

فصل ۱۶

کاربرد تیتراسیونهای اکسایش/کاهش

این فصل با تهیه محلولهای استاندارد اکسندوها و کاهنده‌ها و با کاربرد آنها در شیمی تجزیه سروکار دارد. علاوه بر این، واکنشگرهای کمکی که یک آنالیت را به یک حالت اکسایش تک تبدیل می‌کنند تشریح شده‌اند [۱].

۱۶ الف واکنشگرهای اکسندو و کاهنده کمکی

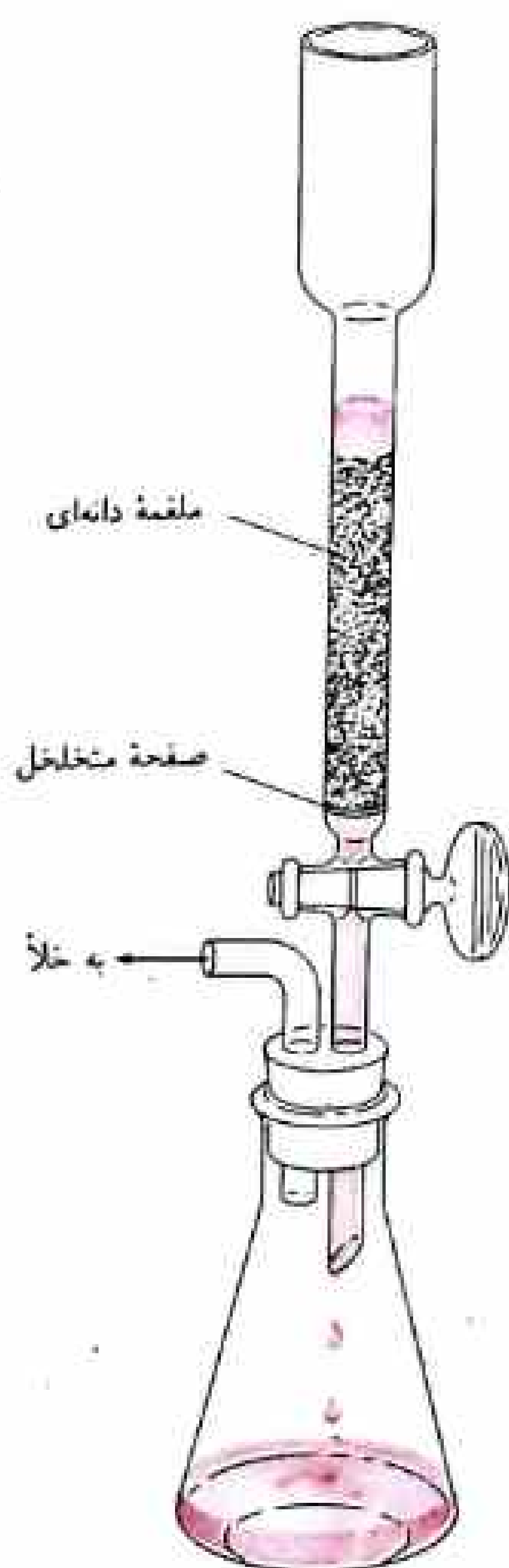
آنالیت در یک تیتراسیون اکسایش/کاهش باید در آغاز در یک حالت اکسایش باشد. با وجود این، اغلب مراحلی که قبل از تیتراسیون می‌آیند (انحلال نمونه و جداسازی مزاحمها) آنالیت را به مخلوطی از حالت‌های اکسایش تبدیل می‌کنند. مثلاً محلول تولید شده هنگام حل کردن نمونه حاوی آهن معمولاً محتوی مخلوطی از آهن (II) و آهن (III) است. در صورتی که یک اکسندو استاندارد برای تعیین آهن به کار بریم، ابتدا باید محلول نمونه را با یک عامل کاهنده کمکی مورد عمل قرار دهیم؛ از طرف دیگر چنانچه در نظر داشته باشیم محلول را با یک کاهنده استاندارد تیترو کنیم، به کارگیری یک واکنشگر اکسندو قبل از تیتراسیون مورد نیاز خواهد بود [۲].

برای اینکه یک واکنشگر به عنوان پیش اکسندو یا پیش کاهنده مفید باشد، باید به طور کمتی با آنالیت واکنش دهد. علاوه بر این، مقادیر اضافی واکنشگر باید خارج پذیر باشد، زیرا این گونه مقادیر اضافی معمولاً توسط مصرف کردن محلول استاندارد مزاحم خواهد بود.

۱۶ الف-۱ واکنشگرهای کاهنده کمکی

تعدادی از فلزات عوامل کاهنده خوبی هستند و برای پیش کاهش آنالیتها به کار گرفته شده‌اند. در بین این فلزات روی، آلومینیم، کادمیم، سرب، نیکل، مس و نقره (در حضور یون کلرید) قرار دارند. بعضی اوقات میله‌ها یا پیچه‌هایی از فلز مستقیماً در محلول آنالیت فرو برده می‌شود. بعد از اینکه کاهش کامل به نظر رسید، جامد با خارج ساختن دستی یا با صاف کردن حذف می‌شود.

یا اینکه به جای صاف کردن از یک دستگاه کاهنده مانند آنچه در شکل ۱۶-۱ نشان داده شده است استفاده می‌شود [۳]. در اینجا، یک فلز گرد شده بسیار ریز در یک لوله شیشه‌ای



شکل ۱۶-۱ دستگاه کاهنده جوهر

عمودی نگه داشته می‌شود که از درون آن محلول آنالیت تحت خلأ ملایم عبور می‌کند. فلز موجود در دستگاه کاهنده معمولاً برای صدها کاهش کافی است.

