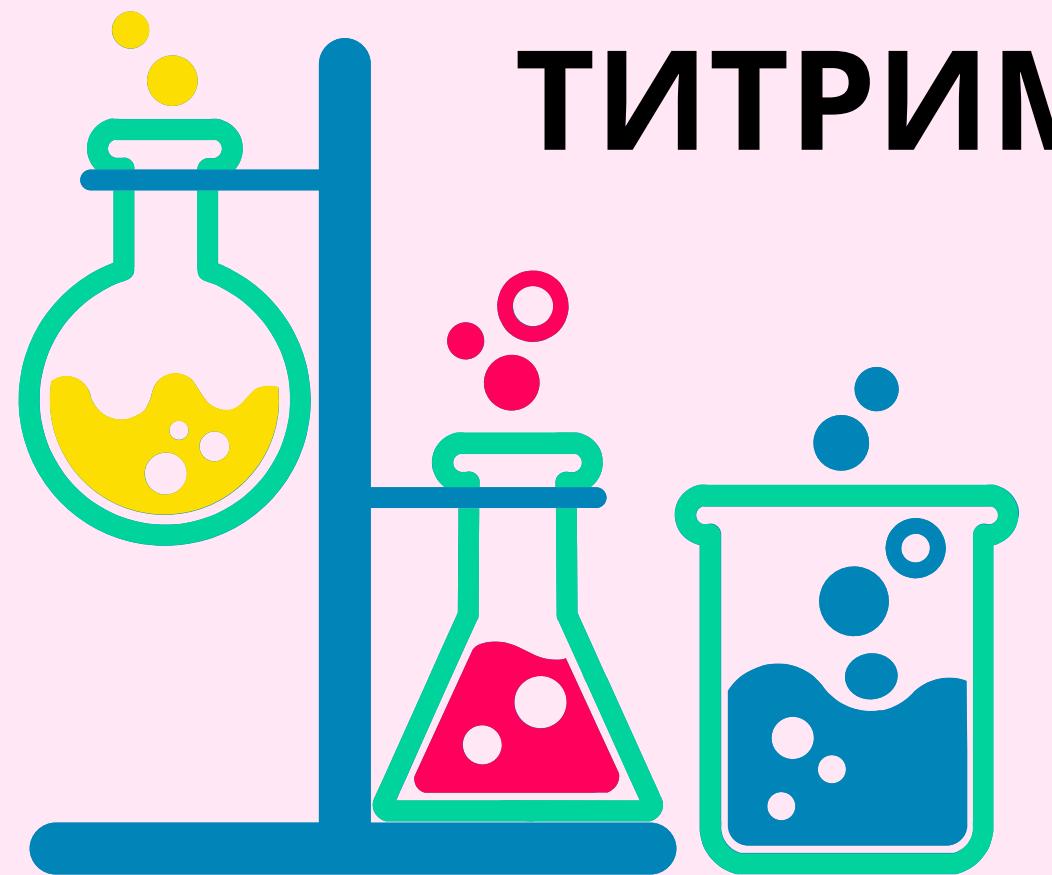




**РОЗДІЛ: ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ
ФАРМАЦЕВТИЧНОГО АНАЛІЗУ**

Підрозділ:

Методи кількісного хімічного аналізу

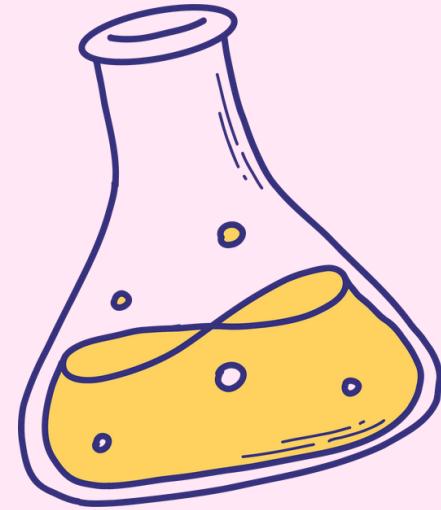


**ТЕМА:
ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД
АНАЛІЗУ**





ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ



Основні поняття титриметричного аналізу.

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

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

У титриметричному аналізі вимірюють об'єм робочого розчину (розчину реактиву відомої концентрації), який витрачено на взаємодію з розчином визначуваної речовини.

За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують **кількість** або **масу** речовини, яку визначають



Речовину, яку визначають (визначувану речовину), називають "аналіт", а розчин реактиву відомої концентрації, який використовують для титрування, називається титрантом або робочим розчином.

Процес додавання титранта робочого розчину до розчину визначуваної речовини називається титруванням.

Титрують до того моменту, поки буде досягнута точка еквівалентності (кінець реакції)

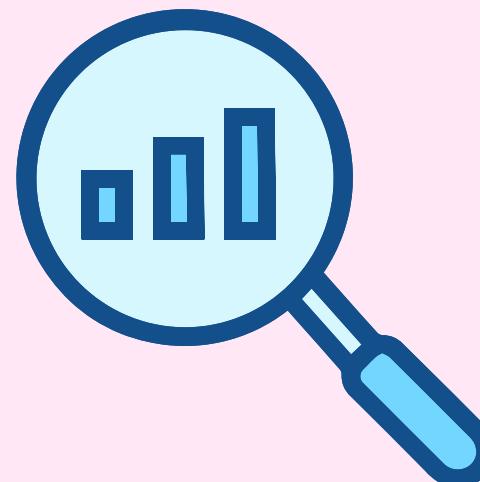


1. Визначувана речовина - **АНАЛІТ**

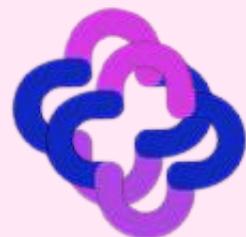
2. Розчин реактиву (РОБОЧИЙ РОЗЧИН) - **ТИТРАНТ**

Додавання 2 до 1 - **ТИТРУВАННЯ**

Кінець реакції - **ТОЧКА ЕКВІВАЛЕНТНОСТІ**



Точку еквівалентності звичайно встановлюють за допомогою **індикаторів** або за допомогою інструментальних методів



ВИМОГИ ДО ХІМ. РЕАКЦІЙ

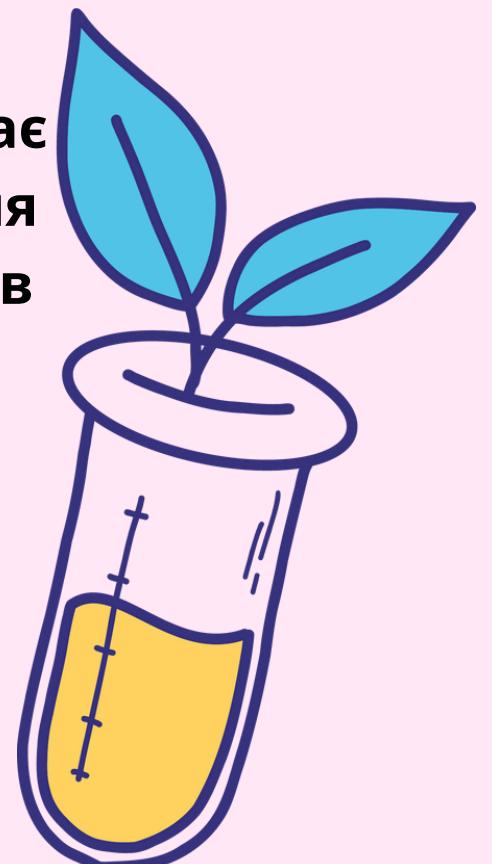
Хімічні реакції в титриметричному аналізі повинні відповідати певним вимогам, а саме:

- 1. **Реакції повинні проходити стехіометрично**, тобто згідно з рівнянням реакції.
- 2. Робочий розчин реактиву (**титрант**) повинен реагувати тільки з тією речовиною, яку треба визначити (не повинно бути побічних реакцій).
- 3. **Реакція між робочим розчином (титрантом) і аналітом повинна проходити швидко**.

Ця умова в більшості випадків виконується, тому що в титриметричному аналізі використовуються головним чином іонні реакції, швидкість яких досить значна.

Точка еквівалентності

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





Розрахунки у титриметричному аналізі.

Проведення кількісного визначення методами титриметричного аналізу пов'язане з проведенням відповідних розрахунків:

- а) розрахунок маси наважки для приготування розчину первинного стандарту;**
- б) розрахунок концентрації титранта;**
- в) розрахунок маси наважки аналізованої речовини;**
- г) розрахунок маси визначуваної речовини за результатами титрування та її масової частки у препараті.**

Усі ці розрахунки проводять, використовуючи відповідні одиниці концентрації розчинів та розрахункові формули



Одніці концентрацій у титриметричному аналізі

У титриметричному аналізі для робочих розчинів використовують такі одиниці концентрації:

- молярна концентрація $c(X)$;
- молярна концентрація еквівалента $c(X) Z 1$;
- титр T ;
- титр робочого розчину за визначуваною речовиною.

1. **Молярна концентрація** у багатьох підручниках називається "молярність" і позначається літерою M , наприклад, $0,1M$ розчин або децимолярний розчин.
2. **Молярна концентрація еквівалента** у багатьох підручниках називається "нормальність" і позначається літерою N або n , наприклад, $0,1n$ розчин, або $N = 0,1n$, або децинормальний розчин.
3. **Титр (T)** показує, скільки грамів речовини міститься в 1мл розчину. Між титром і молярною концентрацією еквівалента (нормальністю) існує проста залежність:

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



Титр робочого розчину за визначуваною речовиною показує, скільки грамів визначуваної речовини реагує з 1 мл робочого розчину (титранта).

Титр робочого розчину за визначуваною речовиною (АНАЛІТОМ) використовують у фармацевтичній практиці, коли виконується багато однотипних аналізів.

Приклад: для кількісного визначення Na_2CO_3 використовують робочий розчин (титрант) HCl з точно відомою концентрацією. У цьому прикладі титр робочого розчину HCl за визначуваною речовиною Na_2CO_3 (N 2 CO_3 THCl/a) показує скільки грамів Na_2CO_3 реагує з 1 мл робочого розчину HCl . Для обчислення маси Na_2CO_3 за результатами титрування треба помножити об'єм робочого розчину, витраченого на титрування

Розрахунок концентрації досліджуваного розчину за даними титрування

стандартного розчину з відомою концентрацією базується на законі еквівалентів.



