնել մի քանի տարրերակով: Այնպիսի նյութեր, ինչպիսիք են $As(III)$, $Sb(III)$, H_2O_2 , բրոմիզկաթրուն և այլն, կարելի են որոշել բրվային միջավայրում ուղղակի տիտրելով $KBrO_3$ -ի ստանդարտ լուծույթով:

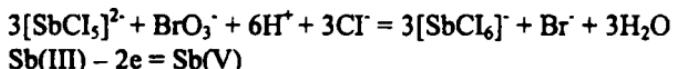
Հատ հաճախ կալիումի բրոմատն օգտագործվում է որպես բրոմացմող ռեագենտ: Այս դեպքում որոշվող նյութի քրու լուծույթին տրվում է կալիումի բրոմի ավելցուկով և բրոմատով տիտրելիս փոխազդեցությունը ընթանում է Br^- -իոնների հետ, ռեակցիայի արդյունքում անջատվում է Br_2 , որն էլ փոխազդում է որոշվող նյութի հետ:

Այս եղանակը շատ մեծ կիրառություն ունի օրգանական նյութերի (արոմատիկ ամիններ, ֆենոլներ, չհազեցած ածխաջրածիններ և այլն), ինչպես նաև դրանց հետ փոխազդող ամօրգանական նյութերի (օքսիլիսինոլինի հետ նստվածք առաջացնող մի ամբողջ շարք կատիոններ) որոշման համար:

Բրոմատաշափության աշխատանքային լուծույթը $KBrO_3$ -ի 0,1 Ն լուծույթն է, որը հնարավոր է պատրաստել վերաբյուրեղացված և $150-180^{\circ}C$ ում չորացրած աղի ճիշտ կշռվածք վերցնելով: 1 լ 0,1 Ն լուծույթ պատրաստելու համար կշռում են 2,7835 գ աղ, փոխադրում 1 լիտրանց չափման կոլրայի մեջ, լուծում բորած ջրում և լուծույթի ծավալը հասցնում մինչև նիշը:

ԱՆՏԻՄՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Որոշումը կիմնված է հետևյալ ռեակցիայի վրա.



$$\zeta_{Sb} = 121,75 / 2 = 60,88 \text{ q}$$

Փոքի ընթացք: Տիտրման կոլրայի մեջ պիպետով վերցնում են 25,00 մլ անախզվող լուծույթ, ավելացնում 15 մլ խիտ աղաբբու (ρ = 1,19 գ/սմ³), տարացնում են մինչև ~ 70°C, ավելացնում 2-3 կարի մերիլ նարնջագույն և տիտրում են KBrO₃-ի աշխատանքային լուծույթով: Տիտրման վերջում, երբ լուծույթում անհետանում է վարդագույնը և հայտնվում է դեղնագույն երանգ, ավելացնում են ևս մի քանի կարի ինյիկատոր: Եթե կրկին չի հայտնվում վարդագույն գունավորում, ապա տիտրումն ավարտում են և նշում են կալիումի բրոմատի լուծույթի ծախսված ծավալը:

Երկրորդ և հաջորդ տիտրումները կատարելիս սկզբում ավելացնում են կալիումի բրոմատի լուծույթ առաջին ծախսից ~ 1 մլ պակաս, լուծույթը տարացնում են մինչև 70°C, որից հետո ավելացնում են 2-3 կարի ինյիկատոր և դանդաղ տիտրում մինչև ինյիկատորի գույնի անհետացումը: Ծիշտ տիտրումը կրկնում են ևս 1-2 անգամ, ստացված տվյալներից վերցնում են միջին ծախսը և կատարում հաշվարկը:

ՀԱՐՑԵՐ Կ ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1. Ինչո՞վ է տարրերպում պերմանգանատով օքսիդացման ռեակցիայի ընթացքը քրվային միջավայրում համեմատած հիմքային (կամ չեզոք) միջավայրի հետ:

Ինչո՞վ են եավասար KMnO₄-ի մոլ-համարժեքները մեկ և մյուս դեպքում:

2. Ինչո՞ւ անիրաժեշտ է պերմանգանատի լուծույթը քածանել MnO₂-ի նստվածքից և պահպանել լույսի ազդեցությունից:

3. Ինչո՞ւ բրբնձկատը տիտրելիս պերմանգանատի առաջին կարի մերը դանդաղ են գունազրկվում, այն դեպքում, երբ հետագա կարի մերը գունազրկվում են գործնականում ակնթարքորեն: Ի՞նչ կարելի է անել որպեսզի ակնթարքային գունազրկումը տեղի ունենա KMnO₄-ի հենց առաջին կարի մերից:

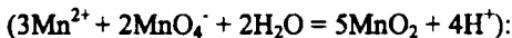
4. Քանի՞ տոկոս երկար է պարունակում երկաթալարը, եթե 0,1400 գրամը առանց օդի մուտքի H₂SO₄-ով լուծելուց հետո ստացված լուծույթի տիտրման վրա ծախսվել է 0,1000 Ն KMnO₄-ի 24,85 մլ լուծույթ:

Պատ. 99,15%:

5. Քանի՞ գրամ CaCl₂ է պարունակում 250 մլ լուծույթը, եթե դրա 25,00 մլ-ին 0,1000 Ն (NH₄)₂C₂O₄-ի 40,00 մլ լուծույթ ավելացնելուց և CaC₂O₄-ի նստվածքը քածանելուց հետո ռեակցիայի մեջ շմտած (NH₄)₂C₂O₄-ի տիտրման վրա ծախսվել է 0,0200 Ն KMnO₄-ի 15,00 մլ լուծույթ:

Պատ. 0,7415 գ:

6. MnSO_4 -ի լուծույթում մանգանի որոշման նպատակով չեզոք միջավայրում այն տիտրել են 0,0250 Ն (քրու միջավայրում տիտրված) KMnO_4 -ի լուծույթով



Որքա՞ն է եղել մանգանի պարունակությունը տվյալ լուծույթում, եթե դրա տիտրման վրա ծախսվել է 42,00 մլ KMnO_4 -ի լուծույթ:

Պատ. 0,01730 գ:

7. Ինչո՞՞ն է կայանում Fe^{3+} -ի պերմանգանատաշափական որոշման էությունը: Ինչո՞՞ որպես վերականգնիչ SnCl_2 -ը օգտագործելիս վերջինիս ավելցուկը անհրաժեշտ է հեռացնել: Ինչո՞՞ SnCl_2 -ի մեծ ավելցուկ տալ չի կարելի:

8. Ինչպե՞ս է կատարվում երկարի որոշումը կալիումի երկրորմատով: Ի՞նչ ինդիկատոր է օգտագործվում այդ եղանակում: Ինչո՞՞ տիտրումը սկսելուց առաջ ավելացնում են քրուների խառնուրդ:

9. 1,8700 գ քրոմիտ՝ $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, մեջ պարունակվող քրոմը նատրիումի պերօքսիդով միահալելով օքսիդացրել են մինչև $+6$ օքսիդացման վիճակ: Հալվածքը մշակել են ջրով և եռացրել պերօքսիդի ավելցուկը հեռացնելու համար: Թթվացնելուց հետո լուծույթին ավելացրել են 0,1600 Ն Fe^{2+} -ի 50,00 մլ լուծույթ: Fe^{2+} -ի ավելցուկը տիտրելու համար ծախսվել է 0,0500 Ն $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ի 2,97 մլ լուծույթ: Որոշել քրոմիտի և քրոմի տոկոսային պարունակությունը անալիզվող նմուշում:

Պատ. 15,7% քրոմիտ, 7,28% Cr:

10. Fe_2O_3 պարունակող հանքի ինչպիսի՞ կշռվածք պետք է վերցնել, որպեսզի այն աղաքրվում լուծելուց և ցինկով վերականգնելուց հետո ստացված FeCl_2 -ի տիտրման վրա ծախսված 0,0200 Ն երկրորմատի լուծույթի ծավալը (արտահայտած մլ-երով), հավասար լինի հանքում Fe_2O_3 -ի տոկոսային պարունակությունը:

Պատ. 0,1597 գ:

11. Ինչո՞՞ն է կայանում յոդաշափության էությունը: Բնութագրեք $\text{J}_2/2\text{J}$ -գույզը ըստ սուանդարս պոտենցիալների աղյուսակում գրաված դիրքի և տվյալ անալիզում դրա կիրառման հնարավորությունները:

12. Թվարկեք այն պայմանները, որոնք անհրաժեշտ է պահպանել յոդաշափական որոշումներ կատարելիս:

13. Ինչպե՞ս կփոխվի թիոսուլֆատի լուծույթի նորմալությունը, եթե CO_2 -ի ազդեցությամբ 1%-ով քայլայվի վերածվելով NaHSO_3 -ի:

Պատ. կավելանա 1% -ով:

14. Ինչպե՞ս է քացատրվում պղնձի յոդաշափական որոշման համար օգտագործվող ուսակցիայի ուղղությունը:

15. Ինչո՞ւ՝ օքսիդի ներփական որոշման ժամանակ օգտագործվում է KJ-ի մեծ ավելցուկ:

16. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ի լուծույթի նորմալությունը որոշելու համար 0,1510 գ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ը լուծել են նոր աղաբբվում և KJ-ի ավելցուկ տալուց հետո անջատված J_2 -ը թիոսուֆատի լուծույթով տիտրելիս ծախսվել է 46,10 մլ: Հաշվել $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ի լուծույթի նորմալությունը:

Պատ. 0,0668 Ն:

17. 1,080 գ ստիբրնիտի մեջ պարունակվող $\text{Sb}(\text{III})$ -ը տիտրելու համար ծախսվել է 0,0653 Ն J_2 -ի 41,60 մլ լուծույթ: Անալիզի պատասխանը արտահայտել Sb -ի և Sb_2S_3 -ի տոկոսներով:

Պատ. 15,3% Sb , 21,4% Sb_2S_3 :

18. Մազերի հարդարման համար կիրառվող նյութի 3,0600 գ-ը տիտրելու համար ծախսվել է 0,1028 Ն J_2 -ի 24,70 մլ լուծույթ: Հաշվել թիոգլիկոլաբբվի (մոլ. զանգվածը 92,1 գ/մոլ) տոկոսային պարունակությունը անալիզվող նմուշում: Տիտրման ժամանակ ընթացող ռեակցիան է.