یک دستگاه کاهنده جونز نوعی قطری حدود ۲cm دارد و با یک ستون ۴۰ تا ۵۰cm با روی ملغمه‌شده پر شده است. ملغمه‌شدن با قراردادن دانه‌های روی برای مدتی کوتاه در محلولی از جیوه (II) کلرید انجام می‌شود:



ملغمه روی به اندازه فلز خالص یک کاهنده مؤثر است و این مزیت عمده را دارد که از کاهش یونهای هیدروژن جلوگیری می‌کند، واکنش ناخواسته‌ای که نه تنها عامل کاهنده را به طور بی‌فایده مصرف می‌کند، بلکه محلول نمونه را با یونهای روی (II) نیز به شدت آلوده خواهد کرد. محلولهایی را که کاملاً اسیدی هستند می‌توان از درون دستگاه کاهنده جونز عبور داد، بدون اینکه هیدروژن قابل توجهی تشکیل شود.

جدول ۱۶-۱ کاربردهای عمده دستگاه کاهنده جونز را ارائه می‌کند. در این جدول کاهشهایی نیز فهرست شده‌اند که می‌توانند با یک دستگاه کاهنده والدن انجام شوند؛ در این دستگاه، کاهنده نقره فلزی دانه‌ای است که در یک ستون شیشه‌ای باریک نگه داشته شده است. نقره یک عامل کاهنده خوب نیست، مگر اینکه کلرید یا یون دیگری که یک نمک نقره با انحلالپذیری کم تشکیل دهد حضور داشته باشد. به این دلیل، پیش‌کاهشها با دستگاه کاهنده والدن معمولاً از محلولهای هیدروکلریک اسیدی آنالیت انجام می‌شوند. اندوده نقره کلرید تولیدشده روی فلز متناوباً با فرو بردن یک میله روی به درون محلولی که پرکننده را می‌پوشاند حذف می‌شود. با توجه به جدول ۱۶-۱، مشاهده می‌شود که دستگاه کاهنده والدن در مقایسه با دستگاه کاهنده جونز در عمل خود تا حدی گزینش‌پذیرتر است.

جدول ۱۶-۱ کاربردهای دستگاه کاهنده والدن و دستگاه کاهنده جونز.*

جونز	والدن
$\text{Zn(Hg)(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Hg} + 2\text{e}^-$	$\text{Ag(s)} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl(s)} + \text{e}^-$
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$
$\text{H}_2\text{MoO}_7 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{MoO}_7 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}^{**}$	
$\text{V(OH)}_3^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{V(OH)}_3^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	کاهیده نمی‌شود
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	کاهیده نمی‌شود

* از مرجع ۴ گرفته شده است.

** مخلوطی از حالت‌های اکسایش به دست می‌آید. دستگاه کاهنده جونز را هنوز می‌توان برای تجزیه اورانیم بکاربرد، زیرا U^{2+} تولیدشده را می‌توان با تکان دادن محلول با هوا برای چند دقیقه به U^{4+} تبدیل کرد.

۱۶ الف-۲ واکنشگرهای اکسنده کمکی

سدیم بیسموتات

سدیم بیسموتات یک عامل اکسنده بسیار توانمندی است که مثلاً قادر است منگنز (II) را به طور کمی به یون پرمنگنات تبدیل کند. این نمک بیسموت، جامدی کم محلول است و فرمول آن معمولاً به صورت NaBiO_3 نوشته می شود، گرچه ترکیب واقعی آن تا حدی نامشخص است. اکسایش با به حالت تعلیق درآوردن بیسموتات در محلول آنالیت و جوشاندن برای مدتی کوتاه انجام می شود. سپس واکنشگر مصرف نشده با صاف کردن خارج می گردد. نیم واکنش کاهش سدیم بیسموتات را می توان به صورت زیر نوشت:



آمونیم پروکسی دی سولفات

آمونیم پروکسی دی سولفات، $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، نیز عامل اکسنده توانمندی است. این جسم در محلولهای اسیدی، کروم (III) را به دی کرومات، سریم (III) را به حالت چهاروالانسی و منگنز (II) را به پرمنگنات تبدیل می کند. نیم واکنش چنین است:



اکسایشها توسط مقادیر ناچیزی از یون نقره کاتالیز می شوند. اضافی واکنشگر به سهولت توسط جوشاندن محلول برای مدتی کوتاه تجزیه می گردد:



سدیم پروکسید و هیدروژن پروکسید

پروکسید یک عامل اکسنده مناسب به صورت نمک سدیم جامد یا به صورت محلول رقیقی از اسید است. نیم واکنش برای هیدروژن پروکسید در محلول اسیدی به صورت زیر است:



بعد از اینکه اکسایش کامل شد، محلول را با جوشاندن از اضافی واکنشگر عاری می سازند:



۱۶ ب کاربرد کاهنده های استاندارد

محلولهای استاندارد اکثر عوامل کاهنده تمایل دارند تا با اکسیژن اتمسفری واکنش دهند. بدین دلیل، کاهنده ها به ندرت برای تیتراسیون مستقیم آنالیت های اکسنده به کار می روند؛ در این حال روشهای غیرمستقیم به کار گرفته می شوند. متداولترین دو روش غیرمستقیمی که در بندهای زیر می آیند بر اساس محلولهای استاندارد آهن (II) و سدیم تیوسولفات استوارند.

هنگامی که سدیم تیوسولفات به یک محیط اسیدی قوی افزوده شود، یک تاری بلافاصله بر اثر تشکیل گوگرد عنصری ظاهر می‌شود. حتی در محلول خنثی این واکنش با چنان سرعتی پیش می‌رود که سدیم تیوسولفات استاندارد باید متوالیاً دوباره استاندارد شود.



سرعت واکنش تجزیه به‌طور قابل ملاحظه‌ای با افزایش قدرت اسیدی زیاد می‌شود. مهمترین عامل ناپایداری محلولهای تیوسولفات خنثی با کمی بازی را می‌توان باکتری خاصی دانست که باعث متابولیسم یون تیوسولفات به یونهای سولفیت و سولفات و همچنین گوگرد عنصری می‌شود. برای به حداقل رساندن این مشکل، محلولهای استاندارد واکنشگر در شرایط نسبتاً سترون تهیه می‌شوند. به‌نظر می‌رسد که فعالیت باکتری در pH از ۹ تا ۱۰ حداقل است که این خود لاکت قسیمی از پایداری زیاده‌تر واکنشگر را در محلولهای کمی بازی شرح می‌دهد. حضور یک باکتری‌کش مانند کلروفورم، سدیم بنزوات یا جیوه (II) پدید نیز تجزیه را کند می‌کند.