Головною є така формула

$$c_1 \left(\frac{1}{z} X_1 \right) \cdot v_1(X_1) = c_2 \left(\frac{1}{z} X_2 \right) \cdot v_2(X_2)$$

де $c_1 \left(\frac{1}{z} X_1 \right)$ — молярна концентрація еквівалента розчину речовини X_1 ;

$v_1(X_1)$ — об'єм р-ну речовини X_1 , що прореагував з розчином речовини X_2 ;

$c_2 \left(\frac{1}{z} X_2 \right)$ — молярна концентрація еквівалента розчину речовини X_2 ;

$v_2(X_2)$ — об'єм р-ну речовини X_2 , що прореагував з розчином речовини X_1 ;

Для розрахунків маси визначуваної речовини за результатами прямого титрування використовують таку формулу:

$$m(X) = c \left(\frac{1}{z} \text{---} i \text{---} \right) \cdot v(T - \text{нту}) \cdot M \left(\frac{1}{z} \text{---} \right),$$

де $m(X)$ — маса визначуваної речовини X ;

$c \left(\frac{1}{z} \text{---} i \text{---} \right)$ — молярна концентрація еквівалента титранта, моль/л;

$v(T - \text{нту})$ — об'єм титранта, л;

$M \left(\frac{1}{z} X \right)$ — молярна маса еквівалента визначуваної речовини X , г/моль.

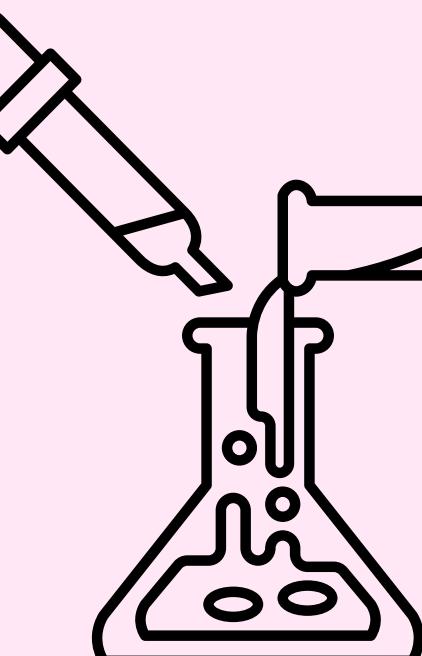


ГРУПИ РЕАКЦІЙ ТИТРИМЕТРИЧНОГО МЕТОДУ

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

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

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



Метод нейтралізації

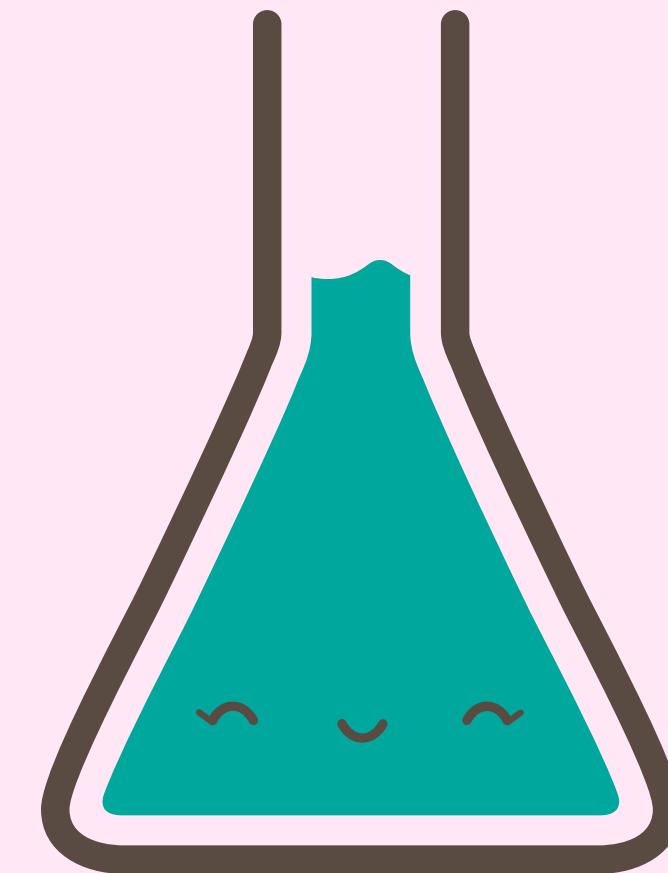


(кислотно-основного титрування)

Титрант (робочий розчин) - сильна КИСЛОТА або ОСНОВА.

До (аналіту) додають титрант (робочий розчин) до тих пір, поки буде досягнута точка еквівалентності (коли кількості визначуваної речовини і титранта будуть еквівалентними).

Крім поняття "точка еквівалентності", у титриметричному аналізі використовують поняття, що називається "кінцева точка титрування" або "точка кінця титрування"





Алкаліметрія, ацидиметрія.

Титранти, їх приготування та стандартизація.

Стандартні речовини

Методи кислотно-основного титрування поділяють на дві групи:

а) **алкаліметрія** — сильною основою титруємо кислоту

ТИТРАНТИ: NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ тощо;

ПЕРВИННИЙ СТАНДАРТ: кристалогідрат щавлевої- оксалатної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

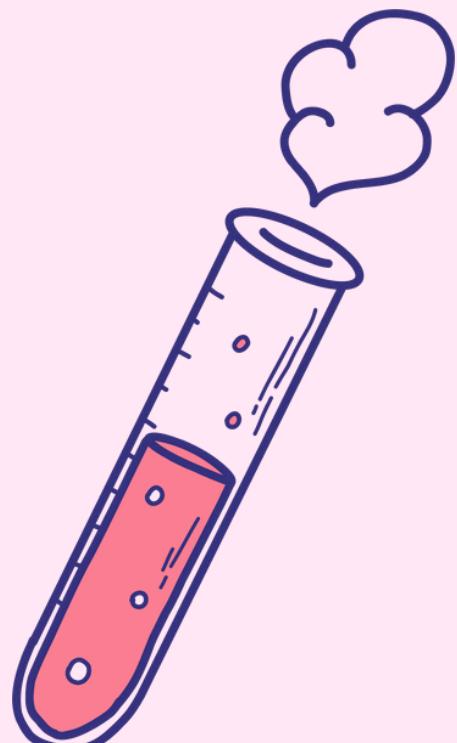
б) **ацидиметрія** — сильною кислотою основу

ТИТРАНТИ: HCl , H_2SO_4 , HClO_4

(хлороводневої (соляної) кислоти, сульфатної (сірчаної) кислоти, перхлоратної (хлорної) кислоти (HClO_4) тощо)

ПЕРВИННИЙ СТАНДАРТ: кристалогідрат тетраборату натрію (технічна назва – бура)

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



Методами кислотно-основного титрування проводять кількісне визначення **кислот, основ, а також деяких солей.**

Метод нейтралізації



Запам'ятай так:

Є дві групи:

◆ Алкаліметрія

Визначаємо кислоти.

- Використовуємо основу (луг) як титрант.
- ТИТРАНТИ: NaOH , KOH , Ba(OH)_2 .
- ПЕРВИННИЙ СТАНДАРТ: кристалогідрат щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

👉 Запам'ятай так:

«Алкаліметрія = основа (луг) міряє кислоту».

◆ Ацидиметрія

Визначаємо основи (луги).

- Використовуємо кислоту як титрант.
- ТИТРАНТИ: HCl , H_2SO_4 , HClO_4 .
- ПЕРВИННИЙ СТАНДАРТ: кристалогідрат тетраборату натрію (технічна назва – бура)
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

👉 Запам'ятай так:

«Ацидиметрія = кислота міряє основу (луг)».



Вибір індикаторів для методів нейтралізації



Вище було показано, що титрантами можуть бути сильні основи або сильні кислоти.

Об'єктами титрування можуть бути сильні та слабкі кислоти чи основи.

Крім того, можна також титрувати деякі солі слабких кислот і сильних основ та солі слабких основ і сильних кислот.

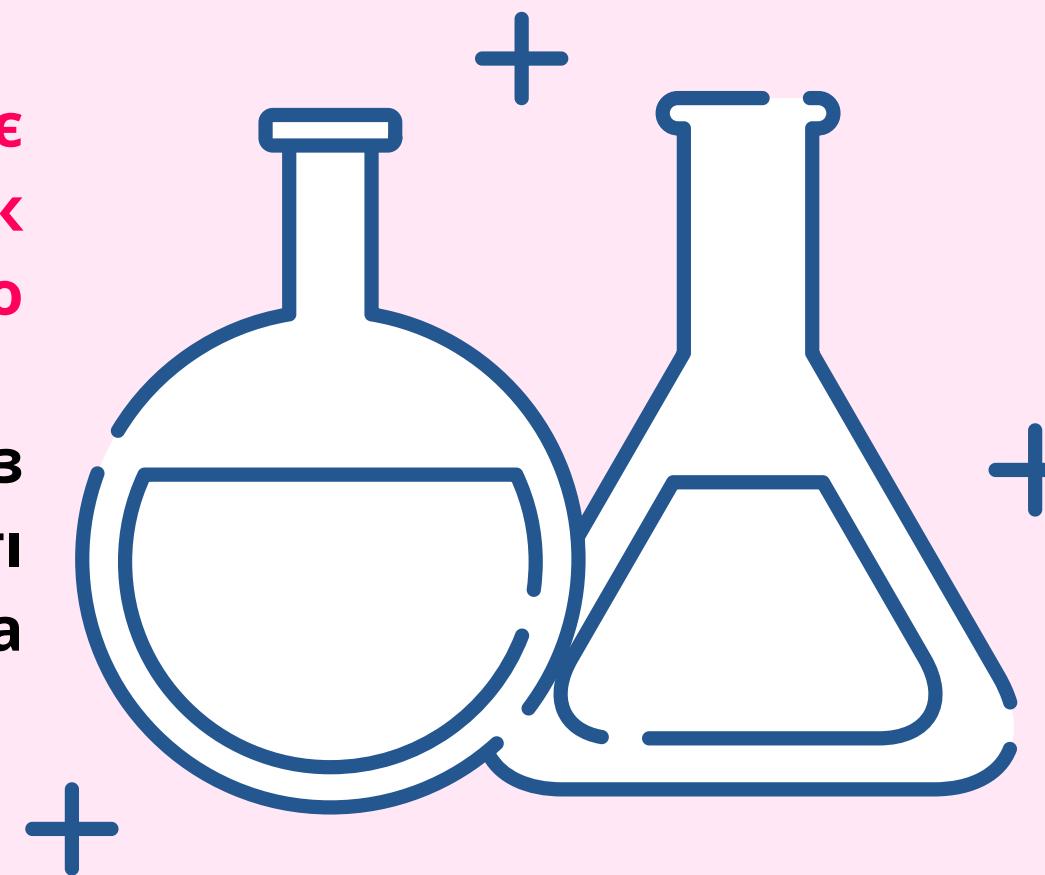
Для одержання достовірних результатів кількісного визначення правильно вибрати індикатор.