Պատ. 7,64%:

19. Հանրում կապարը որոշելու համար վերցված է 5,0000 գ կշռվածք: Թրվում լուծելուց հետո Pb^{2+} -իոնները նստեցվել են որպես PbCrO_4 : Նստվածքը ֆիլտրել, լվացել և լուծել են HCl + KJ խառնություն (գրել ռեակցիաները): Ռեակցիայի արդյունքում անջատված J_2 -ը տիտրել են 0,5000 Ն $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ի լուծույթով, որից ծախսվել է 42,00 մլ: Քանի տոկոս կապար է պարունակում հանքը:

Պատ. 29%:

20. 2,0000 գ պողպատը էլեկտրական վառարանում քրվածնի հոսանքում այրելուց անջատված SO_2 -ը կլանվել է ջրով, ստացված լուծույթի տիտրման վրա ծախսվել է 0,01125 Ն J_2 -ի 3,33 մլ լուծույթ: Որոշել ծծմբի տոկոսային պարունակությունը պողպատում:

Պատ. 0,03%:

21. Ինչո՞ւ՝ կայանում տիտրաչափական անալիզի բրոմատաչափական եղանակի էռույթունը: Ինչի՞ վրա է եիմնված կիրառվող ինդիկատորների գործողությունը: Ինչո՞ւ՝ այդ ինդիկատորները չի կարելի դիտարկել որպես վերօքս ինդիկատորներ:

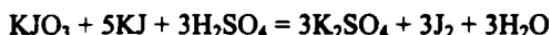
22. Խառնել են կալիումի երկրումատի հետևյալ լուծույթները, 300 մլ, որը պարունակում է 1,5600 գ կալիումի երկրումատ, 400 մլ 0,0365 Մ լուծույթ և 250 մլ 0,2130 Ն լուծույթ: Ստացված լուծույթը նոսրացրել են մինչև մեկ լիտր: Ինչպիսի՞ է ստացված լուծույթի նորմալ կոնցենտրացիան օքսիդացման ռեակցիայում:

Պատ. 0,1727 Ն:

23. 75% MnO₂ պարունակող նյութի անալիզի համար ինչ կշռվածք պետք է վերցնել, որպեսզի այդ կշռվածքը 30,00 մլ 0,1075 Ն օքսալարբարվի լուծույթի հետ փոխագրելուց հետո օքսալար իոնների ավելցուկը տիտրելիս ծախսվի 5 մլ 0,1100 Ն կալիումի պերմանգանատի լուծույթ:

Պատ. 155 մգ:

24. 0,3000 գ KJO₃ -ի և ավելցուկով վերցված KJ -ի միջև տեղի ունեցող ռեակցիայից



ստացված յուղը տիտրելու համար ծախսվել է 48,00 մլ Na₂S₂O₃ -ի քարմ պատրաստած լուծույթ: Հաշվել այդ լուծույթի նորմալությունը և տիտրը ըստ յոդի:

Պատ. 0,1752 Ն, 0,02224 գ/մլ:

25. Երկարահանքի ինչպիսի՞ կշռվածք պետք է վերցնել, որպեսզի տիտրման վրա ծախսված 0,08383 Ն կալիումի պերմանգանատի մլ-երի քի-վր երկուսով քազմապատկելիս ստացվի Fe₂O₃ -ի տոկոսային պարունակությունը հանքում:

Պատ. 0,3328 գ:

26. Մարուր KMnO₄ -ի և K₂CrO₄ -ի խառնուրդի 0,2400 գ կշռվածքը քրու միջավայրում մշակել են KJ -ով, անջատված յուղը տիտրելու համար ծախսվել է 60,00 մլ 0,1000 Ն մատրիումի քիոսուլֆատի լուծույթ: Որոշել Cr -ի և Mn -ի տոկոսային պարունակությունը խառնուրդում:

Պատ. Cr = 11,00%, Mn = 20,50%:

ՆՍՏՎԱԾՔԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ

Տիտրաչափական անալիզում նստվագոյացման և կոմպլեքսագոյացման ռեակցիաների կիրառումը սահմանափակ է, չնայած նման ռեակցիաները բավականին շատ են:

Նստվածքագոյացման ռեակցիաների դեպքում դա պայմանավորված է նրանով, որ նման ռեակցիաները մեծ մասամբ դանդաղ են ընթանում, նկատվում է համանատեղման երևոյթ և, ամենակարևորը, պետք է ապահովված լինի որոշվող իոնի քանակական նստեցումը:

Սովորաբար նստեցումը համարվում է քանակական, եթե տվյալ նստվածքի հետ շփող հագեցած լուծույթում նստեցվող իոնի կոնցենտրացիան հավասար է կամ փոքր 10^{-6} մոլ/լ-ից (որոշ գրքերում 10^{-5} մոլ/լ):

Կոմպլեքսագոյացման ռեակցիաների սահմանափակ կիրառումը տիտրաչափական անալիզում պայմանավորված է նրանով, որ շատ դեպքերում միևնույն կատիոնը տվյալ անիոնի հետ կարող է առաջացնել տարրեր բաղադրության կոմպլեքսներ, այսինքն ռեակցիան չի ընթանում ըստ մեկ ստեխոմետրական հավասարման, որն էլ դժվարացնում է քանակական որոշումը:

Նստվածքագոյացման և կոմպլեքսագոյացման եղանակները դասակարգվում են հետևյալ ձևով.

1. Արծարաչափություն, որը հիմնված է արծաթի նիտրատի ստանդարտ լուծույթի կիրառման վրա: Ունի մի քանի տարրերակներ.

ա) Գեյ-Լյուսակի կամ եավասար պղտորման եղանակ

բ) Տիտրում մինչև լուծույթի պարզեցման կես

գ) Մորի եղանակ կամ երկրորդ նստվածքի առաջացման եղանակ

դ) Ֆոլիարդի (ռոդանաչափական) եղանակ

ե) Ֆայանսի եղանակ կամ տիտրում աղսորքիոն ինդիկատորների կիրառումով

Սրանցից առաջին երկուսը առանց ինդիկատորի տիտրման եղանակներ են, մյուս տարրերակներում կիրառվում են տարրեր ինդիկատորներ:

2. Մերկուրոչափություն, որը հիմնված է միավալենտ սնդիկի իոնների հետ դժվարացն նստվածքների առաջացման վրա: Դարձյալ անիոնների որոշման տիտրաչափական եղանակ է:

3. Մերկուրիչափություն, որը հիմնված է երկվալենտ սնդիկի իոնների հետ տարրեր անիոնների փոխազդեցության վրա, ինչի արդյունքում առաջանում են վատ դիսուլվող միացություններ՝ $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2$ և այլն:

4. Կոմպլեքսնաշափություն, տիտրաչափական անալիզի եղանակ է, որտեղ որպես աշխատանքային լուծույթ օգտագործվում է օրգանական միացություն էթիլենդիամինտետրաքացախաթռուն (կամ երկտեղակալված նատրիումական աղը), որը բազմաթիվ մետաղների կատիոնների հետ առաջացնում է տարրեր կայունության կոմպլեքսներ:

ՆԱՏՎԱԾՔԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ՏԻՏՐԱՄԱՆ ԿՈՐԵՐ

Տիտրման կորի կառուցման համար ենթադրենք NaCl -ի 100 մլ 0,1 Ն - լուծույթը տիտրում են AgNO_3 -ի 0,1 Ն լուծույթով: Այդ լուծույթում, մինչև տիտրում սկսելը, քլորիդ իոնների կոնցենտրացիան հավասար է NaCl -ի կոնցենտրացիային.

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}}$$

$$\text{pCl} = - \lg C_{\text{NaCl}} = - \lg 10^{-1} = 1$$

Տիտրումը սկսելուց հետո, արծաթի նիտրատի լուծույթի ավելացմանը գուգընթաց, լուծույթում փոքրանում է Cl^- իոնների կոնցենտրացիան, իսկ pCl -ը մեծանում է: Եթե ավելացվում է արծաթի նիտրատի 50 մլ 0,1 Ն լուծույթ, քլորիդ իոնի կոնցենտրացիան երկու անգամ փոքրանում է (եթե անտեսվի լուծույթի նորացումը).

$$[\text{Cl}^-] = 50 \cdot 0,1 / 100 = 5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pCl} = - \lg 5 \cdot 10^{-2} = 2 \lg 10 - \lg 5 = 1,3$$

$$[\text{Ag}^+] = L_{\text{U}_{\text{AgCl}}} / [\text{Cl}^-] = 10^{-10} / 5 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pAg} = - \lg [\text{Ag}^+] = - \lg 2 \cdot 10^{-9} = 8,7$$

Այն պահին երբ ավելացվում է արծաթի նիտրատի 90 մլ լուծույթ, Cl^- իոնների 90%-ը նատում է, pCl -ը և pAg -ը կլինեն.

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ մոլ/l} \quad \text{pCl} = 2$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-8} \text{ մոլ/l} \quad \text{pAg} = 8$$

Եթե ավելացվում է արծաթի նիտրատի 99 մլ լուծույթ

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ մոլ/l} \quad \text{pCl} = 3$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-7} \text{ մոլ/l} \quad \text{pAg} = 7$$

99,9 մլ արծաթի նիտրատի լուծույթ ավելացնելիս

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-4} \text{ մոլ/l} \quad \text{pCl} = 4$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-6} \text{ մոլ/l} \quad \text{pAg} = 6$$

Արծաթի նիտրատի 100 մլ 0,1 Ն լուծույթ ավելացնելիս ստացվում է AgCl -ի հազեցած լուծույթ, որտեղ Cl^- և Ag^+ իոնների կոնցենտրացիաները իրար հավասար են : Հետևաբար համարժեքության կետում.

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{L U_{\text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ մոլ/l}$$

$$\text{pCl} = \text{pAg} = 5$$

Արծաթի նիտրատի 0,1 Ն լուծույթի 0,1 մլ ավելցուկի դեպքում

$$[\text{Ag}^+] = 0,1 \cdot 0,1 / 100 = 10^{-4} \text{ մոլ/l} \quad \text{pAg} = 4$$

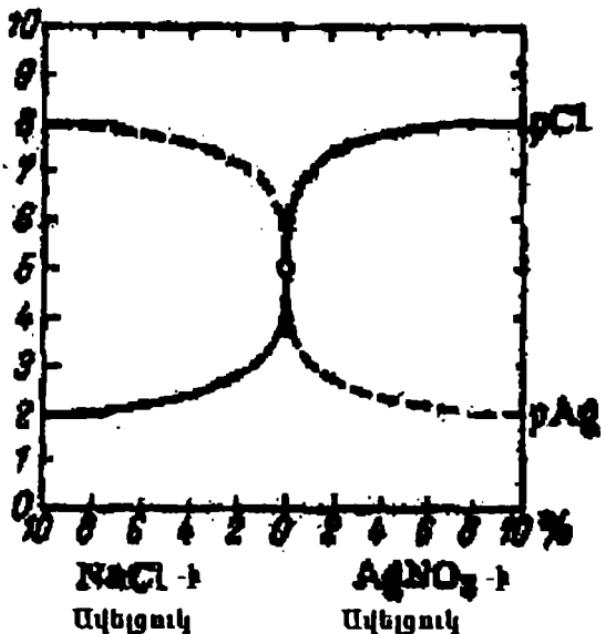
$$[\text{Cl}^-] = 10^{-6} \text{ մոլ/l} \quad \text{pCl} = 6$$

Արծաթի նիտրատի 101 մլ ավելացնելիս.

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-3} \text{ մոլ/l} \quad \text{pAg} = 3$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-7} \text{ մոլ/l} \quad \text{pCl} = 7 \quad \text{և այլն:}$$

Ստացված արդյունքները ներկայացված են նկ. 13-ում գրաֆիկի տեսքով :



Նկ. 13. NaCl -ի 0,1 Ն լուծույթի տիտրումը AgNO_3 -ի 0,1 Ն լուծույթով

Ինչպես երևում է նկ. 13-ից, տիտրման կորի տեսքը նման է բրվա-հիմնային ախտրումների կորերին: Համարժեքության կետին մոտ առկա է pCl -ի և pAg -ի կտրուկ բոլոր միավորով (4-ից 6 կամ 6-ից 4):

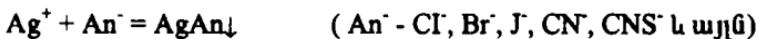
Նստվածքագոյացման տիտրումների ժամանակ համարժեքության կետին համապատասխանող թոփշի մեծությունը հիմնականում կախված է երկու գործոններից:

Դրանցից առաջինը նստվածքի լուծելիության արտադրյալի արժեքն է: Եթե Cl^- իոնների փոխարեն արծաթի նիտրատով տիտրվեր J իոնը ($0,1 \text{ N}$), ապա կառաջանար ավելի դժվարացն նստվածք՝ AgJ ($LU = 10^{-16}$) և տիտրման համարժեքության կետին կեամապատասխաներ pJ -ի փոփոխությունը 4-ից մինչև 12, այսինքն թոփշի մարզը կընդգրկեր 8 միավոր: Այս տեղից հետևում է, որ որքան փոքր է տիտրման ընթացքում առաջացող նստվածքի լուծելիության արտադրյալը (լուծելիությունը), այնքան տիտրման կորի վրա մեծ է թոփշի տիրույթը:

Երկրորդ գործոնը փոխագրող լուծույթների կոնցենտրացիան է: Եթե լուծույթների կոնցենտրացիաները $0,1 \text{ N}$ -ի փոխարեն լինեին 1 N , ապա թոփշը կակսեր $pCl = 3\text{-ից } 4$ և կավարտվեր $pCl = 7$, այսինքն 2-ի փոխարեն թոփշը կընդգրկեր 4 միավոր: Նշանակում է լուծույթների կոնցենտրացիաների մեծացումը նպաստում է տիտրման կորի վրա համարժեքության կետում թոփշի տիրույթի մեծացմանը :

ԱՐԾԱԹԱՎԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

Ծավալաշափական անալիզի արծաթաշափական եղանակը հիմնված է նստվածքագոյացման վրա, որտեղ որպես նստեցնող ռեագենտ օգտագործվում է արծաթի խոններ պարունակող ստանդարտ լուծույթը:



Եթե կատարվում է արծաթի խոնների որոշում, ապա որպես ստանդարտ օգտագործվում է նատրիումի քլորիդի լուծույթը:

ՏԻՏՐՈՒՄ ՎԵՐՋՆԱԿԵՏԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԵՂԱՍՍԿՆԵՐ

Վերևում նշվեց, որ արծաթաշափական եղանակով տիտրումներ կատարենիս կարելի է համարժեքության կետը որոշել և առանց ինդիկատորի, և ինդիկատոր կիրառելով:

Առանց ինդիկատորի տիտրման եղանակն ունի երկու տարրերակ:

Դրանցից առաջինը հավասար պղտորման եղանակն է: Մրա էությունը հետևյալն է: Քանի որ տիտրման համարժեքության կետում նստվածքի հետ շփման մեջ գտնվող լուծույթը հագեցած է, ապա այն պետք է պղտորվի և AgNO_3 ավելացնելիս, և՝ համապատասխան անիոն ավելացնելիս (նստվածքի բաղադրության մեջ եղած խոնների ավելցուկի առկայությունը լուծույթում նստվածքի լուծելիությունը փոքրացնում է և տեղի է ունենալ նստվածքագոյացում լուծույթը պղտորվում է): Նախքան տիտրումն ավարտելը ժամացույցի 2 տարբեր ապակիների վրա անալիզվող լուծույթից վերցնում են 1-ական կաթի, մեկին ավելացնում 10 անգամ ավելի նոր AgNO_3 -ի 1 կաթի լուծույթ, մյուսին համապատասխան անիոնի AgNO_3 -ի կունցենտրացիայով լուծույթի 1 կաթի: Տիտրումն ավարտում են, եթե երկու նմուշներում հայտնվում է նույն պղտորությունը:

Եթե տիտրումը ավարտված չէ, ապա AgNO_3 ավելացված նմուշը պղտորվում է, իսկ մյուսը՝ ոչ և հակառակը: Հավասար պղտորություն հայտնվում է միայն տիտրման համարժեքության կետում:

Տիտրում մինչև պարզեցման կետ տարրերակը կարող է կիրառվել այն դեպքում, եթե տիտրման ընթացքում դժվարալուծ միացությունը գտնվում է կոլորիտ վիճակում: Օրինակ Խոններն արծաթի նիտրատով տիտրելիս առաջացած AgJ -ի մասնիկները լուծույթից աղտորում են յ խոններ և լիցքավորվում բացասական լիցքով: Լիցքի առկայությունը բույլ չի տալիս մասնիկնե-

թի միացմանը, որի պատճառով տիտրման սկզբում նստվածք չի առաջանում՝ ստացվում է արծաթի յոդիդի կոլորի լուծույթ: Աստիճանաբար արծաթի խոնների հետ ավելի ու ավելի շատ յոդիդ խոններ են կապվում, AgJ -ի մասնիկները կորցնում են աղորդված յոդիդ խոններին և լիցքավորված մասնիկների թիվը գնալով նվազում է: Ի վերջո դրանց թիվն այնքան է փորձանում, որ տեղի է ունենում մասնիկների կոագույացիա և նստվածքի անջատում: Այդ պահին լուծույթը ամրողությամբ պարզվում է:

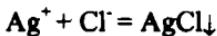
Որպեսզի լուծույթի պարզեցման կետը համընկնի համարժեքության կետի հետ անհրաժեշտ է, որ կալիումի յոդիդի լուծույթը լինի շատ նոր ($\sim 0,004 \text{ N}$) և տիտրումը կատարվի ուժգին խառնման պայմաններում: Լուծույթը չպետք է պարունակի երկլիցք կամ քազմալիցք կատիրներ, որոնք կարող են ժամանակից շուտ լիցքաբախել AgJ -ի գոլը և պարզեցնել լուծույթը:

Այժմ ավելի նանրանասն քննարկենք արծաթաչափության այն եղանակները, որոնցում համարժեքության կետի որոշման համար կիրառվում են ինդիկատորներ:

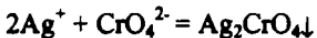
Մորի եղանակ (ԵՐԿՐՈՐԴ ՆՍՏՎԱԾՔԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ)

Այս եղանակում որպես ինդիկատոր կիրառվում է կալիումի քրոմատը: Հայտնի է, որ CrO_4^{2-} -իոնները փոխազդելով Ag^+ -իոնների հետ առաջանում են աղոյուսակարմիք գույնի նստվածք: Որպեսզի այդ նստվածքի անջատումը տեղի ունենա տիտրման համարժեքության կետում, անհրաժեշտ է լուծույթում ունենալ CrO_4^{2-} -իոնների որոշակի կոնցենտրացիա, որը կարելի է հաշվարկել հետևյալ կերպ:

Ենթադրենք նատրիումի քլորիդի լուծույթը տիտրում են արծաթի նիտրատի աշխատանքային լուծույթով: Լուծույթում ընթացող ունակցիաներն են.



իիմնական ոնակցիա



համարժեքության կետի ոնակցիա

$$\text{LU}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

$$\text{LU}_{\text{Ag,CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

Քանի որ CrO_4^{2-} իոնները կատարում են ինդիկատորի դեր, ապա Ag_2CrO_4 -ի աղոյուսակարմիք նստվածքի առաջացումը պետք է տեղի ունենա այն պահին, երբ քլորիդ իոնները ամրողությամբ տիտրվել են՝ այսինքն տիտրման համարժեքության կետում: Քանի որ այդ պահին լուծույթը հագեցած է AgCl -ով.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{LU}_{\text{AgCl}}} = 10^{-5} \text{ мոլ/լ}$$

Արծաթի իոնների այս կոնցենտրացիայի առկայությամբ, որպեսզի սկսի Ag_2CrO_4 -ի նստեցումը, լուծույթում CrO_4^{2-} -իոնների կոնցենտրացիան պետք է լինի:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = L \cdot \text{A}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} / [\text{Ag}^+]^2 = 1,1 \cdot 10^{-12} / 10^{-10} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ մոլ / լ}$$

Այդուսակարմիր գույնի նստվածքի առաջացումը նկատելու համար CrO_4^{2-} -իոնները պետք է տալ 0,011 մոլ/լ-ից մի քիչ ավելի: Այդ կոնցենտրացիան ապահովում են տիտրվող լուծույթին ավելացնելով կալիումի քրոմատի հազեցած լուծույթի 1-2 կարգի (կամ 0,5-1 մլ 5% լուծույթ):

Սորի եղանակը կիրառվում է քրոփիմեթի և քրամիդների որոշման համար:

Այս եղանակով չի կարելի որոշել յոդիդներ և ոռղանիդներ, որովհետև սրանց առաջացրած նստվածքները ունեն ուժեղ ադաբելու հատկություն, որը խիստ դժվարացնում է տիտրման վերջնակետի որոշումը:

Սորի եղանակով աշխատելիս անկախ նրանից, թե ինչի որոշում է կատարվում, տիտրման կարգը հետևյալն է. տիտրման կորպայի մեջ վերցնում են հալոգենիդի աղի լուծույթը, բյուրետից ավելացնում են արծաթի աղի լուծույթը:

Սորի եղանակը կիրառենի է միայն չեզքը և բոյլ հիմքային լուծույթներում (pH = 6,5-10) տիտրումներ կատարելու համար: Թթվային միջավայրում քրոմատ իոնները վերածվում են երկրորմատ իոնների, որոնք Ag^+ իոնների հետ առաջացնում են քրուներում լուծելի արծաթի երկրորմատ: Հիմնային միջավայրում առաջանում են արծաթի օրսիդ և հիդրօքսիդ:

Սորի եղանակով տիտրումներ կատարելիս լուծույթից պետք է բացակայեն այն բոլոր կատիոնները (Hg^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} և այլն), որոնք քրոմատ իոնների հետ առաջացնում են դժվարալուծ միացություններ, ինչպես նաև այն անիոնները (S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} և այլն), որոնք արծաթի իոնների հետ առաջացնում են դժվարալուծ միացություններ:

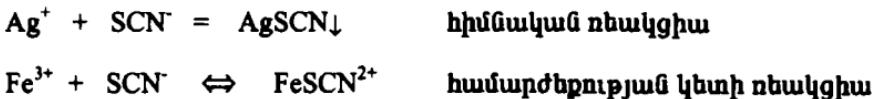
Նշված հանգամանքները խիստ սահմանափակում են Սորի եղանակի կիրառումը:

ՖՈԼԿԱՐԴԻ (ՌՈԴԱՆԱՉԱՓԱԿԱՆ) ԵՂԱՆԱԿ

Արծաթաչափական եղանակներից ավելի լայն կիրառում ունի ոռղանաչափական եղանակը, որտեղ որպես ինդիկատոր կիրառվում է Fe^{3+} -ը:

Ֆոլկարդի եղանակը կիրառվում է ինչպես արծաթի ուղղակի որոշման, այնպես էլ հալոգենիդ իոնների անուղղակի որոշման նպատակով: Որպես աշխատանքային լուծույթներ օգտագործում են արծաթի նիտրատի և ամոնիումի (կամ կալիումի) ոռղանիդի լուծույթները: Տիտրման համարժեքության կետի որոշումը հիմնված է Fe^{3+} -ի ոռղանիդային կոմպլեքսի առաջացման վրա. կոմպլեքսն ունի վառ կարմիր գույն և դրա առաջացումը հեշտությամբ կարելի է նկատել: Հայտնի է, որ Fe^{3+} և SCN^- իոնների փոխազդեցության արդյունքում, կախված դրանց կոնցենտրացիաներից, կարող են առա-

ջանալ տարրեր կոռորդինացիոն թվով կոմպլեքսներ (n = 1-6), որոնք բոլորն ել կարմիր են: Չանի որ տիտրման համարժեքության կետում տրվում է ոռդանիոյի լուծույթի 1 կարգի ավելցուկ, ապա Fe^{3+} իոնների ավելցուկի պայմաններում կառաջանա ո = 1-ի կոմպլեքսը: Լուծույթում ընթացող ռեակցիաներն են:



Փորձնական ճանապարհով հաստատված է, որ երբ FeSCN^{2+} իոնների կոնցենտրացիան լուծույթում հասնում է $6,4 \cdot 10^{-6}$ մոլ/լ-ի, կոմպլեքսի գույնը դառնում է աշքով նկատելի: Այժմ տեսնենք, թե լուծույթում ինչպիսին պետք է լինի Fe^{3+} իոնների կոնցենտրացիան, որպեսզի կոմպլեքսի առաջացումը նկատվի ռոդանիդ իոնների աննշան ավելցուկի դեպքում՝ տիտրման սխալը ծգտի 0-ի: Տիտրման համարժեքության կետում ռոդանիդ իոնների կոնցենտրացիան ըստ L_{AgSCN} -ի կլինի.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{\text{L}_{\text{AgSCN}}} = \sqrt{10^{-12}} = 10^{-6} \text{ մոլ/լ}$$