استاندارد کردن محلولهای تیوسولفات پتاسیم یدات یک استاندارد اولیه عالی برای محلولهای تیوسولفات است. در کاربرد آن، مقادیر توزین شده‌ای از واکنشگر با خلوص استاندارد اولیه در آب حاوی مقادیر اضافی از پتاسیم یدید حل می‌شود. وقتی این مخلوط با یک اسید قوی اسیدی شود، واکنش



بلافاصله رخ می‌دهد. سپس ید آزاد شده با محلول تیوسولفات تیترو می‌شود. استوکیومتری کلی فرایند چنین است:



مثال ۱۶-۱

محلولی از سدیم تیوسولفات با حل کردن 0.1210 g از KIO_3 ($\text{fw} = 214.00 \text{ g}$) در آب، افزودن مقدار اضافی یدای از KI و اسیدی کردن با HCl استاندارد می‌شود. ید آزاد شده برای بی‌رنگ کردن کمپلکس نشاسته/ید آبی به 41.64 mL از محلول تیوسولفات نیاز دارد. مولاریته $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ را محاسبه کنید.

$$\begin{aligned} \text{مقدار } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= 0.1210 \text{ g KIO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol KIO}_3}{214.00 \text{ g KIO}_3} \times \frac{6 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mmol KIO}_3} \\ &= 3.3925 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \\ c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} &= \frac{3.3925 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{41.64 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.08147 \text{ M} \end{aligned}$$

استانداردهای اولیه دیگر برای سدیم تیوسولفات عبارت‌اند از پتاسیم دی‌کرومات، پتاسیم برمات، پتاسیم هیدروژن یدات، پتاسیم فری‌سبانی و مس فلزی. تمام این استانداردها زمانی که با پتاسیم یدید اضافی مورد عمل قرار گیرند، مقادیر استوکیومتری ید را آزاد می‌کنند.

جدول ۲-۱۶ بعضی کاربردهای سدیم تیوسولفات به عنوان کاهشنده.

شرایط خاص	نیم واکنش	جسم
محلول اسیدی	$\text{IO}_3^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	IO_3^-
محلول خنثی	$\text{IO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{IO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	IO_3^-
اسید قوی	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	IO_3^-
اسید قوی	$\text{XO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{BrO}_3^-, \text{ClO}_3^-$
	$\text{X}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{X}^-$	Br_2, Cl_2
	$\text{HNO}_3 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO(g)} + \text{H}_2\text{O}$	NO_3^-
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuI(s)}$	Cu^{2+}
مرا	$\text{O}_2 + 2\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2(\text{s})$	O_2
	$\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	O_2
	$\text{ROOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$	پروکسید آلی

کاربرد محلولهای سدیم تیوسولفات

مواد متعددی را با استفاده از روش غیرمستقیم شامل تیتراسیون با سدیم تیوسولفات می توان تعیین کرد؛ کاربردهای نوعی در جدول ۲-۱۶ خلاصه شده اند.

۱۶ ج کاربرد اکسندهای استاندارد

جدول ۳-۱۶ خواص پنج عدد از واکنشگرهای اکسنده حجمی را که بیش از همه مصرف

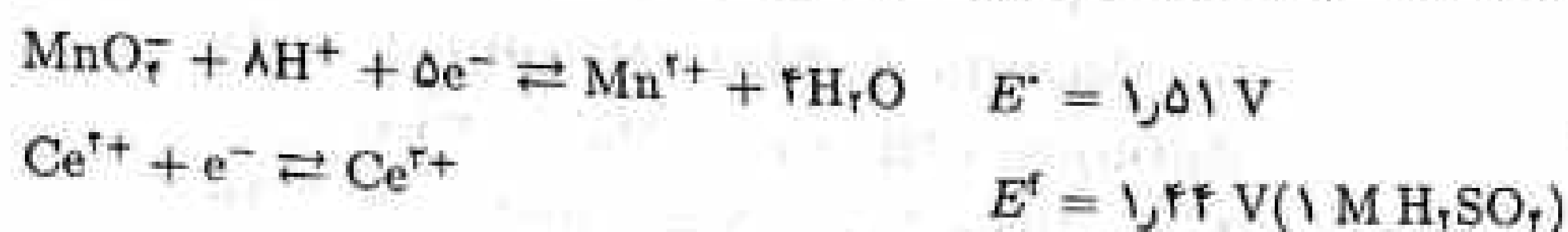
جدول ۳-۱۶ بعضی اکسندهای معمول که به عنوان محلولهای استاندارد استفاده می شوند.

واکنشگر و فرمول	محصول	پتانسیل	استاندارد شده	شناساگر*	پایداری*
پتاسیم یرمنگات، KMnO_4	Mn^{2+}	۱٫۵۱	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Fe}, \text{As}_2\text{O}_3$	MnO_4^-	(ب)
پتاسیم برمات، KBrO_3	Br^-	۱٫۴۴	KBrO_3	(۱)	(الف)
سریم (IV)، Ce^{4+}	Ce^{3+}	۱٫۴۴***	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Fe}, \text{As}_2\text{O}_3$	(۲)	(الف)
پتاسیم دی کرومات، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr^{3+}	۱٫۳۳	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{Fe}$	(۳)	(الف)
ید، I_2	I^-	۰٫۵۳۶	$\text{BaS}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	نشانه	(ج)

* (۱) هگتوفالون؛ (۲) کمپلکس ۱، ۱۰- فانترویلین آهن (II) (فروبین)؛ (۳) دی فنیل آمین سولفونیک اسید.
** (الف) به طور نامحدود پایدار؛ (ب) به طور متوسط پایدار، به استاندارد کردن متناوب نیاز دارد؛ (ج) تا حدی ناپایدار، به استاندارد کردن مکرر نیاز دارد.
*** E° در $1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

می‌شوند خلاصه می‌کند. توجه کنید که پتانسیل‌های استاندارد برای این واکنشگرها از ۰٫۵ تا ۱٫۵ V متغیر است. انتخاب بین آنها به قدرت آنالیت به عنوان عامل کاهنده، سرعت واکنش بین اکسنده و آنالیت، پایداری محلول اکسنده استاندارد، قیمت و در دسترس بودن یک شناساگر مناسب بستگی دارد.