Розглянемо вибір індикаторів у різних випадках кислотно-основного титрування.

Вибирають індикатор, який помітно для ока змінює забарвлення у межах стрибка титрування, а показник титрування (рТ) індикатора максимально наближається до точки еквівалентності.

Показник титрування індикатора знаходять з довідника, а pH розчину в точці еквівалентності визначають експериментально або обчислюють за продуктами реакції.

Метод нейтралізації

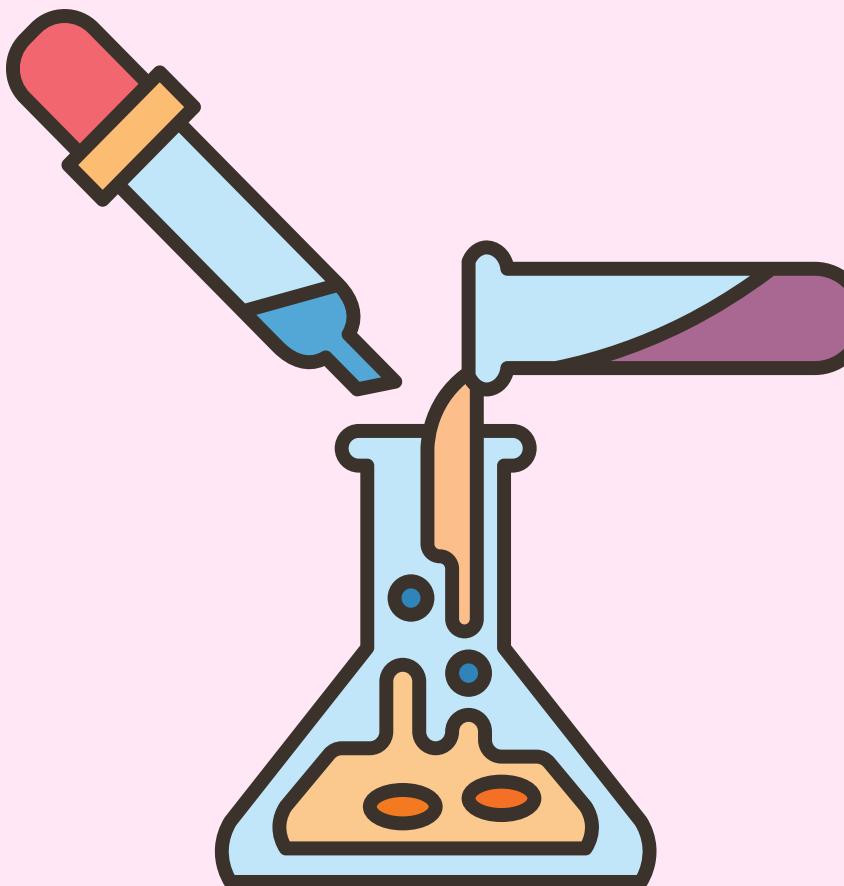




Індикатори методу кислотно-основного титрування

У методах нейтралізації для визначення кінця титрування використовують **кислотно-основні індикатори**.

Колір індикатора залежить від концентрації у розчині іонів водню. За сучасною теорією індикатори методу нейтралізації є слабкими органічними кислотами або основами, молекулярна форма яких має інше забарвлення, ніж іонна форма.



Кислотно-основні індикатори.

Індикатор	Забарвлення форм індикатора, інтервал переходу	pT
Кристалічний фіолетовий (I перехід)	Ж 0 – 1,0 З	0,5
Кристалічний фіолетовий (II перехід)	З 1,0 – 2,6 Ф	1,8
Тропеолін 00	Ч 1,4 – 2,6 Ж	2,0
Метиловий жовтий	Ч 2,9 – 4,0 Ж	3,2
Метиловий жовтогарячий	Ч 3,1 – 4,4 Ж	4,0
Бромфеноловий синій	Ж 3,0 – 4,6 С	4,1
Бромкрезоловий зелений	Ж 3,8 – 5,4 С	4,9
Метиловий червоний	Ч 4,8 – 6,0 Ж	5,0
Хлорфеноловий червоний	Ж 5,0 – 6,6 Ч	6,25
Бромкрезоловий пурпурний	Ж 5,2 – 6,8 П	6,4
Феноловий червоний	Ж 6,4 – 8,0 Ч	7,0
Бромтимоловий синій	Ж 6,0 – 7,6 С	7,3
Фенолфталейн	Б 8,2 – 10,0 Ч	9,0
Тимолфталейн	Б 9,4 – 10,6 С	10,0
Лакмус (суміш барвників рослинного походження)	Ч 5,0 – 8,0 С	7,0

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



1. Титрування сильних основ сильними кислотами чи навпаки

У таких випадках у точці еквівалентності утворюється розчин солі сильної основи і сильної кислоти, який має нейтральну реакцію, а інтервал pH стрибка титрування від 4 до 10.

ІНДИКАТОР: метиловий червоний (інтервал переходу від 4 до 6), чи фенолфталеїн (інтервал переходу від 8 до 10).

2. Титрування слабких основ сильними кислотами

При титруванні слабкої основи сильною кислотою утворюється сль слабкої основи і сильної кислоти, реакція розчину буде слабокислою ($\text{pH} < 7$).

ІНДИКАТОР: що мають $\text{pT} < 7$.

3. Титрування слабких кислот сильними основами

При взаємодії слабкої кислоти і сильної основи утворюється сль сильної основи і слабкої кислоти.

Внаслідок гідролізу такої солі реакція розчину буде слабо лужною $\text{pH} > 7$.

ІНДИКАТОР: що мають $\text{pT} > 7$.



4. Титрування багатоосновних кислот

Багатоосновні кислоти здебільшого титрують до кислих солей.

Так, фосфорну кислоту можна титрувати до:

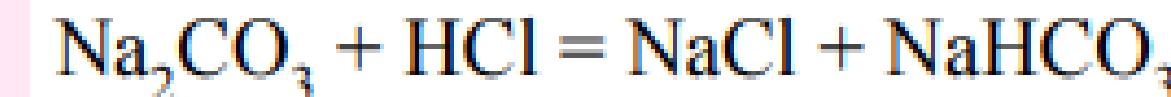
- однозаміщеної солі;
- двозаміщеної солі.

ІНДИКАТОР: тимолфталеїн ($pT = 10$)

5. Титрування солей слабких багатоосновних кислот, наприклад Na_2CO_3 можна вести:

- ❖ до утворення кислих солей, наприклад NaHCO_3 ;
- ❖ до утворення вільної кислоти.

- Карбонат натрію можна титрувати до гідрокарбонату натрію:



У точці еквівалентності pH розчину дорівнюватиме:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{6,5 + 10,2}{2} = 8,35.$$

ІНДИКАТОР: фенолфталеїн ($pT = 9$)

- Карбонат натрію можна відтитрувати також і до вугільної кислоти:



ІНДИКАТОР: метилоранж ($pT = 4$).



Кислотно-основне титрування простими словами

Сильна кислота + сильна основа

У точці еквівалентності → нейтральний розчин ($\text{pH} \approx 7$).

Індикатори: **метиловий червоний (4–6)** або **фенолфталеїн (8–10)**.

👉 Запам'ятай: «Сила на силу = рівновага».



📌 Головне правило:
Сильний + сильний = нейтрально.
Сильна кислота + слабка основа = кисло.
Сильна основа + слабка кислота = лужно.

Слабка основа + сильна кислота

Виходить слабокислий розчин ($\text{pH} < 7$).

Індикатори: ті, що працюють у кислому середовищі ($\text{pT} < 7$).

👉 Асоціація: «Слабкий хлопець + сильна дівчина-кислота → все під її контролем 😊».

Слабка кислота + сильна основа

Виходить слабколужний розчин ($\text{pH} > 7$).

Індикатори: ті, що працюють у лужному середовищі ($\text{pT} > 7$).

👉 Асоціація: «Слабка дівчина-кислота + сильний хлопець-луг → він тягне ковдру на себе 💪».



Робочі розчини у методах неводного титрування.

У фармації застосовують різноманітні титранти.

Речовини основного характеру титрують: розчинами HClO_4 , у безводній оцтовій кислоті (або дюксані); розчинами HCl у суміші пропіленгліколю з хлороформом.

При титруванні речовин кислотного характеру застосовують такі робочі розчини:

- ❖ метилат натрію CH_3ONa або метилат калю CH_3OK у суміші бензолу з метанолом;
- ❖ розчин NaOH або KOH у метанолі;
- ❖ розчин гідроксиду тетраетиламонію ($\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ у спирті.

Для визначення кінця титрування (точки еквівалентності) при титруванні в неводних середовищах найбільш часто використовують такі кислотно-основні індикатори:

- ☺ тропеолін ОО;
- ☺ тимоловий синій;
- ☺ метоловий жовтогарячий;
- ☺ кристалічний фioletовий.

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

- ❖ потенціометричні методи,
- ❖ амперометричні методи,
- ❖ кондуктометричні методи.

Метод нейтралізації



ТЕСТИ-КРОК-1.АЛКАЛІМЕТРІЯ

Який з наведених розчинів використовують як **робочий (титрант)** в методі **алкаліметрії** ?