Երկարի իոնների անհրաժեշտ կոնցենտրացիան կարելի է հաշվել ըստ կոմպլեքսագորյացման ռեակցիայի:

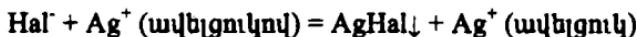
$$K_1 = [\text{FeSCN}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-] = 138$$

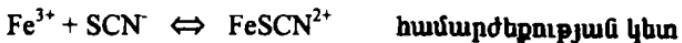
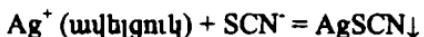
$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{FeSCN}^{2+}] / 138 \cdot [\text{SCN}^-] = 6,4 \cdot 10^{-6} / 138 \cdot 10^{-6} = 0,046 \text{ մոլ/լ}$$

0,1% բույլատրելի սխալի դեպքում հաշվարկները ցույց են տվել, որ Fe^{3+} -իոնների կոնցենտրացիան կարող է լինել 0,002-ից 1,6 մոլ/լ տիրույթում, որն իր մեջ ներառում է վերը հաշվարկված կոնցենտրացիան: Սովորաբար Վերցվում է Fe^{3+} -ի համեմատարար ցածր կոնցենտրացիա՝ $\sim 0,01$ մոլ/լ, որպեսզի ինդիկատորի սեփական գույնը չքողարկի կոմպլեքսի գույնը:

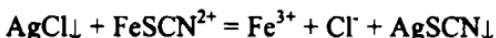
Նոյնարդի եղանակով արծարի որոշումը կատարվում է սոլյակի տիտրման եղանակով Fe^{3+} ինդիկատորի ներկայությամբ, որպես աշխատանքային լուծույթ օգտագործելով NH_4SCN -ի հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթը:

Եթե կատարվում է հալոգենիդ իոնների որոշում, ապա տրվում է արծարի աղի տիտրած աշխատանքային լուծույթ՝ ավելցուկով: Արծարի աղի մի մասը ծախսվում է եղանական ռեակցիայի վրա, ավելցուկը Fe^{3+} իոնների ներկայությամբ տիտրվում է ռոդանիդի աշխատանքային լուծույթով մինչև լուծույթում հայտնվի կարմիր գունավորում: Ընթացող ռեակցիաները կարելի են ներկայացնել հետևյալ սխեմայով:





Եթե Հայ իոնը Br⁻ կամ J^- , ապա տիտրումը կատարվում է առանց որևէ դժվարության, որովհետև առաջացած նստվածքները ավելի դժվարալուծ են, քան AgSCN-ը: Քրորիդ իոնների որոշման դեսպում վտանգ կա, որ առաջացած AgCl-ը համարժեքության կետից հետո փոխազդեցության մեջ մտնի SCN⁻ իոնների հետ Վերածվելով ավելի դժվարալուծ AgSCN-ի ($\text{L.U} = 10^{-12}$), որն էլ առաջ կրերի որոշման սխալ (գերտիտրում):



Այս փոխազդեցությունից խուսափելու համար կարելի է կամ AgCl-ի նստվածքը ֆիլտրել, լվանալ, որից հետո կատարել Ag^+ -ի ավելցուկի տիտրումը, կամ էլ տիտրումը կատարել AgCl -ի ներկայությամբ, լուծույթին ավելացնելով մի քանի մլ. ջրի հետ շխառնվող, օրգանական լուծիչ՝ քլորոֆորմ, տետրաքլորածինածին, նիտրոբենզոլ և այլն, որի ներկայությամբ տեղի է ունենում AgCl -ի կուազուլացում և սոլվատացում, որի շնորհիվ կանխվում է վերջինիս փոխազդեցությունը ջրային ֆազի հետ:

Ֆոլիարդի եղանակը Մորի եղանակի հանդեմ ունի առավելություններ. կարելի է (նաև անհրաժեշտ՝ Fe^{3+} -ի եիդրովիզը կանխելու համար) տիտրումները կատարել թթու միջավայրում, Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , CO_3^{2-} և այլ իոնները չեն խանգարում որոշմանը: Որոշմանը խանգարում են սնդիկի աղերը և օրսիդիչները, քանի որ առաջինները SCN⁻ իոնների հետ առաջանում են նստվածք, իսկ երկրորդները՝ օրսիդացնում են SCN⁻ իոններին: Լուծույթից պետք է քացակայեն նաև F^- իոնները, որոնք Fe^{3+} իոնների հետ առաջանում են ավելի կայուն կոմպլեքս և երկարի ոռղանմիղային կոմպլեքս չի առաջանում:

ՖԱՅԱՆՍԻ ԵՂԱՆԱԿ ԿԱՄՏՀՏՐՈՒՄԱԴՍՈՐԲՈՒՍԹԻՆ ԻՆՉԻԿԱՏՈՐՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՍՄՐ

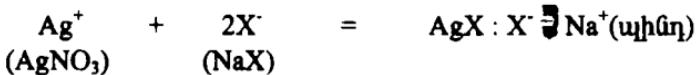
Նստվածքագոյացման ռեակցիաների վրա հիմնված տիտրաչափական որոշումներ կատարելիս աղտորքման երևույթը շատ հաճախ լուրջ դժվարություններ է առաջանում:

Արծարաչափության այս եղանակում աղտորքման երևույթն օգտագործվում է տիտրման համարժեքության կետը որոշելու համար: Նա հիմնված է աղտորքման ինդիկատորների կիրառման վրա: Սրանք օրգանական ներկանյութեր են, որոնց անիոնը կամ կատիոնը ընդունակ է աղտորքվելու նստվածքի մակերեսին, որի հետևանքով փոխվում է նստվածքի գույնը: Ի-

դեալական դեպքում աղտրրման պահը համընկնում է ռեակցիայի համարժեքության կետին:

Այժմ տեսնենք, թե ինչի վրա է հիմնված նման ինդիկատորների կիրառությունը:

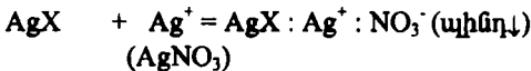
Ենթադրենք կատարվում է նատրիումի հալոգենիդի տիտրում արծարի նիտրատով: Մինչև համարժեքության կետին հասնելը նստվածքագոյացումը տեղի է ունենում հալզենիդի խոնների ավելցուկի ներկայությամբ և նստվածքի մակերեսին որպես առաջնային աղտրրվող խոն նստում է հալզենիդի խոնը, նստվածքը լիցքավորվում է քացասական լիցքով, լուծույթից որպես հակախոն ձգելով $\text{Na}^+ \cdot \text{J}_\text{H}$.



Հալզենիդի խոններին համարժեք քանակությամբ Ag^+ խոններ ավելացնելիս, եթե լուծույթում չկա ոչ Ag^+ , ոչ էլ հալզենիդի խոնների ավելցուկ, նստվածքը լիցքավափում է (իզոէլեկտրական կետ):



որից հետո ավելացված AgNO_3 -ի աննշան ավելցուկը նստվածքը լիցքավորում է դրական:

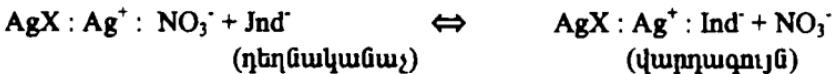


Այժմ տեսնենք թե ինչ տեղի կունենա, եթե այս տիտրումը կատարվի աղտրրումային ինդիկատորի ներկայությամբ:

Աղտրրումային ինդիկատորները տարրեր ուժի օրգանական թթուներ (կամ հիմքեր) են, որոնք ջրային լուծույթում մասամբ դիսուլվում են ջրածնի խոնի և ինդիկատորի անխոնի:



Ind^- -ը ընդունակ է Ag^+ -ի հետ առաջացնելու գունավոր աղտրրումային միացություն: Եթե որպես ինդիկատոր ավելացված է ֆլուորեսցեն, ապա



Պարզ է, որ ինդիկատորի անխոնի աղտրրումը նստվածքի վրա տեղի կունենա համարժեքության կետից հետո, եթե նստվածքի վրա աղտրրված են Ag^+ -խոններ: Հենց այդ կետում էլ տեղի կունենա նստվածքի վարդագույն դառնալը, որն էլ կազմարարի տիտրման ավարտը: Նկատի ունենալով, որ ֆլուորեսցենը շատ թույլ թթու է ($K \sim 10^6$), լուծույթում ինդիկատորի անխոնի քաշարար կոնցենտրացիան ապահովելու համար միջավայրի pH -ը պետք է լինի 7-10 տիտրույթում:

Եթե ֆլուորեսցեինի վոխարեն կիրառվի դիքորֆլուորեսցեին, որը համեմատաբար ավելի ուժեղ քրու է, միջավայրի քրվությունը կարող է լինել մինչև $pH = 4$, իսկ տետրաբրոմֆլուորեսցեին (եռզին) կիրառելիս՝ $pH = 2$: Սա նշանակում է, որ լուծույթի pH -ը պետք է կարգավորել այնպես, որ ինդիկատորի դիտացման հավասարակշռությունը տեղաշարժված լինի դեպի իտնական ձևի գրյուրյան կողմը:

Աղսորբումային ինդիկատորների կիրառմամբ տիտրման հաջող արդյունքներ ստանալու համար նստվածքը և ինդիկատորը պետք է բավարարեն որոշակի պահանջների:

Աներածեցտ է, որ նստվածքը ունենա մեծ մակերես: Մասնիկների գումարային մեծ մակերես ունեն կոլորի լուծույթները, դրա համար էլ կարևոր է, որ ուսակցիայի արգասիքը թեկուզ մասամբ լինի կոլորի վիճակում:

Նստվածքը նաև պետք է բավարար չափով ամուր աղտորքի (պահի) իր իտններին, իսկ դա բնորոշ է ամորք նստվածքներին:

Ինդիկատորի դերում հանդես եկող ներկանյութը պետք է ամուր պահի որպես հակալիոն: Այլ ընթացքում ներկի անիտնը աղտորքված կատարումի հետ առաջացնում է դժվարալուծ աղ, բայց այնպիսի լուծելիությամբ, որ եթե այդ իտնները լինեին լուծույթում նստվածք չեր առաջանա:

ԱՐԾԱԹԻ ՆԻՏՐԱՏԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ ՏԻՏՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՄԸ ՄՈՐԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Սորի եղանակով աշխատելիս որպես աշխատանքային լուծույթ օգտագործվում է $AgNO_3$ -ի լուծույթը, իսկ ինդիկատորը K_2CrO_4 -ն է:

Սովորաբար պատրաստում են արծաթի նիտրատի $0,05 \text{ N}$ լ լուծույթ: Անմիջականորեն կշռվածքից ճշգրիտ կոնցենտրացիայի լուծույթ պատրաստելու համար կարելի է օգտագործել վերաբյուրեղացված և $200\text{-}300^\circ C$ -ում չորացված աղբեպարատ: Սակայն նախընտրում են պատրաստել մոտավոր կոնցենտրացիա ունեցող լուծույթ, ապա ստանդարտի օգնությամբ որոշել տիտրը (նորմալությունը): $AgNO_3$ -ի մոլ-համարժեքը հավասար է մոլային զանգվածին՝ $169,89 \text{ g}$: $AgNO_3$ -ի լուծույթի տիտրը հաստատելու համար որպես ստանդարտ օգտագործվում է կալիումի կամ նատրիումի քլորիդը: Նատրիումի քլորիդը վերաբյուրեղացմամբ նախապես մաքրում են խառնուրդներից և չորացնում $500\text{-}600^\circ C$ -ում: Նատրիումի քլորիդի մոլ-համարժեքը հավասար է մոլային զանգվածին: $1 \text{ l } 0,05 \text{ N } NaCl$ -ի լուծույթ պատրաստելու համար պետք է կշռել $58,45 \cdot 0,05 = 2,9225 \text{ g}$ աղ: Կշռվածքը փոխադրում են $1 \text{ l}-ոց$ չափման կոլյայի մեջ, լուծում բորած ջրում, նասրացնում մինչև նիշը և լավ խառնում: Որպես ինդիկատոր կիրառում են կալիումի քրոմատի 5%-ոց (կամ հազեցած) լուծույթը:

Քանի որ արծաթի նիտրատի լուծույթի տիտրը ժամանակի ընթացքում փոխվում է, անհրաժեշտ է այն ժամանակ առ ժամանակ ստուգել:

Փ ո ր ձ ի ը ն թ ա ց ք ը: Տիտրման կորպայի մեջ պիպետով լցնում են 25,00 մլ NaCl-ի լուծույթ, ավելացնում են կալիումի քրոմատի 0,5-1 մլ 5%-ոց լուծույթ: Բյուրետի մեջ լցնում են արծաթի նիտրատի լուծույթը և ոչ մեծ քածիններով ավելացնում նատրիումի քլորիդի լուծույթին, ամեն մի բաժին ավելացնելուց հետո ուժեղ բափահարելով կորպայում եղած լուծույթը: Տիտրումը շարունակում են այնքան ժամանակ, մինչև արծաթի նիտրատի վերջին կարիլից լուծույթի դեղին գույնը փոխվի կարմիր պղտորույթան (առաջանա Ag₂CrO₄-ի նատկածք): Շիշտ տիտրումները կրկնում են 2-3 անգամ, վեց-նում միջին ծախսը և կատարում հաշվարկելու:

Պետք է հիշել, որ արծաթաշափական եղանակով աշխատելիս տիտրումն ավարտելուց հետո լուծույթները անհրաժեշտ են ավագել հատուկ սրվակում (քափել չի կարելի, հետագայում Ag -ը վերականգնելու համար):

ԶԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄՈՐԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

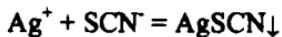
Այս որոշման տեխնիկան ոչնչով չի տարբերվում AgNO₃-ի լուծույթի նորմալությունը որոշելու տեխնիկայից: Տարբերակում կայանում է նրանում, որ այս որոշման ժամանակ հայտնի է արծաթի նիտրատի լուծույթի նորմալությունը, անհայտ է քլորիդի կոնցենտրացիան:

Հետազոտվող լուծույթից պիպետով վերցնում են 25,00 մլ, փոխադրում տիտրման կորպայի մեջ, ավելացնում կալիումի քրոմատի 0,5-1 մլ 5% -ոց լուծույթ և կատարում տիտրումը վերը նկարագրված ձևով: Աշխատանքի հետ կապված մյուս հարցերը մանրամասն քննարկվել են Մորի եղանակի մասին խոսելիս:

ԱՍՊՆԻՌԻ ՈՐԴԱՆԻՌԻ ՀՈՒԾՈՒՅԹԻ ՏԻՏՐԻ ՏԻՏՐ

ՀԱՍՏԱՏՈՒՄԸ

Տողեարյի կամ ոռդանաշափական եղանակով արծաթի և հալոգենների որոշումը հիմնված է հետևյալ ոճակցիայի վրա.



Հիմնական աշխատանքային լուծույթները AgNO₃-ի և NH₄SCN-ի լուծույթներն են:

NH₄SCN-ի աշխատանքային լուծույթի տիտրը հաստատում են AgNO₃-ով, որպես ինդիկատոր վերցնում են երկաթի ամոնիումական պաղեղի(շիր) հազեցած լուծույթը:

Ինդիկատորի գործողությունը և տիտրման պայմանները մանրամասն քննարկված են Ֆոլհարդի եղանակ բաժնում:

Փոքր է ընթացքը կամ 25,00 մլ AgNO_3 -ի հայտնի կոնցենտրացիայով լուծույթ, փոխադրում են տիտրման կոլրայի մեջ, ավելացնում 2-3 մլ ինդիկատորի լուծույթ, թորած ջրով նոսրացնում մինչև ~ 100 մլ և տիտրում բյուրեսի մեջ լցված ամոնիումի ոռղանիոյի լուծույթով: Ամոնիումի ոռղանիոյի յուրաքանչյուր քաժին ավելացնելուց հետո լուծույթը ուժգին խառնում են: Տիտրումը շարունակում են այնքան, մինչև լուծույթում հայտնվի շահեթացող կարմիր գույն: Ծզգրիտ տիտրում կրկնում են 2-3 անգամ և հաշվարկների համար վերցնում են ամոնիումի ոռղանիոյի լուծույթի միջին ծախսը:

ՀԱՌՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՌՈԴԱՆԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ (ՑՈՒՀՈՐԴԻ ԵՂԱՆԱԿ)

Էջ 83 -ում ցույց է տրվել, որ ոռղանաշափական եղանակով կարելի է որոշել ոչ միայն արծաթ, այլ նաև հալոգենիդների աղեր: Մանրամասն քննարկվել է հալագենիդների որոշման մեթոդիկան, ինդիկատորի գործողությունը, որոշման պայմանները:

Ջորիդների որոշումը: Անալիզվող լուծույթից պիպետով վերցնում են 25,00 մլ փոխադրում տիտրման կոլրայի մեջ, ավելացնում են արծաթի նիտրատի տիտրած լուծույթ ավելցուկով (Ենթադրենք 40մլ), լավ թափահարում են, ավելացնում մի քանի մլ տետրաքլորածխածին կամ նիտրոքենզոլ, 2-3մլ ինդիկատորի լուծույթ և առանց նստվածքը ֆիլտրելու AgNO_3 -ի ավելցուկը տիտրում են NH_4SCN -ի աշխատանքային լուծույթով մինչև վերջին կարմիր լուծույթում հայտնվի կարմիր երանգ: Տիտրումը կը կննում են ևս 2-3 անգամ և ըստ միջին ծախսի որոշում են AgNO_3 -ի ավելցուկը: Ավելացված քանակից հանելով արծաթի նիտրատի ավելցուկը, որոշում են քլորիդի վրա ծախսված ծավալը և կատարում են հաշվարկները:

Բրոմիդների և յուղիդների որոշումը կատարվում է նույն ձևով, միան թե այս դեպքում օրգանական լուծիչ ավելացնելու անհրաժեշտություն չկա, որովհետև AgBr -ի և AgJ -ի լուծելիությունը փոքր է AgSCN -ի լուծելիությունից և գերտիտրման վտանգ չկա:

ԱՐԾԱԹԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԱՍՏԱՌՎԱԾՁՆԵՐՈՒՄ

Ոռղանաշափական տիտրման եղանակով կատարում են արծաթի համաձուլվածքի աճալիք: Համաձուլվածքի ճիշտ կշռվածքը (~ 0,5 գ) տեղափոխում են քածակի մեջ, ավելացնում են 10-15 մլ 1 : 1 նոսրացված ազոտական թրու և քածակը անմիջապես ծածկում են ժամացույցի ապակիով: Լուծման համար անհրաժեշտ է վերցնել քլորիդ իոն չպարունակող ազոտական թրու.

հակառակ դեպքում արծաթի մի մասը կնատի AgCl -ի տեսքով: Կշռվածքը լուծելուց հետո եռացնում են այնքան, մինչև ազոտի օքսիդները ամրադրությամբ հեռանան: Ազոտի օքսիդների ներկայությունը անբռնվագրելի է: հանդիսանալով ուժեղ օքսիդից, դրանք կարող են օքսիդացնել ոռդանիթի մի մասը և հանգեցնել սխալ արդյունքների: Ազոտի օքսիդները հեռացնելուց հետո (այս գործորությունը կոչվում է դենիտրացում) լուծույթը փոխադրում են 100 մլ տարրության շափման կոլբայի մեջ, բաժակի պատերը խնամքով լվանում են, լուծույթը փոխադրում կոլբայի մեջ, բռած ջրով նոսրացնում մինչև նիշը և լավ խառնում: Պիտետով կոլբայից վերցնում են 25,00 մլ լուծույթը, փոխադրում տիտրման կոլբայի մեջ, ավելացնում են ինդիկատորի 2 մլ լուծույթը և ամոնիումի ոռդանիթի լուծույթով տիտրում, մինչև հայտնվի թափահարելիս շանհետացող դարչնակարմիր գունավորում: Տիտրումը նույն ձևով կրկնում են 1-2 անգամ, եամբնկնող թվերից վերցնում են միջին ծախսը և հաշվում են արծաթի տոկոսային պարունակությունը անալիզվող նմուշում հետևյալ բանաձևով.

$$\% \text{ Ag} = \frac{\text{N}_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{\text{V}_{\text{NH}_4\text{SCN}}} \cdot \zeta_{\text{Ag}} \cdot 4 / q \cdot 10$$

$\text{N}_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ - ամոնիումի ոռդանիթի լուծույթի նորմալությունն է,
 $\text{V}_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ - տիտրման վրա ծախսված ամոնիումի ոռդանիթի լուծույթի ծավալը մլ-ով,

ζ_{Ag} - արծաթի մոլ-համարժեքը,

q - անալիզի համար վերցված նմուշի կշռվածքը, g:

Նույն ձևով կարելի է որոշել արծաթի պարունակությունը կինոժապավենում:

Անալիտիկ կենորի վրա վերցնում են կշռվածք (~1 g), ժապավենը կտրուում, փոխադրում են քիմիական բաժակի մեջ, լուծում 5-10 մլ 1 : 1 նուրացված ազոտական թթվում, աներաժշտության դեպքում տաքացնում են: Ժապավենը անգունամարուց հետո լուծույթը փոխադրում են տիտրման կոլբայի մեջ, ցերութիվը և բաժակը խնամքով լվանում են, լուծույթը փոխադրում տիտրման կոլբայի մեջ: Դենիտրացման և փորձի հետագա ընթացքը նույնն է, ինչ որ համածուլվածքի անալիզի դեպքում էր, միան այն տարրերությամբ, որ դենիտրացումից հետո ստացված լուծույթը միանգամից տիտրում են:

ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ԱՐԾԱՏԱՉԱՓԱԿՄԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՆՍՈՐԲՑԻՈՆ ԻՆԴԻԿԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄ

Ալյոդրցիտն ինդիկատորների գործողության հետ կապված հարցերը քննարկվել են վերևում (էջ85): Դրա համար էլ այսուեղ կրերվի միայն փորձի նկարագրությունը:

Փոքի ընթացքը: NaCl կամ KCl պարունակող լուծույթից պիտետով վերցնում են 25,00 մլ լուծույթը և փոխադրում տիտրման կոլբայի մեջ, ա-

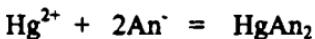
Վելացնում են մոտավորապես նույն ծավալով քորած ջուր և 3-5 կաթի 0,5%-ոց ֆլուորեսցեինի լուծույթ: Ստացված կանաչ լուծույթը անընդհատ խառնելով տիտրում են արծաթի նիտրատի աշխատանքային լուծույթով մինչև նատվածքը ներկվի վարդա-կարմիր գույնով: Ծիշտ տիտրումները կրկնում են և 2-3 անգամ, մոտ քվերից միջին վերցնելով կատարում են հաշվարկները:

Աներաժեշտ է հիշել, որ որպես ինդիկատոր ֆլուորեսցեինը օգտագործելիս միջավայրը պետք է լինի չեղոք կամ թույլ ենթային (pH = 6,5-10): Տիտրվող լուծույթը պետք է պահպանել արկի ճառագայթների ուղղակի ազդեցությունից: Վերջիններիս ազդեցությամբ ինդիկատոր աղտորքած արծաթի հալոգենիդները քայլայվում են, որի հետևանքով կարմիր նատվածքը արագ գորշանում և սևանում է:

Այս եղանակով բրոմիդներ, յոդիդներ և ոռղանիդներ որոշելիս որպես ինդիկատոր օգտագործում են էոզինը, որն իր գույնը փոխում է վարդագույնից կարմրա-մանուշակագույնի: Այս ինդիկատորով աշխատելիս տիտրումները հնարակոր է իրականացնել ոչ միայն չեղոք, այլև թթվային միջավայրում (pH = 2): Եթե լուծույթը չեղոք է, այն մի փոքր թթվեցնում են քացախաբթվով:

ԹԻՌԻԴՆԵՐԻ ՄԵՐԿՈՒՐԻՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Երկվալենտ սնդիկի լուծվող աղերի (ցիանիդ, քլորիդ, ոռղանիդ և այլն) մեծ մասը կրմալեքսային քառույթի միացություններ են և չափազանց քիչ են դիտուածում: Նման անխոնների որոշումը կատարվում է ըստ հետևյալ ուղակցիայի:



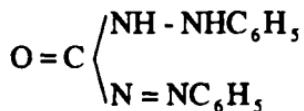
Որպես աշխատանքային լուծույթ օգտագործվում է $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -ի 0,1 Ն-լուծույթը: Սնդիկի աղերը քունավոր են, դրանց հետ աշխատելիս պետք է գգույշ լինել:

Սնդիկի նիտրատով տիտրումը լայնորեն կիրառվում է բնական և տեխնիկական ջրերում քլորիդ իոնները որոշելու համար: Այս եղանակը համեմատած արծաթաշափականի հետ ունի այն առավելությունը, որ տիտրումը կարելի է կատարել թթու միջավայրում, որոշման ուղղակի եղանակ է և չի օգտագործվում արծաթի քանկարժեք պլուարատ:

Քլորիդ իոնները մերկուրինիտրատի լուծույթով տիտրելիս լուծույթում կարող են առաջանալ տարրեր կոմպլեքսներ. HgCl_1^+ , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} : Սրանցից ամենակայունը HgCl_2 -ն է, դրա համար էլ ուսակցիան գրվում է հետևյալ հավասարմամբ.



Որպես ինդիկատոր օգտագործում են նատրիումի նիտրոպուտի՝ $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, որը Hg^{2+} իոնների հետ գոյացնում է սպիտակ նստվածք, կամ դիֆենիլկարբազոն՝



որը տիտրման համարժեքության կետում Hg^{2+} իոնների հետ առաջացնում է մուգ կապույտ գույնի լուծույթ (կամ նստվածք): Վերջինիս կիրառումը ավելի հարմար է: Տիտրումներ կատարելիս լուծույթի թթվությունը պետք է լինի $\text{pH} = 1,5-2$ -ի սահմաններում, սնդիկի աղի հիլորտիզոլ կանխսելու համար: Միջավայրը ստեղծում են լուծույթին HNO_3 ավելացնելով:

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -ի աշխատանքային լուծույթը պատրաստելու համար տեխնիկական կշեռքի վրա կշռում են 17 գ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, կշռվածքը փոխադրում են 1 լ տարրությամբ չափման կոլյայի մեջ, ավելացնում 25 մլ - խիտ ազոտական թթու և մի քիչ ջուր: Աղն ամրողությամբ լուծվելուց հետո լուծույթը ջրով նոսրացնում են մինչև նիշը և լավ խառնում: Լուծույթի նորմալությունը հաստատում են NaCl -ի 0,1 Ն ստանդարտ լուծույթով: Քրորիդների որոշումը և $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -ի լուծույթի տիտրի հաստատումը կատարվում է նոյն ձևով:

Փորձի ընթացք: Անալիզվող քլորիդի 100 մլ չեզոք լուծույթին ավելացնում են 4մլ 0,2 Ն ազոտական թթու, 5-10 կարի դիֆենիլկարբազոնի 1%-ոց սպիտակային լուծույթը և խառնուրդը տիտրում սնդիկի աղի աշխատանքային լուծույթով մինչև կապտա-մանուշակավուն գույնի երևալը: Նոյն ձևով տիտրումներ կատարում են ևս 2-3 անգամ և ըստ միջին ծախսի կատարում հաշվարկները:

Եղանակը պիտանի է նաև քրոմիոնները որոշելու համար, սակայն այս դեպքում լուծույթի թթվությունը պետք է լինի 0,15-0,2 Ն:

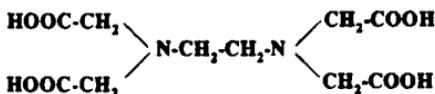
ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆԱՀԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

Բազմաթիվ մետաղների իոններ (նաև մի շաբթ անիոններ) որոշում են տիտրելով այնպիսի ռեագենտներով, որոնք դրանց հետ առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ: Տիտրաչափական անալիզում կիրառվելու համար կոմպլեքսագոյացման ռեակցիան պետք է ընթանա արագ, ստեխիոմետրիկ և քանակական մինչև վերջ:

Անօրգանական ռեագենտները որպես կոմպլեքսագոյացմողներ տիտրաչափական անալիզում կիրառվել են շատ վաղուց: Յոդի իոնների տիտրումը Hg^{2+} -ի լուծույթով հայտնի է 1834 թվականից, ցիանիլ իոնների արծաթաչափական որոշումը՝ 1851 թվականից և այլն: Սակայն անալիտիկ քիմիայում կոմպլեքսագոյացման ռեակցիաների կիրառումը մեծ զարգացում ապրեց և ստացավ տեսական հիմնավորում հատուկ դասի կոռորդինացիոն միացությունների՝ խելատների հայտնագործումից հետո: Խելատային տիպի միացությունները ստացվում, երբ նույն լիգանդի երկու և ավելի դոնորային խմբեր կոռորդինացվում են մետաղի իոնի կողմից: Եթե կոռորդինացիոն կապի առաջացմանը մասնակցում է երկու դոնորային խումբ պարունակող խելատագոյացնող լիգանդ, ապա այն կոչվում է քիլենտատային, երեք դոնորային խմբով լիգանդը՝ տրիլենտատային և այլն:

Ի տարրերություն պարզ կոմպլեքսագոյացման ռեակցիաների, որոնք կարող են ընթանալ միջանկայալ միացությունների առաջացմամբ, խելատագոյացման ռեակցիաներն ընթանում են գործնականորեն մեկ փուլով: Նմանատիպ ռեագենտների դասին են պատկանում կոմպլեքտներ ընդհանուր անվանմք միացությունները, որոնք անալիտիկ քիմիայում և հասկապես տիտրաչափական անալիզում մուտք են գործել շնորհիվ Ըստրոնիրախի և աշակերտների աշխատանքների: Սրանք քազմաամինաբազմակարբոնաթրուներ են կամ դրանց աղերը, որոնք մնտաղների իոնների հետ առաջացնում են կայուն կոմպլեքսներ:

Այս շաբթի միացություններից լայն կիրառում ունի էթիլենդիամինտետրաքածախարքուն (ԷԴՏՔ).

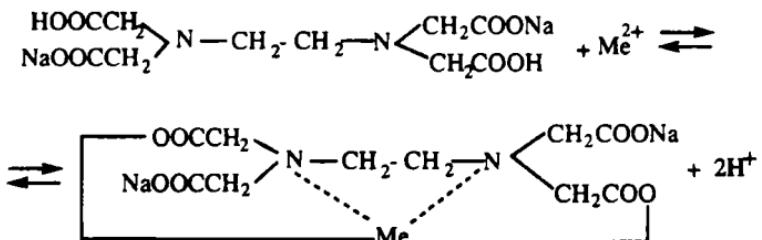


Սա քույլ քառակիմն թթու է. $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,67$; $pK_3 = 6,16$; $pK_4 = 10,26$:

Հաստատումների այս արժեքները ցույց են տալիս, որ առաջին երկու աստիճանի դիստումը տեղի է ունենում շատ ավելի հեշտ, քան հետագա դիստումները:

ԵԴՏՖ-ն և համապատասխան իոնները գրականության մեջ հաճախ ներկայացվում են կրծատ ձևով հետևյալ կերպ. H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} և Y^{4-} . Այս իոններից մեկն ու մեկի առկայությունը լուծույթում պայմանավորված է pH -ի արժեքներով. համեմատաբար ուժեղ թթվային միջավայրում՝ $pH = 0\sim 2,5$ (3,0) գերակշռում է H_3Y^- ձևը, $pH = 3,0\sim 6,0$ ՝ H_2Y^{2-} ձևը, $pH = 6\sim 10$ գերակշռում է HY^{3-} ձևը և միայն $pH > 10$ -ից գերակշռող ձևը Y^{4-} վիճակն է: H_4Y ձևը ջրում քիչ է լուծվում, այդ պատճառով կիրառում են դրա երկտեղակալված նատրիումական աղը՝ $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, որը կոչվում է կոմպլեքտան III:

Կոմպլեքտան III-ը, մյուս կոմպլեքտանների նման, բազմաթիվ մետաղների կատիոնների հետ առաջացնում է անգույն կամ աննշան գունավորված լուծելի ներկոմպլեքսային (խելատային) աղեր: Սետաղի կատիոնը տեղակալում է կարբօքսիլ խմբերի ջրածիններին, միաժամանակ կոռորդացիոն կապով կապվելով ազոտի առողմների հետ.



Անկախ մետաղի կատիոնի լիցքից, կոմպլեքտաններն առաջանում են Me^{2+} : ԵԴՏՖ = 1: 1 մոլային հարաբերությամբ: Առաջացած կոմպլեքսային միացությունները շատ կայուն են: Աղյուսակ 2-ում բերված են այդ կոմպլեքտաններից մի քանիսի կայունության հաստատումները:

Աղյուսակ 2.

Մետաղների կոմպլեքտանների կայունության հաստատումները
($20^\circ C$, իոնական ուժը 0,1)

Կատիոնը	$\lg K_{\text{MeY}}$	Կատիոնը	$\lg K_{\text{MeY}}$	Կատիոնը	$\lg K_{\text{MeY}}$
Ag^+	7,32	Mn^{2+}	13,79	Zn^{2+}	16,50
Sr^{2+}	8,63	Fe^{2+}	14,33	Ni^{2+}	18,62
Mg^{2+}	8,69	Al^{3+}	16,13	Cu^{2+}	18,80
Ca^{2+}	10,70	Cd^{2+}	16,46	Fe^{3+}	25,10

Կոմպլեքտնաշափության տիտրման կորերը կառուցում են արսիսիների առանցքի վրա վերցնելով Կոմպլեքտն III -ի լուծույթի ծախսված ծավալը, իսկ օրդինատների առանցքի վրա $pMe = -lg[Me^{3+}]$: Նախարդ բաժիններում քննարկված տիտրման կորերի նման այս դեպքում դարձյալ համարժեքության կետում նկատվում է pMe -ի բոլիքածն փոփոխություն, որը կախված կոմպլեքսի կայունությունից և միջավայրի pH -ից կարող է ընդգրկել pMe -ի տարրեր տիրույթներ: Ընդ որում, որքան կայուն է առաջացած կոմպլեքսը, այնքան ավելի բրու լուծույթում կարելի է կատարել տիտրումը: Այսպես, եթե լուծույթում $C_{Me} = 0,1 \text{ мոլ/լ}$, ապա տիտրման $\pm 0,1\%$ սխալը չի գերազանցվում, եթե տիտրումները կատարվում են Mg^{2+} -ի համար $pH = 8,5-13$, իսկ Fe^{3+} -ի համար $pH = 1-9,5$ տիրույթում:

Տիտրման վերջնակետը որոշելու համար կիրառում են ինդիկատորներ: Սրանք մեծ մասսամբ օրգանական նյութեր են, որոնք տիտրվող մետաղի իոնների հետ առաջացնում են գունավոր կոմպլեքսներ:

Այս եղանակի ինդիկատորները ընդհանուր անունով կոչվում են մետաղինդիկատորներ: Ինդիկատորի դերում հանդես գալու համար մետաղինդիկատորի կոմպլեքսի գույնը պետք է տարրեր լինի ինդիկատորի գույնից, իսկ կայունությունը փոքր լինի նույն մետաղի կոմպլեքսնի հետ առաջցրած կոմպլեքսի կայունությունից: Մետաղինդիկատորները բաժանվում են երկու խմբի: Առաջին խմբի մեջ մտնում են այն ինդիկատորները, որոնք գույն չունեն, իսկ մետաղի իոնների հետ առաջացրած կոմպլեքսների գույնը այնքան էլ ինտենսիվ չէ: Սրանցից են ոռղանիդ իոնները, որոնք Fe^{3+} -ի հետ առաջացնում են կարմրի գույնի կոմպլեքսներ, սալիցիլաթրուն և սուլֆոսալիցիլաթրուն, որոնք Fe^{3+} իոնների հետ առաջացնում են կարմրա-մանուշակագույն կոմպլեքսներ և այլն: Սրանք սահմանափակ քվով են և կարող են որպես ինդիկատոր օգտագործել որոշակի իոններ տիտրելիս (ուրահասուկ ինդիկատորներ են):

Երկրորդ խմբի մեջ մտնում են օրգանական ներկանյութերը, որոնք ունեն խիստ արտահայտված վառ գույն: Փոխազդելով մետաղի իոնների հետ սրանք առաջացնում են կոմպլեքսային միացություններ, որոնց գույնը տարրեր է ինդիկատորի գույնից: Այս ինդիկատորները հաճախ կոչվում են մետաղաքրոմային ինդիկատորներ:

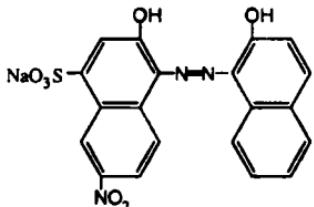
Ավելի լայն իմաստով վերջիններիս մեջ կարելի է խմբավորել մետաղինդիկատորների երկու խմբերն էլ:

Մետաղաքրոմային ինդիկատորները բազմադեմատ լիգանդներ են և մետաղների իոնների հետ առաջացնում են, որպես կանոն, մեկ խելատ 1:1 մոլային հարաբերությամբ:

Ինդիկատորի գույնի փոփոխության տիրույթը, կախված pMe -ից, որոշվում է $pMe = pK_{h_2}^{c,r} \pm 1$ բանաձևով (համեմատել թթվա-հիմնային ինդիկատորների հետ), որտեղ $K_{h_2}^{c,r}$ -ը ինդիկատորի կոմպլեքսի ոնալ կայունության հաստատունն է (հաշվի առնելով ինդիկատորի պլոտոնացումը):

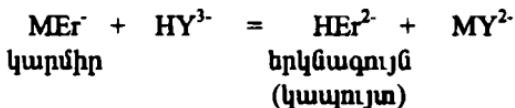
Մետաղաքրոմային ինդիկատորի գույնի անցման տիրույթը ընդգրկում է քՄe-ի երկու միավոր: Ինդիկատորի գույնի փոփոխության տիրույթի տեղը քՄe-ի սանդրակում որոշվում է կոմպլեքսի $K_{\text{f}}^{\text{c}, \text{r}}$ -ի արժեքով: Ջանի որ վերջինը կախված է լուծույթում քH-ի արժեքից, ապա քH-ի փոփոխությունը կարող է առաջ բերել գույնի անցման տիրույթի տեղաշարժ: Մետաղաքրոմային ինդիկատորների ներկայությամբ տիրույթմներ կատարելիս պետք է նկատի ունենալ, որ հաճախ դրանք ունեն նաև քրվա-հիմնային ինդիկատորի հատկություններ: Որպեսզի ինդիկատորի գույնի փոփոխությունը միջավայրի քH-ի փոփոխության արդյունք չինի, կոմպլեքսունաշափական եղանակով տիրույթմներ կատարելիս միջավայրը սովորաբար բռնվագանցնում են, դրանով կանխերպ լուծույթում քH-ի կտրուկ փոփոխությունը:

Որպես մետաղաքրոմային ինդիկատորների ներկայացուցիչ ծանրանքներ երիտրոմ և T (քրոմոգեն և EТ -OO) -ի հետ: Ազոներկ է, որը պարունակում է $\text{-N} = \text{N}$ - ազոյիսումը.

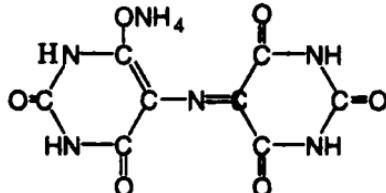


Սրան համապատասխան անիոնը եթե նշանակենք Er^{3+} , ապա բանաձևը կրօճատ կարելի է գրել NaH_2Er :

Այս, ինչպես նաև մյուս մետաղաքրոմային ինդիկատորները, միաժամանակ քրվա-հիմնային ինդիկատորներ են: Երիտրոմ և T -ի համար գոյության ձևերն են. H_2Er^- - կարմիր, քH -ի տիրույթը $0 - 6,3$, HEr^{2-} - կապույտ(երկնագույն), քH -ի տիրույթը $6,3 - 11,2$, Er^{3+} - դեղնանարնջագույն, քH -ի տիրույթը $\geq 11,2$: Մետաղների մեծ մասը երիտրոմ և T -ի հետ առաջացնում է կարմիր գույնի կոմպլեքսներ: Դրա համար էլ այն որպես մետաղաքրոմային ինդիկատոր օգտագործում են քH ≥ 7 , որտեղ գերակշռում է ինդիկատորի երկնագույն HEr^{2-} ձևը: Տիտրման վերջնակետում ուսակցիան կարելի է ներկայացնել այսպես.



Մուրեքսիլը (պուրպուրաբբվի ամոնիումական աղը) որպես ինդիկատոր օգտագործվում է կալցիում իոնները որոշելիս.



Տիտրումները կատարում են $pH \geq 12$, գույնի փոփոխությունը կարմի-րից կապտամանուշակագույն:

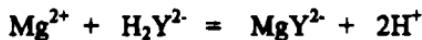
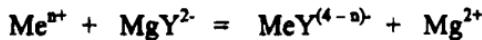
ԿՈՄԼԵՔՍԻՆԱՉԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՈՒՄ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ

Ուղղակի տիտրում: Ավելի քան 25 տարրեր մետաղների իոններ կարե-լի է որոշել ԵԴԾ-ով ուղղակի տիտրմամբ մետաղաքրոմային ինդիկատորի ներկայությամբ (մազնեզիտ, կալցիտ, ստրոնցիտ, բարիտ, սկանդիտ, տիտան, ցիրկոնիտ, մոլիբդեն, մանգան, երկաք, կորալ, ուրան, և այլն): Ուղղակի տիտրման եղանակը կիրառում են, եթե մետաղի իոնը ԵԴԾ-ի հետ փոխագրում է արագ և հնարավոր է տիտրման վերջնակետը որոշել համապատասխան ինդիկատորով: Եթե ուղղակի տիտրում հնարավոր չէ ի-րականացնել, ապա անալիզը հաճախ կատարում են ավելցուկի ետ տիտր-ման կամ դուրս մղման եղանակներով:

Ավելցուկի ետ տիտրման եղանակ: Այս եղանակով որոշում են այն կա-տիրունները, որոնք ԵԴԾ-ի հետ առաջացնում են շատ կայուն կոմպլեքսներ, բայց հնարավոր չէ ընտրել համապատասխան ինդիկատոր կամ ուսակցիան ընթանում է դանդաղ, կամ էլ տիտրման համար աներածեցտ թՀ-ի տակ ո-րոշվոր մետաղի իոնն առաջացնում է հիդրօքսիդի կամ եկմնային աղերի նստվածք: Այսպիսի դեպքերում անալիզվող լուծույթին ավելացնում են ԵԴԾ-ի ստանդարտ լուծույթ ավելցուկով, աներածեցտության դեպքում սպասում են որոշ ժամանակ և էրիթրում սև T-ի ներկայությամբ ավելցուկը տիտրում են մազնեզիտումի ստամիարտ լուծույթով:

Դուրս մղման եղանակ (կամ տեղակալիչի տիտրման եղանակ):

Ունի երկու տարրերակ: Առաջին տարրերակի դեպքում որոշվող իոնի լուծույթին ավելացնում են պակաս կայուն մազնեզիտումի կոմպլեքսնատ: Ընթանում է փոխանակման ուսակցիա, առաջանում է ավելի կայուն կոմպ-լեքս և լուծույթ են անցնում որոշվող իոնին համարժեք քանակությամբ մազ-նեզիտումի իոններ, որոնք էլ տիտրում են ԵԴԾ-ով:



Այսպես կատարում են կալցիումի, կապարի, սմղիկի և այլ իոնների որշում: Երկրորդ տարրերակի դեպքում որոշվող իոնը սկզբում նստեցնում են դժվարալուծ միացության ձևով: Որպես նստեցնող ընտրում են այնպիսի իոն, որը հարմար է կոմպլեքտանաշափական տիտրման համար: Անալիզն ավարտում են կամ նստվածքի մեջ որոշելով նստեցնող իոնը կամ էլ նստվածքն անջատելու հետո լուծույթում մնացած դրա ավելցուկը:

Օրինակ, ֆոսֆատ իոնները նստեցնում են $MgNH_4PO_4$ -ի ձևով, նստվածքը բաժանում են լուծույթից, լուծում քրվի մեջ և կոմպլեքտանաշափական տիտրմանը որոշում են լուծույթ անցած մազմեզիում իոնները, կամ էլ անալիզը կարելի է ավարտել նստվածքի բաժանումից հետո լուծույթում մնացած մազմեզիում իոնների ավելցուկի կոմպլեքտանով տիտրմամբ:

Թրվա-հիմնային տիտրման եղանակ: Որոշվող մետաղ իոնի չեզոք լուծույթին ավելացնում են Ca^{2+} ավելցուկը.



որից հետո լուծույթ անցած ջրածին իոնները տիտրում են հիմքի ստանդարտ լուծույթով քրվա-հիմնային ինդիկատորի ներկայությամբ:

Այժմ բոլոր մետաղների համար հայտնի են որոշման կոմպլեքտանաշափական եղանակներ: Զանի որ է-Դ.Տ.Ք.-ն առաջացնում է խելատներ կատիոնների մեծ մասի հետ, քվում է, որ այն ընտրողական ռեագենտ չէ: Իրականում այդ փոխազդեցությունը հնարավոր է դարձնել ընտրողական կարգավորելով միջավայրի pH -ը և լուծույթին ավելացնելով քողարկող ռեագենտներ, որոնք ընտրողաբար փոխագրում են որոշմանը խանգարող իոնների հետ, առաջացնելով շափականց կայուն կոմպլեքսներ:

ԶՐԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԿՈՇՏՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Աշխատանքային լուծույթը կոմպլեքտն $\text{III}-ի$ 0,1 Ն կամ 0,05 Ն լուծույթն է: 0,05 Ն մեկ լիտր լուծույթ պատրաստելու համար կշռում են 9,3000 գ պրեպարատ, լուծում են քրոած ջրում և նոսրացնում մինչև 1 լ ծավալ: Ստացված լուծույթի տիտրը հաստատում են կալցիումի կամ մազմեզիումի աղի հայտնի կոնցենտրացիայի լուծույթով: Որպես ինդիկատոր օգտագործում են էրիոքրոն սև $\text{T}-ն$ և մուրեքսիդը: Սրանց լուծույթները անկայուն են, դրա համար էլ ինդիկատորները օգտագործում են պինդ վիճակում: Ինդիկատորը նոսրացնելու համար այն 1 : 200 հարաբերությամբ խառնում են որևէ անտարբեր նյութի, օրինակ, NaCl -ի կամ KCl -ի հետ: Խառնութիւնը հավանգի մեջ լավ տրորում են և տիտրումից առաջ այդ խառնությաց 20-30 մգ լցնում են լուծույթի մեջ:

Փոքր ծագություն կերպում են անալիզվող ջրից այնքան, որ նրա մեջ պարունակվի մոտ 0,5 միլիգրամ-համարժեք Ca^{2+} և Mg^{2+} , այսինքն տիտրման վրա ծախսվի 0,05 Ն կոմպլեքտն $\text{III}-ի$ 10 մլ լուծույթ:

Վերցված նմուշը նոսրացնում են թորած ջրով մինչև 100 մլ ծավալ և ավելացնում են 5 մլ ամոնիակային բուֆերային խառնուրդ: Ավելացնում են 20-30 մգ ինդիկատոր, լավ խառնում են մինչև լուծվի, որից հետո կոմպլեքտն III-ի լուծույթով տիտրում են անալիզվող ջուրը մինչև զինուկարմիք գույնը դառնա կանաչ երանգով կապույտ: Տիտրման վերջում կոմպլեքտն III-ի լուծույթը ավելացնում են կաթիճերով, մինչև գույնի կարմրավոն երանգը անթրոգությամբ անհետանա: Տիտրումը կրկնում են ևս 2-3 անգամ և ըստ միջին ծախսի կատարում են հաշվարկները: Ջրի կոշտույթունը արտահայտում են 1 լ ջրում պարունակվող Ca^{2+} -ի և Mg^{2+} -ի միլիգրամ-համարժեքներով: Այս տիտրմամբ որոշում են կալցիումի և մագնիզիումի գումարը: Խմելու ջրի անալիզ կատարելիս ծորակից վերցնում են 100 մլ ջուր և փորձը կատարում վերը նկարագրված ձևով:

Կոմպլեքտնաշափական եղանակով կարելի է որոշել ոչ միայն կալցիումի և մագնիզիումի ընդհանուր քանակը, այլև դրանց յուրաքանչյուրի պարունակությունը: Դրա համար վերը նկարագրված ձևով տիտրումներն անելուց հետո ջրի նոր բաժիններում որոշում են Ca^{2+} -ը որպես ինդիկատոր օգտագործելով մուրեքսիդը:

Կալցիումի որոշման համար 25,00 մլ հետազոտվող լուծույթին ավելացնում են NaOH -ի 2 Ն լուծույթից 6-8 մլ, մուրեքսիդ-նատրիումի քլորիդ չոր խառնուրդից այնքան, մինչև լուծույթը ներկվի վարդագույն, որից հետո տիտրում են կոմպլեքտն III-ով մինչև լուծույթի գույնը դառնա կապտա-մանուշակագույն: Մագնիզիումի վրա ծախսված կոմպլեքտնի լուծույթի ծավալը որոշում են էրիոքրոմ սև T-ով տիտրման ծախսված ծավալից հանելով Ca^{2+} -ի տիտրման վրա ծախսված ծավալը:

ՀԱՐՑԵՐ և ԽՆԴԻՐՆԵՐ

1. Ի՞նչ պայմանների պետք է քավարարի նստվածքագոյացման ռեակցիան տիտրաչափական անալիզում կիրառվելու համար:

2. Հաշվարկեք և կառուցեք NH_4SCN -ի 0,1 Ն լուծույթով 0,1 Ն AgNO_3 -ի տիտրման կորը:

3. Նստվածքագոյացման եղանակով տիտրումներ կատարելիս ի՞նչ - գործններից է կախված տիտրման կորի թոշքի մեծությունը:

4. Ջլորիդների արծաթաչափական տիտրման ժամանակ ինչի՞ վրա է հիմնված որպես ինդիկատոր K_2CrO_4 -ի կիրառումը:

5. Cl⁻ և J⁻ իոններ պարունակող լուծույթին ավելացրել են AgNO₃-ի լուծույթ: Աղերից որը՝ AgCl (LU ~ 10⁻¹⁰) քեզ AgJ (LU = 10⁻¹⁶) կնստի առաջին հերթին: Առաջին հերթին նստող անիոնի որ՝ կոնցենտրացիայի դեպքում կակսի նստել երկրորդը, եթե երկու անիոնների ելային կոնցենտրացիաները 0,01 մոլ/լ են:

Պատ. 10⁻⁸ մոլ/լ –ի դեպքում:

6. Արծաթը Մորի նղանակով որոշելիս ինչպիսին՝ պետք է լինի տիտրման կորք:

7. Ինչո՞ւ է կայանում արծաթի ողանաշափական որոշման եղանակը: Որ՞ն է այս նղանակի ինդիկատորը: Ռողանաշափական տիտրումներն ինչո՞ւ են կատարում թթվային միջավայրում:

8. Ինչպես է փոխական AgCl-ի մասնիկների լիցքը քլորիդի լուծույթը արծաթի միտրատով տիտրելիս: Իսկ տիտրման հակառակ կարգի դեպքում՝ ինչ է կոռկեկտրական կետը:

9. Ինչի՞ վրա է եկմնված աղոտրքիոն ինդիկատորների գործողությունը: Քննարկեք դա որևէ օրինակով:

10. Ջանի⁺ տոկոս արծաթ է պարունակում համաձուլվածքը, եթե դրա 0,3000 գ-ը աղոտական թթվում լուծելուց հետո ստացված լուծույթի տիտրման վրա ծախսվել է 0,1000 Ն NH₄SCN-ի 23,80 մլ լուծույթ:

Պատ. 85,63%:

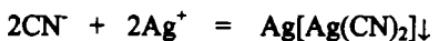
11. Ջանի⁺ գրամ BaCl₂ է պարունակում 250 մլ լուծույթում, եթե դրա 25,00 մլ-ին 40,00 մլ 0,1000 Ն AgNO₃-ի լուծույթ ավելացնելուց հետո ետ տիտրման վրա ծախսվել է 0,0980 Ն NH₄SCN-ի 15,00 մլ լուծույթ:

Պատ. 2,714 գ:

12. Սերմերի ախտահամիշ նյութի մեջ ֆորմալդեհիդի որոշման համար դրա 5,0000 գ-ը բորել են և անցատված ֆորմալդեհիդը ջրային գոլորշիների հետ հավաքել են 500 մլ-ոց շափման կոլբայի մեջ և նոսրացրել ջրով մինչև նիշը: Ստացված լուծույթից վերցրել են 25,00 մլ և մշակել 0,1210 M KCN-ի 30 մլ լուծույթով: Ընթացել է հետևյալ ռեակցիան.



KCN-ի ավելցուկը հեռացնելու համար ավելացրել են 0,1000 Ն AgNO₃-ի 40,00 մլ լուծույթ.



Ֆիլտրատում Ag^+ -ի ավելցուկը տիտրելու վրա ծախսվել է 0,1340 Ն NH_4SCN -ի 16,10 մլ լուծույթ: Հաշվել CH_2O -ի տոկոսային պարունակությունը նմուշում:

Պատ. 21,5%:

13. Սիայն BaCl_2 և KBr պարունակող 0,2240 գ նմուշը Մորի եղանակով տիտրելիս ծախսվել է 0,1000 Ն AgNO_3 -ի 41,20 մլ լուծույթ: Հաշվել յուրաքանչյուր միացության տոկոսային պարունակությունը նմուշում:

Պատ. 32,4% BaCl_2 և 67,6% KBr :

14. Ի՞նչ են կոմպլեքտունները և ինչի՞ համար են կիրառվում:

15. Ի՞նչ եատկությամբ են օժտված կոմպլեքտունաշափությունում կիրառվող ինդիկատորները:

16. ԷԴՔ-ի լուծույթը պատրաստել են 3,8500 գ մաքրված և չորացված $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ն լուծելով ջրի որոշակի ծավալում և նոսրացնելով մինչև 1 լ: Հաշվել ստացված լուծույթի մոլարությունը, եթե լուծված նյութը պարունակում է խոնավության 0,3% ավելցուկ:

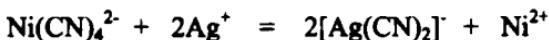
Պատ. 0,0103 Մ:

17. 24 ժամվա ընթացքում հավաքած մեզը նոսրացրել են մինչև 2 լ: Ստացված լուծույթի 10 մլ-ը բռնֆերականացնելուց հետո ($\rho\text{H} = 10$) տիտրել են 0,00347 Մ ԷԴՔ-ի լուծույթով: Ծախսվել է 26,80 մլ: Երկրորդ անգամ դարձյալ վերցրել են 10 մլ լուծույթ, Ca^{2+} -ը նստեցրել են CaC_2O_4 -ի ձևով, նստվածքը բրկում լուծելուց հետո տիտրել են ԷԴՔ-ի նույն լուծույթով: Ծախսվել է 11,60 մլ լուծույթ:

Ընդունելով, որ մագնիսիումի նորմալ պարունակությունը 15-300 մգ է, խոկ կալցիումինը՝ 50-400 մգ, որոշել, թե արդյոք անալիզվող նմուշն ընկնում է այդ տիրույթի մեջ:

Պատ. 322 մգ Ca և 257 մգ Mg :

18. 25,00 մլ նմուշում պարունակվող արծաթ խոնները վերածել են ցիանիդային կոմպլեքսի լուծույթին ավելացնելով 0,0800 Մ $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ի 30 մլ.



Լուծույթ անցած Ni^{2+} -իոնների տիտրման վրա ծախսվել է 0,0240 Մ ԵԴՏՖ-ի 43,70 մլ լուծույթ: Հաշվել արծաթի իոնների կոնցենտրացիան անալիզվող նմուշում:

Պատ. 0,0839 Մ:

19. Դաշտային սպարի նմուշը պարունակում է 7,58% Na_2O և 9,93% K_2O : Ինչպիսի՞ն է AgNO_3 -ի լուծույթի նորմալությունը, եթե 0,1500 գ նմուշից ստացված K_2O -ի և Na_2O -ին համապատասխան քլորիդների գումարը տիտրելու համար ծախսվել է 22,71 մլ այդ լուծույթից:

Պատ: 0,03005 Ն:

20. 90% արծաթ պարունակող արծաթե դրամի ծավալաչափական անալիզի համար կերպվել է 0,5000գ կշռվածք: Ինչպիսի նորմալություն պետք է ունենա կալիումի ոռողանիոյի լուծույթը, որպեսզի անալիզի համար այդ լուծույթից ծախսվի 50,00 մլ:

Պատ. 0,8339 Ն:

21. 2,0000 գ հանքի համապատասխան քիմիական մշակումից հետո ստացվել է KCl -ի և NaCl -ի խառնորդ, որի ճիշտ կշիռը հավասար է 0,25558 գ-ի: Այդ քլորիդներից քլոր իոնը նատեցնելու համար ավելացրել են 35,00 մլ 0,1000 Ն AgNO_3 -ի լուծույթ, որի ավելցուկը տիտրելու համար ծախսվել է 0,92 մլ 0,0200Ն KSCN -ի լուծույթ: Հաշվել կալիումի տոկոսային պարունակությունը հետազոտվող հանքում:

Պատ. 6,36%:

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ

1. В.Н. Алексеев. "Количественный анализ", М., "Химия", 1972 г.
2. Д. Скут, Д. Уэст. "Основы аналитической химии", т.1, М., "Мир", 1979г.
3. А.П. Кречков. "Основы аналитической химии", т.2, М., Госхимиздат, 1961 г.
4. Дж. Фритц, Г. Шенк. "Количественный анализ", М., "Мир", 1978г.
5. Ա.Կ. Բարկո, Ի.Վ. Պյատնիցկի "Ջանակական անալիզ", Երևան, ԵՊՀ հրատարակչություն, 1974 թ:
6. Э.Ю. Янсон, Я.К. Путнинъ. "Теоретические основы аналитической химии", М., "Высшая школа", 1980 г.
7. "Методы химического анализа", Под ред Ю.А. Золотова, М., "Высшая школа", 2002 г.