۱۶-ج-۱ اکسنده‌های قوی: پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV) محلول‌های یون پرمنگنات و یون سریم (IV) واکنشگرهای اکسنده قوی هستند که کاربردهای آنها تقریباً مشابه یکدیگر است. نیم‌واکنش دو اکسنده به صورت زیر است:



پتانسیل فرمال نشان داده شده برای سریم (IV) مربوط به محلول‌هایی است که نسبت به سولفوریک اسید ۱M هستند. در ۱M پرکلریک اسید و ۱M نیتریک اسید، پتانسیل‌ها به ترتیب ۱٫۷۰ و ۱٫۶۱ هستند. محلول‌های سریم (IV) در دو اسید اخیر خیلی پایدار نیستند و بنابراین کاربرد محدودی دارند.

نیم‌واکنش نشان داده شده برای یون پرمنگنات تنها در محلول‌هایی که ۱M یا بیشتر نسبت به اسید قوی هستند رخ می‌دهد. محصول ممکن است در محیط‌های کمتر اسیدی Mn(III)، Mn(IV) یا Mn(VI) باشد.

مقایسه دو واکنشگر

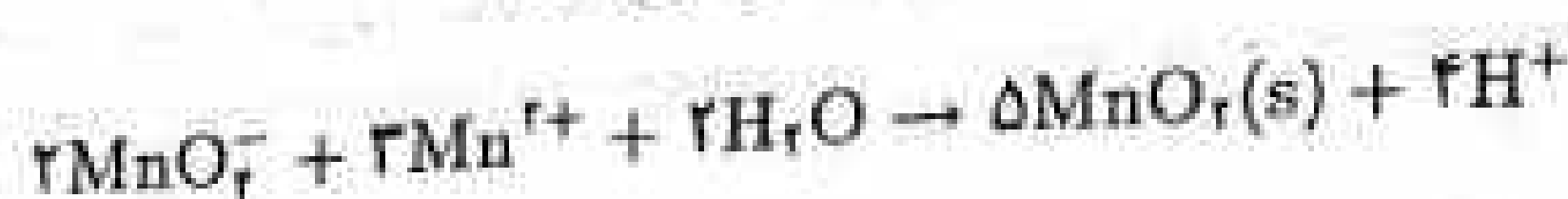
برای تمام مقاصد عملی، قدرت اکسندگی محلول‌های پرمنگنات و سریم (IV) قابل مقایسه است. با وجود این، محلول‌های سریم (IV) در سولفوریک اسید به طور نامحدودی پایدارند، در حالی که محلول‌های پرمنگنات به آرامی تجزیه می‌شوند و بنابراین به استاندارد شدن گهگاه نیاز دارند. علاوه بر این، محلول‌های سریم (IV) در سولفوریک اسید یون کلرید را اکسید نمی‌کنند، بنابراین می‌توانند برای تیتراسیون محلول‌های هیدروکلریک اسیدی حاوی آنالیت‌ها استفاده شوند. در مقابل، یون پرمنگنات نمی‌تواند با محلول‌های هیدروکلریک اسید به کار گرفته شود، مگر اینکه احتیاط‌های خاصی به عمل آید تا از اکسایش کند یون کلرید که به مصرف بیش از حد واکنشگر استاندارد منجر می‌شود جلوگیری شود. یک مزیت دیگر سریم (IV) این است که نمک با خلوص استاندارد اولیه واکنشگر موجود است و بنابراین امکان تهیه مستقیم محلول‌های استاندارد را فراهم می‌سازد.

علی‌رغم این چند مزیت محلول‌های سریم بر محلول‌های پرمنگنات، پرمنگنات به طور وسیع‌تری مصرف می‌شود. یکی از علل محبوبیت محلول‌های پرمنگنات قیمت نسبتاً کم آنهاست. قیمت یک لیتر از پرمنگنات با غلظت مشخص ممکن است ۲٪ قیمت همان حجم و همان قدرت از سریم (IV) باشد. یکی از اشکال‌های دیگر محلول‌های سریم (IV) تمایل آنها برای تشکیل رسوب نمک‌های سریم (IV) بازی در محلول‌هایی است که کمتر از ۱M اسید قوی دارند.

نقطه پایانی

خاصیت مفید محلول پتاسیم پرمنگنات رنگ ارغوانی تند آن است که برای عمل به عنوان شناساگر برای اکثر تیتراسیونها کافی است. حجمی به کمی 1 mL 0.01 M از محلول 0.01 M یک رنگ مشخص به 100 mL آب می دهد. در صورتی که محلول پرمنگنات خیلی رقیق باشد، کمپلکس دی فنیل آمین سولفونیک اسید یا 0.1 ، 10 - فنانتروлін - آهن (II) (جدول ۱۵-۲) نقطه پایانی تیزی را در اختیار می گذارد.

نقطه پایانی پرمنگنات پایدار نیست، زیرا یونهای پرمنگنات اضافی به کندی با غلظت زیاد یونهای منگنز (II) موجود در نقطه پایانی واکنش می دهند:



ثابت تعادل این واکنش حدود 10^{27} است که نشان می دهد غلظت تعادلی یون پرمنگنات حتی در محیطهای اسیدی قوی خیلی کوچک است. خوشبختانه سرعتی که در آن این تعادل برقرار می شود به حدی کند است که رنگ نقطه پایانی تنها به تدریج در مدت حدود ۳۰ ثانیه از بین می رود.