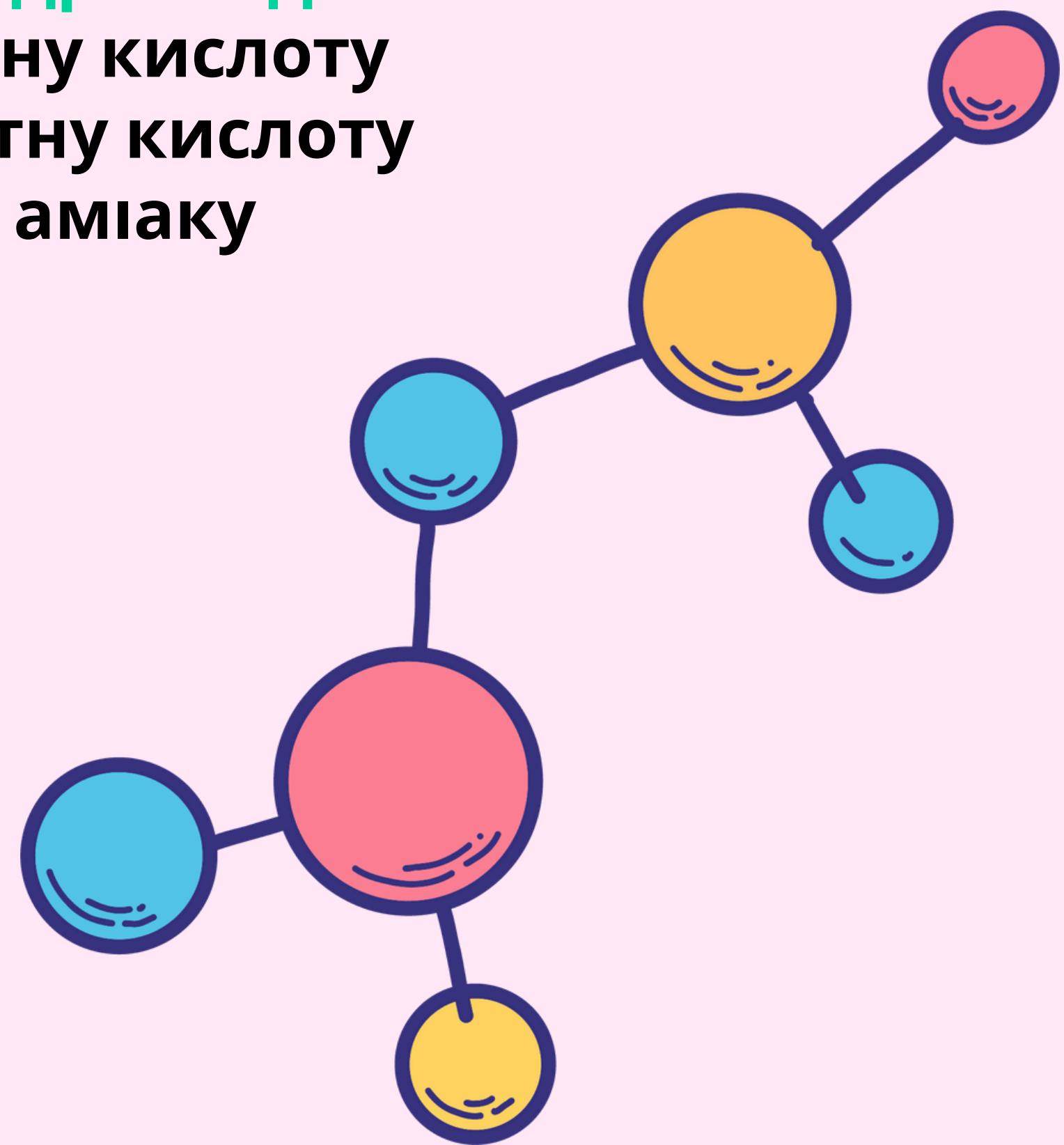
Натрію тетраборат
Калію гідроксид
Хлоридну кислоту
Оксалатну кислоту
Розчин аміаку

ЧОМУ ТАК?

У методі алкаліметрії робочим розчином (титрантом) є стандартний розчин сильної луги.

Найчастіше використовують:

NaOH (натрій гідроксид)
або KOH (калій гідроксид).





ТЕСТИ-КРОК-1.АЛКАЛІМЕТРІЯ

В контрольно-аналітичній лабораторії хіміку необхідно провести **стандартизацію** розчину **натрію гідроксиду**. Як первинний стандартний розчин він може для цього використати розчин:

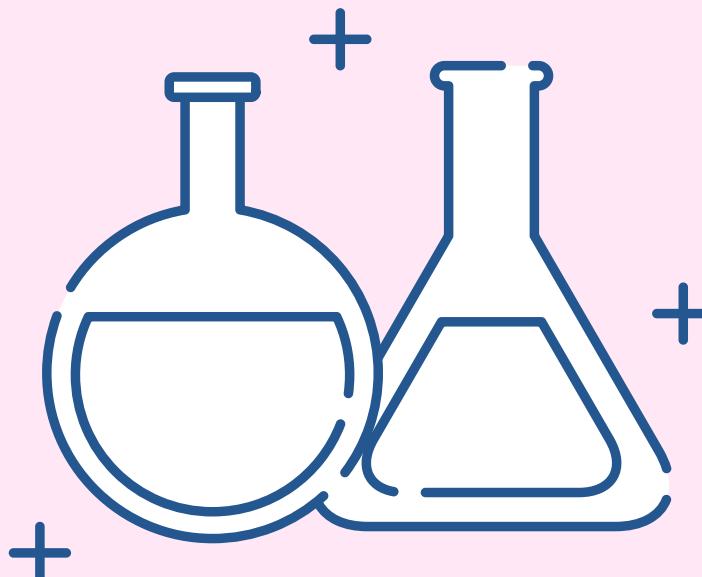
хлоридної кислоти
ацетатної кислоти
оксалатної кислоти
натрію тетраборату
натрію хлориду

ЧОМУ?

1 молекула **щавлевої кислоти(оксалатної)** реагує з 2 молекулами NaOH ,

що дає точну стандартизацію

2) хлоридна к-та





ТЕСТИ-КРОК-1. АЦИДИМЕТРІЯ

Вкажіть пару стандартних речовин для стандартизації титрантів методу ацидиметрії.

**Натрію хлорид, натрію тетраборат
Натрію карбонат, натрію тетраборат
Натрію сульфат, натрію карбонат
Натрію оксалат, натрію сульфіт
Натрію бромід, натрію ацетат**

Чому так:

Титрант (HCl або NaOH) не може бути первинним стандартом сам по собі, бо його концентрація змінюється з часом (гігроскопічність, CO_2 для NaOH).

Первинна стандартна речовина – тверда, стабільна, легко зважувана, реагує в чіткій стехіометрії → дозволяє точно визначити концентрацію титранта.

Для стандартизації титрантів ацидиметрії (кислотного аналізу) зазвичай використовують пару «первинний стандарт → титрант». Ось приклади:

Натрію тетраборат ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) → HCl

Натрію карбонат (Na_2CO_3) → HCl



ТЕСТИ-КРОК-1.АЦИДИМЕТРІЯ

Для кількісного визначення речовин використовують метод **ацидиметрії**, титрантом якого є **вторинний стандартний розчин хлоридної кислоти**. Точну концентрацію хлоридної кислоти встановлюють за:

калію дихроматом
натрію тетраборатом
оксалатною кислотою
натрію тіосульфатом
магнію сульфатом

Чому:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – тверда, стабільна, не гігроскопічна речовина, її можна точно зважити.
Вона реагує з HCl у чітко визначеному стехіометричному співвідношенні:



HCl сама не підходить як первинний стандарт, бо її концентрація змінюється через випаровування та поглинання CO_2 .

Тобто натрію тетраборат дає надійну, точну основу для встановлення концентрації вторинного розчину HCl .



ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ

Застосовують реакції **утворення осадів** (наприклад AgCl) із визначуваними речовинами, називаються методами осаджувального титрування

**Найбільше застосування
з난шли такі види:**

- **Аргентометричне титрування,**

ТИТРАНТ – розчин AgNO₃ ;

АНАЛІТ: хлоридів, DR(AgCl) = 1,8·10⁻¹⁰ ;

бромідів, DR(AgBr)= 4,9·10⁻¹³ ;

йодидів, DR(AgI) = 1·10⁻¹⁶ ;

- **Тіоцианатометричне (роданометричне) титрування,**

ТИТРАНТ – розчин роданіду амонію NH₄ SCN;

АНАЛІТ: галогеніди ртуті (I): Hg₂ Cl₂ (DR = 1,3·10⁻¹⁸) і Hg₂ I₂ (DR = 4,

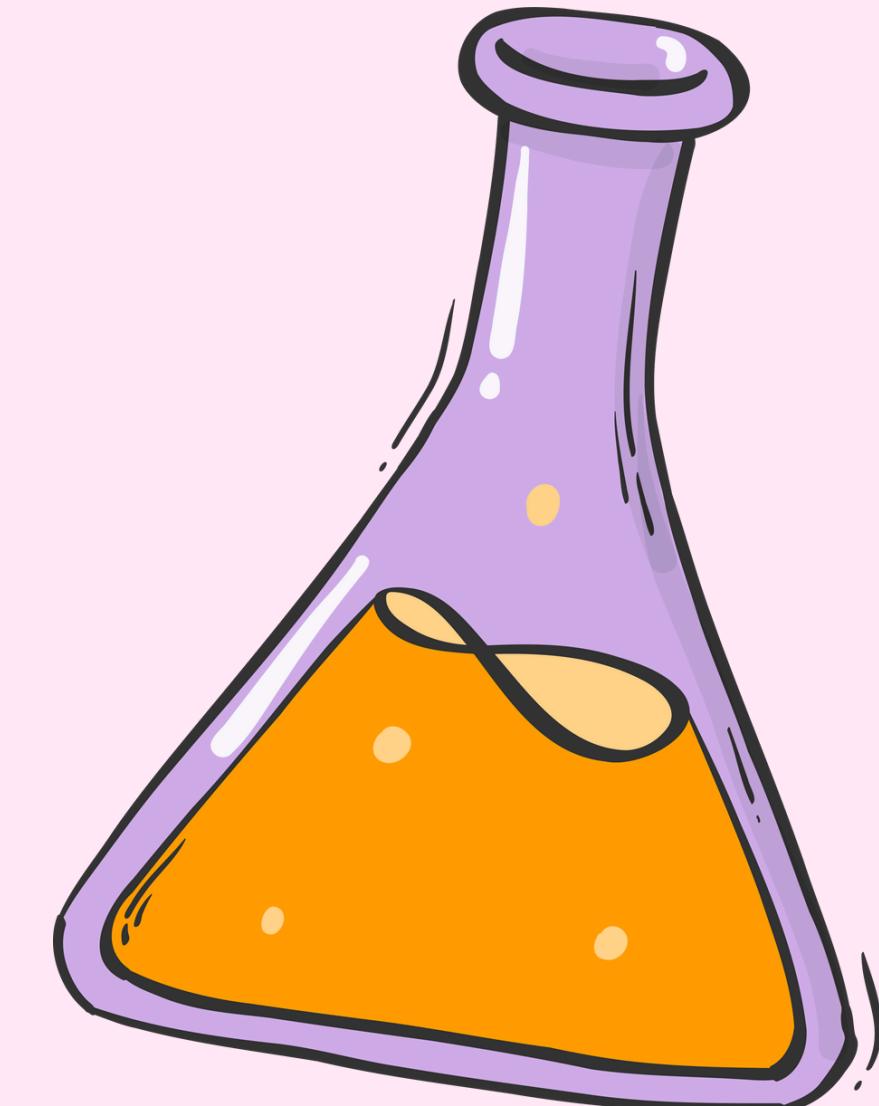
- **Меркурометричне титрування,**

ТИТРАНТ – розчин Hg₂ (NO₃)₂ ;

АНАЛІТ - Тіоцианат заліза (III) - РОЖЕВИЙ

- **Сульфатометричне титрування**, титрант – розчин BaCl₂ або розчин

H₂ SO₄ (у випадках кількісного визначення солей бар





Аргентометрія. Класифікація методів

Титрант : розчин AgNO₃

**АНАЛІТ : розчинні у воді хлориди,
броміди, йодиди, тіоціанати**

ІНДИКАТОРИ:

- ❖ осаджувальні;
- ❖ металохромні;
- ❖ адсорбційні.

Різні методи аргентометрії називаються за прізвищами вчених, які запропонували відповідні методи контролю к.т.т. (кінцевої точки титрування):

а) **метод Мора** (Мор запропонував використовувати осаджувальний індикатор хромат калію, який утворює з надлишковою краплею титранта (AgNO₃) **червоний осад** хромату срібла);

б) **метод Фольгарда** (Фольгард запропонував як індикатор – розчин залізоамонійного галуну NH₄ Fe(SO₄)₂ · 12H₂O, а також метод зворотного титрування з використанням **тиранту-1** – стандартного розчину AgNO₃,

тиранта-2 – стандартного розчину тіоціанату (роданіду) амонію, який утворює з індикатором **червоний тіоціанатний комплекс заліза(ІІІ)** від додавання зайвої краплі титранта);

в) **метод Фаянса** (заснований на застосуванні адсорбційних індикаторів – флуоресцеїну, еозин)



ТЕСТИ-КРОК-1.АРГЕНТОМЕТРІЯ

Хіміку-аналітику необхідно визначити кількісний вміст **хлоридної кислоти** в суміші, яка **містить нітратну кислоту**. Який титриметричний метод аналізу **ВІН** може використати ?

Йодометрію
Аргентометрію
Комплексонометрію
Перманганатометрію
Кислотно-основне





АРГЕНТОМЕТРІЯ

Метод Мора

Суть методу

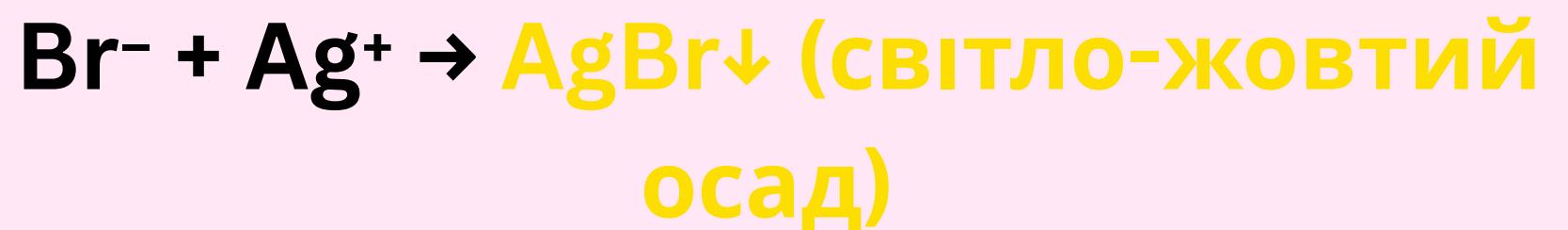
АНАЛІТ: хлориди (Cl^-) і броміди (Br^-).

Титрант – розчин AgNO_3 .

В основі: утворення малорозчинних солей

AgCl або AgBr .

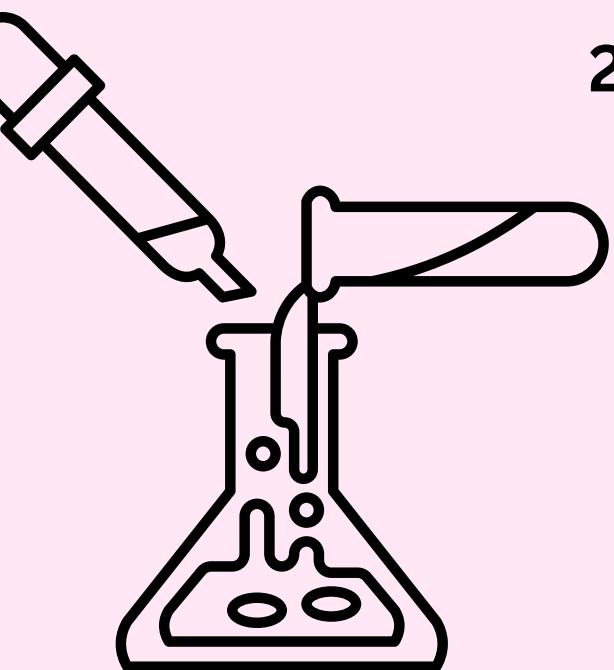
⚙️ Хід реакції



📌 Умови методу

Середовище має бути нейтральним або слаболужним ($\text{pH} \approx 6.5\text{--}10$).

У кислому середовищі осад хромату не утворюється, а в сильно лужному Ag^+ може осаджуватись як Ag_2O .



АНАЛІТ: хлориди і броміди.

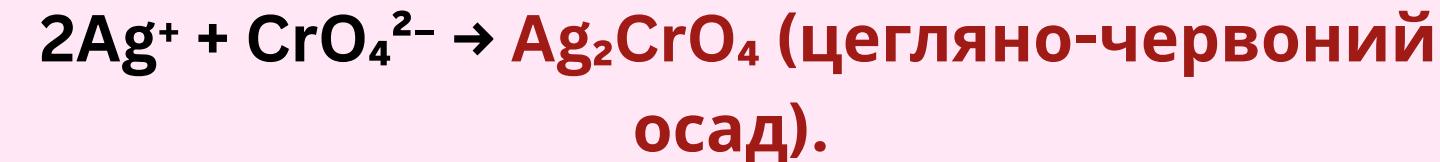
Індикатор: (хромат калю)



🎨 Індикатор

Використовують K_2CrO_4 (хромат калю).

У точці еквівалентності, коли всі Cl^-/Br^- вже зв'язалися з Ag^+ , надлишок Ag^+ реагує з хромат-іонами:



Саме по йогояві й фіксують кінець титрування.

👉 Лайфхак для запам'ятовування:

«Мор = море = солона вода → значить, цей метод для солей (хлоридів/бромідів)».

Почервонів (Ag_2CrO_4) → значить, титрування закінчено



ТЕСТИ-КРОК-1.АРГЕНТО.МЕТОД МОРА

При визначенні вмісту **натрію хлориду в ін'єкційних розчинах** найзручніше використовувати:

метод Фольгарда
метод Мора
метод Фаянса-Ходакова
метод Гей-Люсака
метод кислотно-основного

Метод Мора зручний для прозорих розчинів, як ін'єкційні, бо зміна кольору добре помітна.

Швидкий, точний і не вимагає складної підготовки проби.



АРГЕНТОМЕТРІЯ

МЕТОД ФАЯНСА

АНАЛІТ: Cl^- , Br^- , I^- , (KI , NaI)

ТИТРАНТ: AgNO_3 .

ІНДИКАТОР: адсорбційні індикатори (флюоресцеїн, еозин, дихлорфлюоресцеїн).

Флюоресцеїн – осад AgCl набуває яскраво-рожевого кольору

Еозин – осад AgBr , AgI з жовтого стає рожевим.

СУТЬ:

На поверхні кристалів AgCl (або AgBr) змінюється заряд під час титрування.

Це дозволяє молекулі індикатора адсорбуватись на поверхні осаду, змінюючи колір.

Умова: титрування ведуть у світлозахищених умовах (AgHal чутливі до світла).

👉 Асоціація: «Фаянс = кераміка = поверхня. Метод працює завдяки поверхневим явищам 🍷».



ТЕСТИ-КРОК-1.АРГЕНТО.МЕТОД ФЯНСА

Для визначення масової частки **натрію хлориду** в лікарському препараті використовують метод **прямого титрування** методом **Фаянса-Ходакова**. Титрування проводять у присутності **індикатора**:

- розчину калю хромату ($w=5\%$)
- амонію феруму(ІІІ) сульфату, насыщеного розчину
- спиртового розчину дифенілкарбазону ($w=1-2\%$)
- розчину флуоресцеїну ($w=0,5\%$)

Чому?

Флуоресцеїн не змінює колір при надлишку Ag^+ , поки Cl^- ще є в розчині. Коли весь Cl^- осаджений, індикатор підсвічує **червонувато-рожевим**



АРГЕНТОМЕТРІЯ

МЕТОД ФОЛЬГАРДА

АНАЛІТ: також Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

ТИТРАНТ: NH_4SCN .