محلولهای سریم (IV) نارنجی مایل به زردند، ولی رنگ به اندازه کافی تند نیست تا به عنوان شناساگر در تیتراسیونها عمل کند. متداولترین شناساگر برای تیتراسیونهای با سریم (IV) کمپلکس آهن (II) با 0.1 ، 10 - فنانتروлін یا یکی از مشتقات استخلافی آن است (جدول ۱۵-۲).

تهیه و پایداری محلولهای استاندارد

محلولهای پتاسیم پرمنگنات، محلولهای آبی پرمنگنات به طور کامل پایدار نیستند، زیرا یون پرمنگنات میل دارد آب را اکسید کند:



گرچه ثابت تعادل برای این واکنش نشان می دهد که تعادل به طرف محصولات متمایل است، ولی سرعت تجزیه به حدی کند است که اگر محلول مناسبی تهیه شود نسبتاً پایدار است.

تجزیه با نور، گرما، اسیدها، بازها، منگنز (II) و منگنز دیوکسید کاتالیز می شود. در صورتی که آثار این کاتالیزورها به ویژه منگنز دیوکسید به حداقل برسد، محلولهای نسبتاً پایداری از یون پرمنگنات را می توان تهیه کرد. منگنز دیوکسید حتی در پتاسیم پرمنگنات جامد با بهترین درجه خلوص آلوده کننده است. علاوه بر این، این ترکیب، در نتیجه واکنش یون پرمنگنات با مواد آلی و گرد و غبار موجود در آب به کاررفته برای تهیه محلول، در محلولهای تازه تهیه شده تشکیل می شود. خارج کردن منگنز دیوکسید با صاف کردن پیش از استاندارد کردن، پایداری محلولهای پرمنگنات را افزایش می دهد. پیش از صاف کردن، اجازه می دهند تا محلول برای حدود ۲۴ ساعت باقی بماند یا برای مدت کوتاهی گرما می دهند تا اکسایش هرگونه آلی موجود در آب منظر و یون زدوده را سرعت بخشد. یک بوته صافی باید برای صاف کردن به کار گرفته شود، زیرا یون پرمنگنات با کاغذ واکنش می دهد تا منگنز دیوکسید بیشتری تشکیل دهد.

محلولهای پرمنگنات نسبتاً پایداری دارند، در صورتی که منگنز دیوکسید جدا شود و محلول در ظرف تیره ای نگهداری گردد.

محلولهای پرمنگنات استاندارد شده را باید در تاریکی نگه داشت. در صورتی که هرگونه جامدی در محلول با روی دیواره های بطری ذخیره مشاهده شود، صاف کردن و استاندارد کردن مجدد الزامی است. به هر حال، استاندارد کردن مجدد هر یک یا دو هفته به عنوان احتیاط پیشنهاد می شود.

محلولهای حاوی پرمنگنات استاندارد اضافی را نباید هیچگاه گرما داد، زیرا این محلولها با اکسید کردن آب تجزیه می شوند. این تجزیه را نمی توان با محلول شاهد جبران کرد. از طرف دیگر، می توان محلول کاهنده های اسیدی داغ را با پرمنگنات بدون خطا تیترو کرد، مشروط بر اینکه واکنشگر با چنان کمندی افزوده شود که مقدار اضافی زیادی در محلول حضور پیدا نکند.

مثال ۱۶-۲

توضیح دهید که چگونه می توان به 2×10^{-2} L محلول تقریباً $10^{-2} M$ از $KMnO_4$ ($fw = 158.04 g$) را تهیه کنید.

$$\text{وزن } KMnO_4 \text{ مورد نیاز} = 2 \times 10^{-2} L \times 10^{-2} \frac{\text{mol } KMnO_4}{L} \times \frac{158.04 g \text{ } KMnO_4}{\text{mol } KMnO_4} = 3.16 g$$

حدود $3.2 g$ از $KMnO_4$ را در یک لیتر آب حل کنید. بعد از انحلال کامل، آب بیفزایید تا حجم به حدود 2×10^{-2} L برسد. محلول را برای مدتی کوتاه بجوشانید و بگذارید سرد شود. از درون بونه صافی صاف کنید و در بطری تمیز و تیره ای نگه دارید.

محلولهای سریم (IV). متداولترین ترکیبات به کار گرفته شده برای تهیه محلولهای سریم (IV) در جدول ۱۶-۴ آمده است. سریم آمونیوم نیترات با خلوص استاندارد اولیه به طور تجاری در دسترس است و می توان آن را برای تهیه محلولهای استاندارد کاتیون توسط توزین مستقیم به کار برد. اکثر اوقات، سریم (IV) آمونیوم نیترات یا سریم (IV) هیدروکسید با خلوص واکنشگری ارزانتر به کار گرفته می شود تا محلولی به دست آید که متعاقباً استاندارد می شود. در هر صورت، واکنشگر در محلولی حل می شود که حداقل $1 M$ نسبت به سولفوریک اسید است تا از رسوب کردن نمکهای بازی جلوگیری شود.

جدول ۱۶-۴ ترکیبات سریم (IV) مفید تجزیه ای.

نام	فرمول	وزن فرمولی
سریم (IV) آمونیوم نیترات	$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	۵۴۸.۲
سریم (IV) آمونیوم سولفات	$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	۶۳۲.۶
سریم (IV) هیدروکسید	$Ce(OH)_4$	۲۰۸.۱
سریم (IV) هیدروژن سولفات	$Ce(HSO_4)_4$	۵۲۸.۴

محلولهای سولفوریک اسیدی سریم چهاروالانسی به طور قابل ملاحظه‌ای پایدارند و می‌توان آنها را برای ماهها نگه داشت یا در 100°C برای مدت‌های طولانی بدون تغییر در غلظت گرما داد.

استانداردهای اولیه

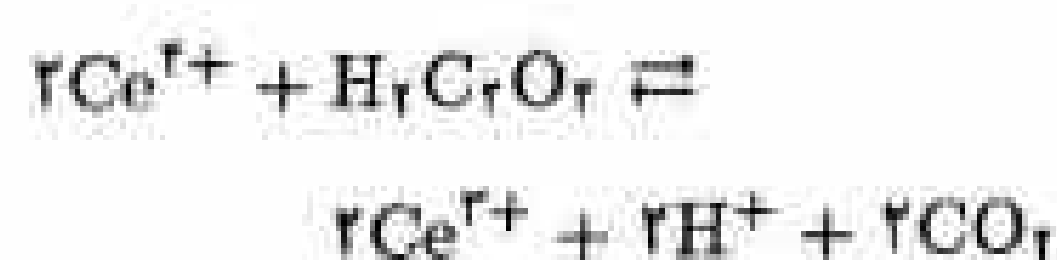
چند استاندارد اولیه عالی برای استاندارد کردن محلولهای پتاسیم پرمنگنات و سریم چهاروالانسی موجود است.

سدیم اکسلات. سدیم اکسلات به طور گسترده‌ای برای استاندارد کردن محلولهای پرمنگنات و سریم (IV) به کار برده می‌شود. یون اکسلات در محلولهای اسیدی به اسید تفکیک نشده تبدیل می‌شود. بنابراین، واکنش آن را با یون پرمنگنات می‌توان به صورت زیر نشان داد:



با سریم (IV) کربن دیوکسید محصول است.

واکنش بین Ce^{2+} و $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ به صورت زیر است:



واکنش میان یون پرمنگنات و اکسالیک اسید پیچیده است و حتی در دمای بالا به کندی پیش می‌رود، مگر اینکه منگنز (II) به عنوان کاتالیزگر حضور داشته باشد. بنابراین، هنگامی که چند میلی‌لیتر اولیه پرمنگنات استاندارد به محلول گرم اکسالیک اسید اضافه شود، چند ثانیه طول می‌کشد تا رنگ یون پرمنگنات ناپدید شود. با وجود این، همچنان که غلظت منگنز (II) زیاد می‌شود، در نتیجه خردکاتالیزگری واکنش با سرعت‌های بیشتر و بیشتری پیش می‌رود.

مشاهده شده است که، چنانچه محلولهای سدیم اکسلات در 60°C تا 90°C تیترو شوند، مصرف پرمنگنات به علت احتمالاً اکسایش کسری از اکسالیک اسید با هوا، 1% تا 4% کمتر از مقدار نظری است. این خطای کوچک را می‌توان با افزودن 90% تا 95% پرمنگنات مورد نیاز به محلول سردی از اکسلات حذف کرد. بعد از اینکه تمامی پرمنگنات افزوده شده مصرف گردید، که با ناپدید شدن رنگ نشان داده می‌شود، محلول تا حدود 60°C گرم می‌شود و تا ظهور رنگ صورتی که برای حدود 30 ثانیه پایدار بهمانند تیترو می‌گردد. عیب این روش در این است که به دانش غلظت تقریبی محلولهای پرمنگنات نیاز دارد، به نحوی که بتوان حجم اولیه مناسب آن را اضافه کرد. برای اکثر هدفها، تیتراسیون مستقیم محلول اکسالیک اسید داغ داده‌های به حد کافی کامل (معمولاً 2% تا 3% بالا) در اختیار می‌گذارد.

محلولهای KMnO_4 و Ce^{2+} می‌توانند با سه آهنی الکترونی و پتاسیم یدید نیز استاندارد شوند.

استاندارد کردن سریم چهاروالانسی در برابر سدیم اکسلات معمولاً در 50°C در محلول هیدروکلریک اسید حاوی ید مونوکلرید به عنوان کاتالیزگر انجام می‌شود.

مثال ۳-۱۶

در نظر است محلول در مثال ۲-۱۶ در برابر $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{fw} = 134.00 \text{ g}$) استاندارد شود. چنانچه بخواهیم بین ۳۰ و ۴۵ mL از واکنشگر را برای استاندارد کردن به کار ببریم، چه گستره‌ای از وزن استاندارد اولیه را باید برداریم؟
برای تیتراسیون ۳۰ mL:

$$\begin{aligned}\text{مقدار KMnO}_4 &= 30 \text{ mL KMnO}_4 \times 0.010 \frac{\text{mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4} \\ &= 0.30 \text{ mmol KMnO}_4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{وزن Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= 0.30 \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mmol KMnO}_4} \\ &\times 0.134 \frac{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.101 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\end{aligned}$$

به همین نحو، برای تیتراسیون ۴۵ mL خواهیم داشت:

$$\text{وزن Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 45 \times 0.010 \times \frac{5}{2} \times 0.134 = 0.151 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

بنابراین نمونه باید بین ۰.۱۰ و ۰.۱۵ g وزن داشته باشد.

مثال ۴-۱۶

دقیقاً ۳۳.۳۱ mL از محلول در مثال ۲-۱۶ برای تیترا کردن ۰.۱۲۷۸ g از نمونه $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ استاندارد اولیه مورد نیاز است. مولاریته واکنشگر KMnO_4 چیست؟

$$\begin{aligned}\text{وزن Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= 0.1278 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ &= 0.95372 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c_{\text{KMnO}_4} &= 0.95372 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ &\times \frac{1}{33.31 \text{ mL KMnO}_4} = 0.1145 \text{ M KMnO}_4\end{aligned}$$

کاربرد محلولهای پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV)

برخی از کاربردهای محلولهای پرمنگنات و سریم (IV) برای تعیین حجمی گونه‌های معدنی در جدول ۵-۱۶ آمده است. هر دو واکنشگر برای تعیین ترکیبات آلی دارای گروههای عاملی اکسایش پذیر نیز به کار گرفته شده‌اند.

جدول ۵-۱۶ برخی کاربردهای یتاسیم پرمنگنات و سریم (IV) در محلول اسیدی.