СТАНДАРТИЗУЮТЬ ЗА: AgNO_3

ІНДИКАТОР: Fe^{3+} ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$, «залізо-амонійні квасці/галун»,
насичений розчин залізоамонійного галуну ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)

РЕЗУЛЬТАТ: червоний колір

СУТЬ:

Іони галогенідів осаджують

$\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgI}$.

Надлишок Ag^+ «відтитровують» тіоцианатом (SCN^-), .

Поява червоно-кривавої сполуки $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ = кінець титрування.

Умова: середовище має бути слабокислим (щоб не осаджувався $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

👉 Асоціація: «Фольгард любить драму → кінець титрування –
криваво-червоний колір ».



ТЕСТИ-КРОК-1.АРГЕНТО.ФОЛЬГАРД

Для кількісного визначення аргентуму(I) у фармацевтичному препараті застосували метод Фольгарда. Для фіксування кінцевої точки титрування використовують індикатор:

калію хромат
крохмаль
залізо-амонійний галун
натрію еозинат
дифенілкарбазон

Чому?

На початку осадження AgCl індикатор не змінює кольору, бо Ag^+ ще в надлишку.

Коли всі Ag^+ осаджені, індикатор реагує з надлишковим Cl^- або Ag^+ , утворюючи **слабокольоровий або червоний комплекс, який фіксує точку еквівалентності**.

Амонієво-залізний галун не вступає в реакцію з розчином раніше, ніж весь Ag^+ випаде \rightarrow дуже точне визначення кінця титрування.



МЕРКУРОМЕТРІЯ

Суть методу

ТИТРАНТ – найчастіше $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

АНАЛІТ: Cl^- , Br^- , CN^- та деяких органічних речовин.

СТАНДАРТИЗУЮТЬ ЗА: роз-м хімічно чистого хлориду натрію

Хід реакції



👉 Утворюються малорозчинні солі ртути, які випадають в осад або утворюють стійкі комплекси.

Індикатори

Дифенілкарбазон → у присутності надлишку Hg^{2+}

утворює фіолетове забарвлення.

Також можуть використовуватись

розвин роданіду (тіоціанату) заліза (ІІІ);

Тіоціанат заліза (ІІІ) одержують безпосередньо в розчині галогеніду, що титрується, додаючи до нього 1 мл 0,05 н. NH_4SCN і 2 мл концентрованого розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. З'являється **червоне** забарвлення внаслідок утворення комплексного іона $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Червоне забарвлення аналізованого розчину не зникає під час титрування, поки в ньому знаходитьсь надлишок іонів галогеніду.

Після точки еквівалентності **надлишкова крапля титранта $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 2 реагує з червоними комплексними іонами $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, утворюючи безбарвні продукти реакції**

Асоціація для запам'ятовування:

«Меркурій = ртуть 🏛 → метод працює з хлоридами й дає красивий фіолетовий сигнал (дифенілкарбазон)».



ТЕСТИ-КРОК-1.АРГЕНТО.МЕРКУРО

Для кількісного визначення калю хлориду в препараті використали метод **меркуРОметрії**. Як індикатор застосували:

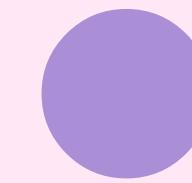
флуоресцеїн
метиловий червоний
фенолфталеїн
дифенілкарбазон
фероїн

Чому саме дифенілкарбазон:

Дифенілкарбазон утворює кольоровий комплекс з надлишком Hg^{2+} після того, як усі Cl^- осаджені як Hg_2Cl_2 (меркурій(I) хлорид).

Після повного осадження Cl^- індикатор змінює колір на **рожево-фioletовий**, чітко фіксуючи кінцеву точку.

Цей індикатор чутливий, тому підходить для точного визначення малих концентрацій хлоридів, як у калій-хлоридних препаратах.



Сульфатометрія

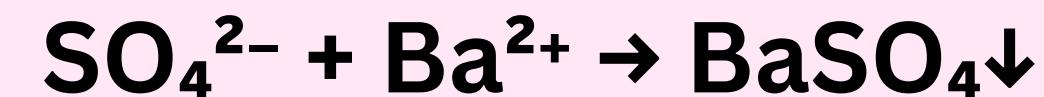
Суть методу

АНАЛІТ: SO_4^{2-} (сульфати).

ТИТРАНТ: розчин BaCl_2 або $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

СТАНДАРТИЗУЮТЬ ЗА: Na_2CO_3 або $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Хід реакції



(білий, дуже малорозчинний осад).

Індикатори

Зазвичай використовують адсорбційні індикатори нітрохромазо, ортаноловий С-сульфоназо-3, родамін В)

В кінці титрування колір індикатора змінюється через адсорбцію на поверхні BaSO_4 .

Обидва індикатори у вільному стані мають рожевий колір і утворюють з іонами Ba^{2+} комплексні сполуки фіолетового кольору

Умови

Реакція проводиться в слабокислому середовищі, щоб уникнути осадження інших солей (наприклад, карбонатів).

Асоціація:

«Сульфатометрія = сніг = білий осад BaSO_4





ГЕКСАЦІАНОФЕРАТОМЕТРІЯ АБО ГЕКСАЦІАНОФЕРАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Метод визначення катіонів металів з використанням як реагенту стандартного розчину гексаціаноферату(II) калю (фераціаніду калю) $K_4[Fe(CN)_6]$

ТИТРАНТ: фераціанід калю $K_4[Fe(CN)_6]$

АНАЛІТ: Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} та інших відновників.

Стандартизують за: розчином перманганату калю в сірчанокислому середовищі у присутності

ІНДИКАТОР – метиловий фіолетовий (редокс), дифеніламін



1.у від жовто-зеленого до червоно-коричневого



2.+дифеніламін=безбарвна форма.

Титрований розчин набуває забарвлення сполук заліза.

Візуально це фіксується як переїд коліору титрованого розчину із синьо-фіолетового в салатовий (або синювато-салатовий).



МЕТОДИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

Комплексометричне титрування

До розчину, що містить катіони визначуваного металу, поступово додають титрант, що містить придатні ліганди.

- **Меркуриметрія.**

Титрант – нітрат ртути(ІІ) $Hg(NO_3)_2$.

Індикатор - дифенілкарбазон,

Аналіт - аниони Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^-

Результат: з надлишковою краплею титранта **синьо-фioletову комплексну сполуку ртути**.

(Порівняйте з меркуриметрією, де титрантом є нітрат ртути(І) $Hg_2(NO_3)_2$.)

Нітратом ртути(ІІ) $Hg(NO_3)_2$ можна титрувати речовини, що містять у своєму складі -. Можливе титрування навіть сильно розведених розчинів.

- **Фторидометрія.**

Титрант – NaF ;

Аналіт – **катіони Al^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Ca^{2+}** .

Індикатори – алізарин.

Результат: **У к.т.т. (кінцевій точці титрування) розчин знебарвлюється.**

- **Ціанідометрія.**

Титрант – KCN ;

Аналіт – **катіони Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} тощо.**

Індикатор – сусpenзія AgI ,

Результат: зайва крапля титранта KCN , бо утворюється розчинний ціанідний комплекс срібла $K[Ag(CN)_2]$.

Більш ефективними титрантами, що утворюють комплексні сполуки, полідентатні ліганди. Найчастіше застосовують так звані комплексони — поліамінокарбонові кислоти або їх солі. Титриметричні методи, в яких використовують комплексони як титранти, назвали комплексонометрія



КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ (ТРИЛОННОМЕТРІЯ)

Найбільше застосування знайшов **комплексон III** – динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (скорочено – ЕДТА).
Ця сполука має торгову назву трилон Б-Титрант методу

Суть методу

Базується на утворенні стійких комплексних сполук металів з комплексоном (найчастіше ЕДТА = етилендіамінтетраоцтова кислота, або її солі – трилон Б).

Аналіт: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} та інших металів

ТИТРАНТ: Трилон Б

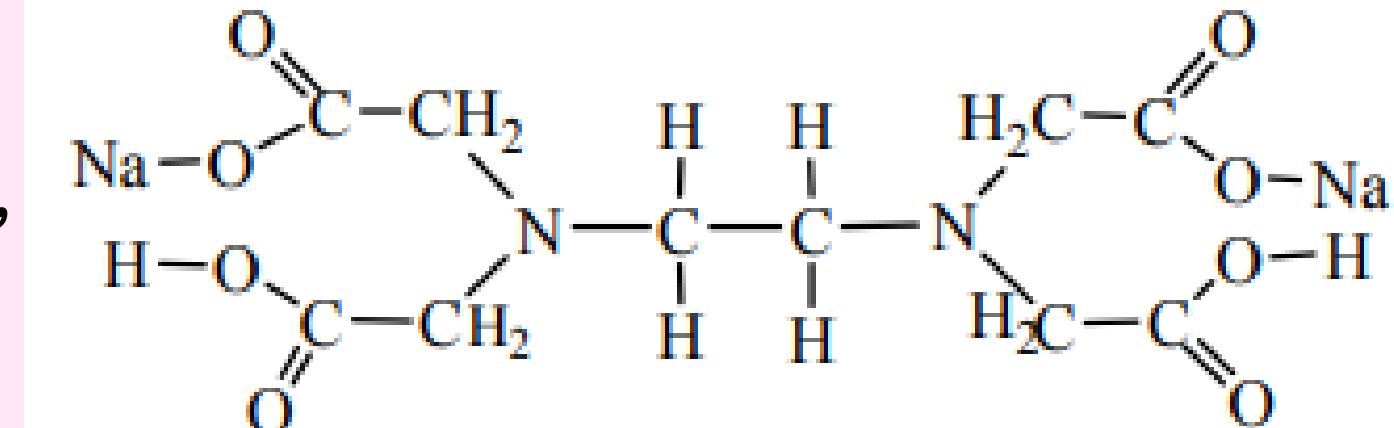
Індикатори

Використовують металохромні індикатори, які змінюють колір при зв'язуванні з іонами металу:

Ерюхром (хромоген) чорний Т (для Ca^{2+} , Mg^{2+});

Муреїксид (для Ca^{2+} , Cu^{2+});

Ксиленоловий помаранчевий (для Zn^{2+} , Cd^{2+}).



Хімічна основа



(де H_4Y – ЕДТА, а $[\text{MY}]$ – комплекс металу з ЕДТА).

📌 Реакція відбувається в співвідношенні 1:1 незалежно від заряду катіона металу.