ماده مورد تجزیه	نیم واکنش	شرایط خاص
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	پیش کاهش با Zn
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	
Fe	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$	پیش کاهش با SnCl_2 یا با کاهنده جونز یا والدن
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	
V	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + e^-$	پیش کاهش با معلقه Bi یا SO_2
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	پیش کاهش با کاهنده جونز
W	$\text{W}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	پیش کاهش با Zn یا Cd
U	$\text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	پیش کاهش با کاهنده جونز
Ti	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$	پیش کاهش با کاهنده جونز
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	اکسالات فلزات کم محلول صاف، شسته و در اسید حل می شود؛ اکسالیک اسید آزاد شده تیتراسیون می گردد.
HNO_3	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^-$	زمان واکنش ۱۵ دقیقه؛ اضافی KMnO_4 تیتراسیون معکوس می شود
K	$\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NO}_2^- + 12\text{H}^+ + 2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + 11e^-$	به صورت $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ رسوب داده می شود؛ صاف و در KMnO_4 حل می گردد؛ اضافی KMnO_4 تیتراسیون معکوس می شود
Na	$\text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	به صورت $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{OAc})_4$ رسوب داده می شود؛ صاف، شسته و حل می گردد؛ U به صورت بالا تعیین می شود

مثال ۵-۱۶

محلولهای آبی حاوی تقریباً ۳٪ $\text{H}_2\text{O}_2(\text{w/w})$ در داروخانهها به عنوان گندزدا به فروش می رسند. روشی برای تعیین میزان پروکسید یکی از این مواد ساخته شده با استفاده از محلول استاندارد تشریح شده در مثال ۴-۱۶ و بین ۳۵ و ۴۵ mL از واکنشگر در هر تیتراسیون پیشنهاد کنید. واکنش چنین است:



تعداد میلی مولهای KMnO_4 در ۳۵ تا ۴۵ mL از واکنشگر بین مقادیر زیر قرار دارد:

$$\begin{aligned} \text{مقدار } \text{KMnO}_4 &= 35 \text{ mL} \times 0.1145 \frac{\text{mmol } \text{KMnO}_4}{\text{mL } \text{KMnO}_4} \\ &= 4.01 \text{ mmol } \text{KMnO}_4 \end{aligned}$$

و

$$\text{KMnO}_4 \text{ مقدار} = 45 \times 0.1145 = 5.15 \text{ mmol KMnO}_4$$

تعداد میلی مولهای H_2O_2 مصرف شده توسط این مقادیر از KMnO_4 چنین است:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_2 \text{ مقدار} &= 5.1 \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mmol KMnO}_4} \\ &= 12.75 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

و

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ مقدار} = 5.15 \times \frac{5}{2} = 12.875 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$$

بنابراین باید نمونه‌هایی را برداریم که از ۱۲ تا ۱۳ mmol H_2O_2 را مصرف کنند.

$$\begin{aligned} \text{وزن نمونه} &= 12.8 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \times 0.3401 \frac{\text{g H}_2\text{O}_2}{\text{mmol H}_2\text{O}_2} \times \frac{100 \text{ g نمونه}}{1 \text{ g H}_2\text{O}_2} \\ &= 4.35 \text{ g نمونه} \end{aligned}$$

$$\text{وزن نمونه} = 13 \times 0.3401 \times \frac{100}{3} = 14.8 \text{ g نمونه}$$

به این ترتیب، وزن نمونه‌ها باید بین ۱۴ و ۱۵ g باشد. نمونه‌ها باید احتمالاً با آب به ۷۵ تا ۱۰۰ mL رسانده شوند و قبل از تیتراسیون با H_2SO_4 رقیق اسیدی گردند.

۱۶-ج-۲ پتاسیم دی‌کرومات

یون دی‌کرومات در کاربردهای تجزیه‌ای خود به یون کروم (III) سبز کاهش می‌دهد:



تیتراسیونهای دی‌کرومات معمولاً در محلولهایی انجام می‌شوند که نسبت به هیدروکلریک اسید یا سولفوریک اسید ۱M هستند. در این محیطها، پتانسیل فرمال نیم‌واکنش ۱.۰ تا ۱.۷V است.

محلولهای پتاسیم دی‌کرومات به‌طور نامحدودی پایدارند و می‌توانند بدون تجزیه شدن جوشانده شوند و با هیدروکلریک اسید واکنش نمی‌دهند. علاوه بر این، واکنشگر استاندارد اولیه با قیمت مناسب به‌طور تجاری در دسترس است. معایب پتاسیم دی‌کرومات در مقایسه با سربم (IV) و یون پرمنگنات، پتانسیل الکتروکتری کمتر آن و کندگی واکنش آن با برخی عوامل کاهشنده است.

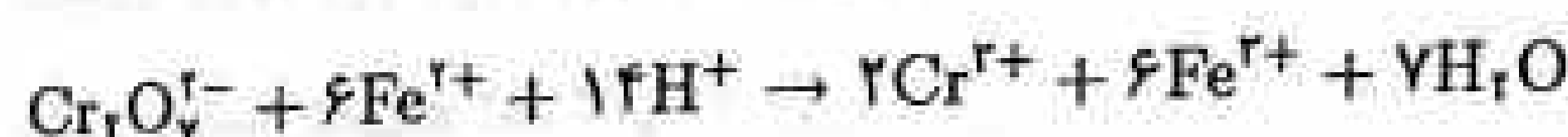
تهیه، خواص و کاربرد محلولهای دی کرومات

پتاسیم دی کرومات با خلوص واکنشگری برای بیشتر هدفها به حد کافی خالص است تا تهیه مستقیم محلولهای استاندارد را ممکن سازد؛ جامد به سادگی در ۱۵°C تا ۲۰۰°C پیش از توزین خشک می شود.

رنگ نارنجی محلول دی کرومات برای آشکارسازی نقطه پایانی به حد کافی تند نیست. با وجود این، دی فنیل آمین سولفونیک اسید (جدول ۱۵-۲) یک شناساگر عالی برای تیتراسیونهای با این واکنشگر است. شکل اکسیده شناساگر بنفش قرمز و شکل کاهش یافته آن اساساً بی رنگ است؛ بنابراین، تغییر رنگ در تیتراسیون مستقیم از سبز کروم (III) به بنفش است.