Умови проведення

pH середовища має велике значення:

Ca^{2+} , $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{pH} \approx 10$ (буфер $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$);

$\text{Fe}^{3+} \rightarrow$ титрують у кислому середовищі.



ТЕСТИ-КРОК-1.КОМПЛЕКСОНО

Кількісний вміст магнію хлориду в лікарському препараті визначають **комплексонометричним** титруванням.
Запропонуйте **індикатор** для фіксування точки еквівалентності.

Крохмаль
Метилоранж
Фенолфталейн
Хромоген чорний
Калію хромат

Чому саме хромоген чорний:

Хромоген чорний утворює з Mg^{2+} слабокольоровий комплекс у розчині.

Під час титрування EDTA зв'язує весь Mg^{2+} , витісняючи індикатор з комплексу.

Це супроводжується чіткою зміною кольору (з червонувато-фioletового на синьо-зелений або інший залежно від умов), що точно фіксує точку еквівалентності.

Він чутливий і дозволяє визначати малий вміст магнію, що важливо для лікарських препаратів.



Метал (іон)	Індикатор	Колір комплексу «метал–індикатор» (до титрування)	Колір після зв'язування з ЕДТА (в кінці титрування)
Ca^{2+} , Mg^{2+} (жорсткість води)	Еріохром чорний Т	Винно-червоний	Синій
Ca^{2+}	Муреїксид	Рожево-фіолетовий	Фіолетовий → синій
Cu^{2+}	Муреїксид	Фіолетовий	Синьо-фіолетовий → синій
Zn^{2+} , Cd^{2+}	Ксиленоловий помаранчевий	Жовтий	Червоний/оранжевий
Fe^{3+}	Сульфосаліцилова кислота	Фіолетовий	Жовтий
Pb^{2+}	Еріохром чорний Т	Винно-червоний	Синій

Комплексонометричними методами титрування проводять аналізи ліків, різних сплавів, мінералів тощо.

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



МЕТОДИ ОКИСЛЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ. ОКСИДИМЕТРІЯ

Найбільше застосування одержали такі методи
окисно-відновного титрування:

1. **Перманганатометричне титрування,**

Титрант – розчин $KMnO_4$;

2. **Йодометричне титрування,**

Титранти – розчини I_2 і $Na_2S_2O_3$;

3. **БромО-БромАТОметричне титрування,**

Титрант – розчин $KBrO_3$;

4. **Дихроматометричне титрування,**

Титрант – розчин $K_2Cr_2O_7$

5. **Цериметричне титрування,**

Титрант – розчин $Ce(SO_4)_2$



1. ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

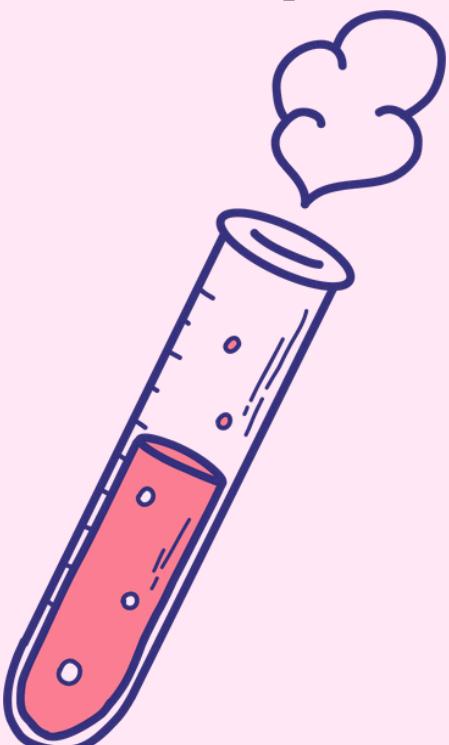
АНАЛІТ: залізо (II), олово (II), ванадій (IV),
уран (IV), марганець (II) та ін.,
 $+H_2O_2=$ вільний кисень

ТИТРАНТ: калій перманганат $KMnO_4$

🌈 **ВІЗУАЛЬНИЙ ЕФЕКТ**

На початку: фюлетовий колір $KMnO_4$ зникає при взаємодії з
відновником.

У точці еквівалентності: **перші стійкі рожево-фюлетові відтінки**, які вже
не знебарвлюються.



ВІН ЛЕГКО ВІДНОВЛЮЄТЬСЯ, А ЙОГО РОЗЧИНІ МАЮТЬ ЯСКРАВО-ФІОЛЕТОВЕ
ЗАБАРВЛЕННЯ, ТОМУ ДОДАТКОВИЙ ІНДИКАТОР НЕ ПОТРІБЕН – САМ $KMnO_4$
«ПІДКАЗУЄ» КІНЕЦЬ ТИТРУВАННЯ.

Первинні стандарти :

!щавлева кислота $H_2C_2O_4$;

!оксалат натрію $Na_2C_2O_4$ а ;

Оксидиметрія



ТЕСТИ-КРОК-1.ОКИСНО-ВІДН. Перманганато

**Кількісний вміст
водню пероксиду
можна визначити
безіндикаторним
методом:**

**Броматометрії
Йодометрії
Перманганатометрії
Нітратометрії**



2. ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Йодометрія – метод титриметричного аналізу, який використовує окисно-відновні реакції відновників з молекулярним йодом I_2 , крім того можна використовувати взаємодію окисників з розчином йодиду калію.

АНАЛІТ: Cu^{2+} (через реакцію з KI , утворюється I_2), Sn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} ,

ТИТРАНТ: розчин йоду I_2 у присутності KI

Контроль вмісту вітаміну С (аскорбінової кислоти).

В аналітичній хімії – як «зручний окисник/відновник» у комбінації з тюсульфатом.

Індикатор

Використовують **крохмаль**.

!!! Він утворює з йодом синьо-фіолетовий комплекс, дуже помітний.

При титруванні: колір зникає \rightarrow це і є точка еквівалентності!!!

ПЕРВИННІ СТАНДАРТИ:

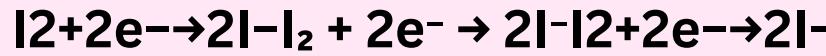
- $N\ 2S2O3^-$

розчин **тюсульфату натрію**, точну концентрацію якого спочатку встановлюють за іншою вихідною речовиною (первинним стандартом), наприклад

- $K2C27rO$

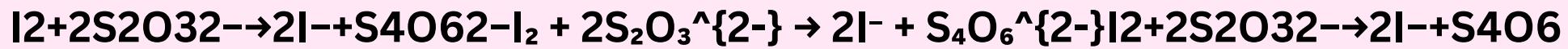
⚡ Основні реакції

Відновники (наприклад, сульфіти, миш'яковисті сполуки, Sn^{2+}) відновлюють $I_2 \rightarrow 2I^-$.



Для зворотної йодометрії:

Йод (надлишковий) відтитровують $Na_2S_2O_3$:



✓ Суть методу

Використовують два варіанти:

Пряме титрування (йодометрія) – коли йод (I_2) прямо взаємодіє з відновником.

Зворотне титрування (йодометрія / йодатометрія) – коли спочатку додають надлишок I_2 , а потім його залишок відтитровують тюсульфатом $Na_2S_2O_3$.



1. Пряма йодометрія

Титрант: розчин йоду I_2 у присутності KI (бо йод мало розчиняється у воді).
Використовують, коли треба визначити відновники (аскорбінова кислота, Sn^{2+} , SO_3^{2-} та ін.).

2. Зворотна йодометрія (йодатометрія)

До аналізованої речовини додають надлишок I_2 .

Титрант: розчин натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3$.

Це класичний варіант, найчастіше саме його мають на увазі під «йодометрією».

👉 Отже, якщо коротко:

Пряма → титрант йод I_2 .

Зворотна → титрант $Na_2S_2O_3$ (тіосульфат натрію).



📌 Візуальний ефект під час титрування:

Початок: розчин жовто-бурий (через I_2).

З крохмалем → яскраво-синій.

У точці еквівалентності **синій колір різко зникає**.



ТЕСТИ-КРОК-1.ОКИСНО-ВІДН. Йодометрія

При **йодиметричному**
визначенні **формальдегіду** у
формаліні застосовують
зворотне титрування.

Надлишок йоду
відтиrovують стандартним
розвином:

натрію тіосульфату
натрію нітрату
натрію сульфату
натрію карбонату



3. БРОМАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Бромометрія

Суть

Метод ґрунтуюється на реакціях брома Br_2 з органічними та неорганічними сполуками (здебільшого реакції приєднання або окиснення).

Титрант: Br_2 (розвин брома у воді або в середовищі KBr).

Аналіт: ненасичені органічні сполуки (алкени, алкіни, ароматичні з подвійними зв'язками), H_2S , SO_2 , йодиди.

Індикатор: часто не потрібен, бо знебарвлення розвину Br_2 саме є індикатором.

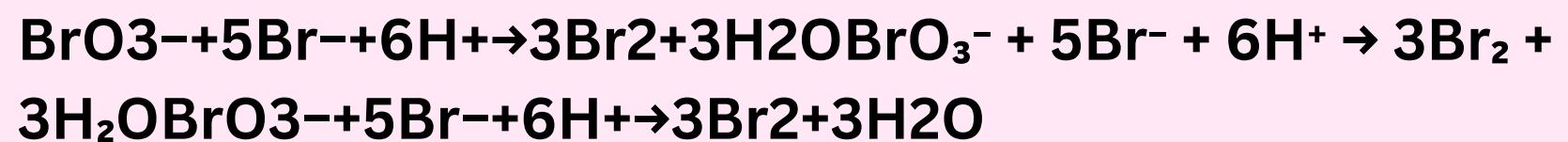
Колірний ефект: жовто-бурий колір бруму → безбарвний (при повному зв'язуванні).

Використання: визначення ненасичених органічних сполук, H_2S , SO_2 .

Броматометрія

Суть

Метод ґрунтуюється на окисних властивостях бромат-іону BrO_3^- у кислому середовищі:



Виділений Br_2 вже взаємодіє з аналітом.

Титрант: калій бромат (KBrO_3) у кислому середовищі.

Аналіт: органічні речовини з подвійними зв'язками, ароматичні сполуки, Fe^{2+} , As^{3+} та інші відновники.

Індикатор:

у варіанті з органікою – фенолфталейн чи метиловий оранжевий (залежить від середовища);

у варіанті з тіосульфатом – крохмаль (синій колір з I_2).

Колірний ефект: залежить від конкретного аналіта; найчастіше – знебарвлення бурого Br_2 (аналогічно бромометрії).

Використання: точніше, ніж проста бромометрія, бо титрант (KBrO_3) стабільніший за Br_2 .



ТЕСТИ-КРОК-1.ОКИСНО-ВІДН. Бромато

Кількісний вміст стрептоциду визначають броматометричним титруванням. Оберіть титрант методу.

- Розчин калю бромату
- Розчин калю перманганату
- Розчин калю йодиду
- Розчин калю тіосульфату

Чому так?

Для броматометричного титрування стрептоциду (сульфаниламідів) титрантом використовують розчин калю бромату ($KBrO_3$).

Чому саме $KBrO_3$:



ТЕСТИ-КРОК-1.ОКИСНО-ВІДН. Бромато

**Вкажіть, у якому методі
окислюально-відновного
титрування для фіксування
кінцевої точки титрування
використовують pH-індикатори.**

**Нітратометрія
Цериметрія
Йодометрія
Броматометрія**

Чому саме pH-індикатори в броматометрії:

Бромат ($KBrO_3$) працює в кислому середовищі, і реакція окислення сульфаніламідів (стрептоциду) залежить від концентрації H^+ .

Кінцева точка співпадає з моментом зникнення надлишку відновника або появі надлишку окисника, що супроводжується зміною кислотності розчину. pH-індикатор змінює колір, коли кислотність досягає певного значення, що дозволяє чітко зафіксувати кінцеву точку титрування.

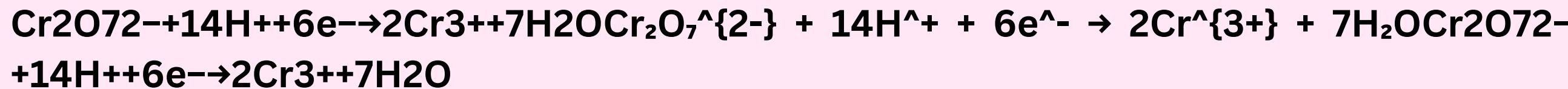


4. ДИХРОМАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Суть

Метод ґрунтуюється на окисних властивостях дихромат-іону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у кислому середовищі.

При відновленні $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ переходить у Cr^{3+} :



◆ ТИТРАНТ

Найчастіше $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (калій дихромат), стандартизований розчин.

◆ АНАЛІТ

Відновники: Fe^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} , деякі органічні речовини.

Найкласичніше застосування – визначення Fe^{2+} (наприклад, у солях Мора).

◆ ІНДИКАТОР

Використовують дифеніламін або дифеніламінсульфонат – при окисенні з'являється фіолетово-синє забарвлення.

Інколи – фероїн (зміна кольору від червоного до синього).

◆ КОЛІРНИЙ ЕФЕКТ

Розчин дихромату сам має помаранчево-червоний колір.

При відновленні утворюється зелений Cr^{3+} .

У точці еквівалентності – різкий перехід до кольору, який дає індикатор (синій/фіолетовий).



5. ЦЕРИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Суть

Метод ґрунтуюється на окисних властивостях іонів Ce^{4+} (церію(IV)).

У кислому середовищі Ce^{4+} відновлюється до Ce^{3+} :



◆ **Титрант:** Сульфат церію(IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ у кислому середовищі (часто в присутності H_2SO_4).

◆ **Аналіт:** відновники: Fe^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} , миш'яковисті та сурм'яні сполуки, органічні речовини з відновними властивостями (наприклад, оксикислоти).

◆ **Індикатор**

Фероїн (зміна кольору від червоного до синього).

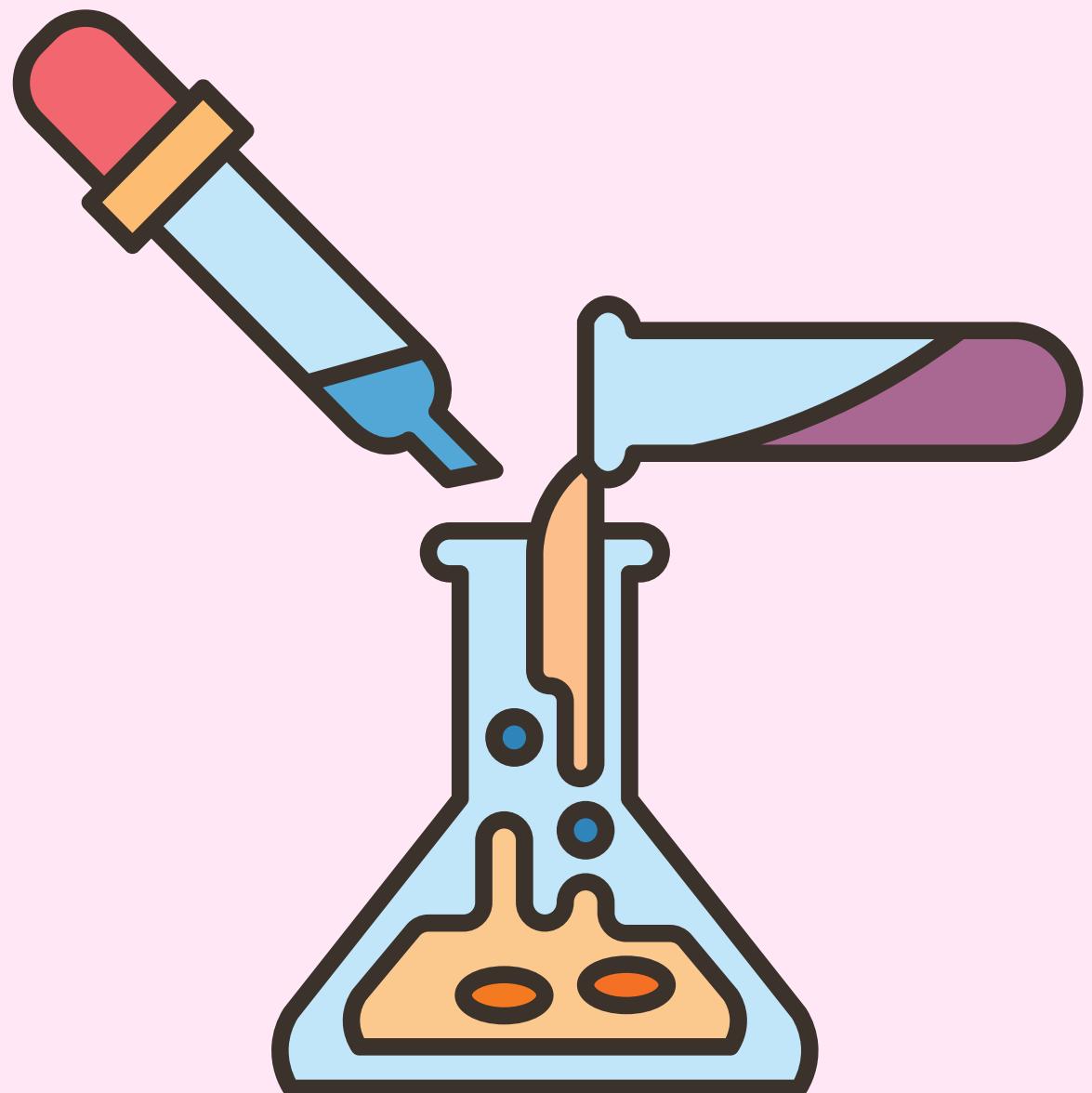
О-фенантролін (червоно-оранжевий \rightarrow безбарвний).

◆ **Колірний ефект**

Розчин Ce^{4+} : жовтий.

Після відновлення до Ce^{3+} : безбарвний.

З індикатором – залежно від нього (фероїн: червоний \rightarrow синій).





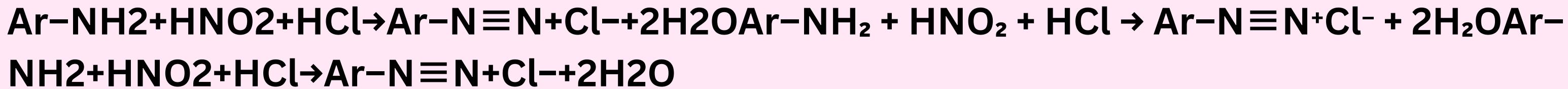
✓ Суть

НІТРИТОМЕТРІЯ

Метод ґрунтуюється на окисно-відновних реакціях нітрит-іону NO_2^- .

У кислому середовищі нітрати виділяють нітрозил-катіон (NO^+), який легко реагує з амінами й відновниками.

Основна реакція – діазотування ароматичних амінів:



◆ **Титрант:** NaNO_2 (натрій нітрат).

ПЕРВИННИЙ СТАНДАРТ: сульфанилова к-та

◆ **Аналіт:** Ароматичні аміни : анілін, сульфаниламід, пара-амінобензойна кислота)

◆ **Індикатор:** калій-йодид + крохмаль: надлишок NO_2^- окиснює $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow$ синє забарвлення).

У випадку діазотування точку еквівалентності встановлюють за появою постійного забарвлення з індикаторним папером (крохмаль-йодидним).

◆ **Колірний ефект**

При використанні крохмаль-йодидного індикатора – поява **синього забарвлення**.

При реакції з ароматичними амінами – можна спостерігати утворення інтенсивно забарвлених азосполук (жовті, оранжеві, червоні).



ТЕСТИ-КРОК-1.ОКИСНО-ВІДН. Нітрито

При **нітратометричному визначені первинних ароматичних амінів в кислому середовищі продуктом реакції є:**

сіль діазонію нітрозоамін азид нітрозо-ариленамін

Чому саме сіль діазонію:

Первинний ароматичний амін реагує з нітрит-іоном (NO_2^-) в кислому середовищі:



У кислому середовищі нуклеофільна заміна не відбувається, і утворюється стабільна сіль діазонію.

Ця сіль є ключовим проміжним продуктом, який далі можна використовувати для кількісного визначення амінів (наприклад, через азосполучення).

Сіль діазонію стабільна лише при низькій температурі та кислотності, що забезпечує точність аналізу.