کاربرد محلولهای پتاسیم دی کرومات

کاربرد عمده دی کرومات برای تیتراسیون حجمی آهن (II) مبتنی بر واکنش زیر است:



این تیتراسیون اغلب در حضور غلظتهای متوسطی از هیدروکلریک اسید انجام می شود. واکنش دی کرومات با آهن (II) به طور گسترده ای برای تعیین غیرمستقیم تعدادی عامل اکسند به کار می رود. در این کاربردها، مقدار اضافی از محلول آهن (II) به محلول اسیدی آنالیت افزوده می شود. سپس اضافی آهن (II) با محلول استاندارد پتاسیم دی کرومات (بخش ۱۶-ب) تیتراسیون معکوس می شود. استاندارد کردن محلول آهن (II) توسط تیتراسیون با دی کرومات نیز همزمان انجام می شود، زیرا محلولهای آهن (II) توسط هوا اکسید می گردند. این روش در تعیین یونهای نیتрат، کلرات، پرمنگنات و دی کرومات و همچنین پروکسیدهای آلی و چند عامل اکسند دیگر به کار برده شده است.

مثال ۱۶-۶

۵.۰۰ mL از نمونه مشروب الکلی در یک بالن حجم سنجی تا ۱۰۰.۰ mL رقیق شد. اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) در ۲۵.۰۰ mL از محلول رقیق شده به درون ۵.۰۰ mL از محلول $۰.۰۲۰۰\text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ تقطیر شد که در آن اکسایش به استیک اسید با گرمادادن انجام شد:



بعد از سرد کردن، ۲.۰۰ mL از ۰.۱۲۵ M Fe^{2+} به درون بالن با پی پت اضافه شد. سپس اضافی Fe^{2+} با ۷.۴۶ mL از $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ استاندارد تا نقطه پایانی دی فنیل آمین سولفونیک اسید تیترا شد. درصد حجمی/وزنی $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{fw} = ۴۶.۰۷\text{ g}$) را در مشروب الکلی محاسبه کنید.

$$\text{حجم کل K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = ۵.۰۰\text{ mL} + ۷.۴۶\text{ mL} = ۱۲.۴۶\text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{مقدار کل } K_2Cr_2O_7 &= 57.46 \text{ mL } K_2Cr_2O_7 \times 0.2000 \frac{\text{mmol } K_2Cr_2O_7}{\text{mL } K_2Cr_2O_7} \\ &= 11.492 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{مقدار } Fe^{2+} &= 20.00 \text{ mL } Fe^{2+} \times 0.1252 \frac{\text{mmol } Fe^{2+}}{\text{mL } Fe^{2+}} \\ &= 2.504 \text{ mmol } Fe^{2+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{مقدار } K_2Cr_2O_7 \text{ مصرف شده توسط } Fe^{2+} &= 2.504 \text{ mmol } Fe^{2+} \times \frac{1 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7}{6 \text{ mmol } Fe^{2+}} \\ &= 0.4173 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{مقدار } K_2Cr_2O_7 \text{ مصرف شده توسط } C_2H_5OH &= (11.492 - 0.4173) \text{ mmol } K_2Cr_2O_7 \\ &= 11.0747 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{وزن } C_2H_5OH &= 11.0747 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7 \times \frac{2 \text{ mmol } C_2H_5OH}{1 \text{ mmol } K_2Cr_2O_7} \\ &\quad \times 0.4607 \frac{\text{g } C_2H_5OH}{\text{mmol } C_2H_5OH} \\ &= 1.025 \text{ g } C_2H_5OH \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%C_2H_5OH(w/v) &= \frac{1.025 \text{ g } C_2H_5OH}{50.00 \text{ mL نمونه} \times 25.00 \text{ mL} / 1000 \text{ mL}} \times 100\% \\ &= 4.10\% = 4.1\% C_2H_5OH (w/v) \end{aligned}$$

۱۶-ج-۳ بد

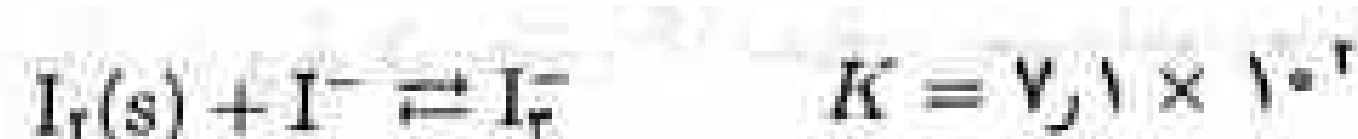
محلولهای ید که برای تعیین کاهنده‌های قوی به کار می‌روند عوامل اکسنده ضعیف‌اند. بهترین توصیف نیم‌واکنش ید در این کاربردها چنین است:



کاربرد محلولهای استاندارد ید به علت پتانسیل الکتروکترود پایینتر در مقایسه با اکسندهای دیگری که شرح دادیم محدودتر است. باوجوداین، گهگاه، این پتانسیل پایین مزیتی است، زیرا درجه‌ای از گزینش‌پذیری را به وجود می‌آورد که تعیین عوامل کاهنده قوی را در حضور عوامل کاهنده ضعیف ممکن می‌سازد. مزیت عمده ید در دسترس بودن یک شناساگر حساس و برگشت‌پذیر برای تیتراسیونهاست. متأسفانه، محلولهای ید ناپایدارند و باید به طور منظم دوباره استاندارد شوند.

تهیه و خواص محلولهای ید

انحلالپذیری ید در آب کم است (0.001 M به $\approx$). برای تهیه یک محلول با غلظت مفید تجزیه‌ای از این عنصر، معمولاً ید را در پتاسیم یدید نسبتاً غلیظ حل می‌کنند. ید در این محیط بر اثر واکنش زیر نسبتاً حل می‌شود:



محلولهای تهیه‌شده توسط حل کردن ید در محلول غلیظی از پتاسیم یدید را بهتر است محلول تری‌یدید بنامند. با وجود این، در عمل، محلولهای ید نامیده می‌شوند. زیرا این نامگذاری رفتار استوکیومتری واکنش $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ را توجیه می‌کند.

ید تنها به‌کندی، به‌ویژه هنگامی که غلظت یدید کم است، در محلولهای پتاسیم یدید حل می‌شود. برای اطمینان از انحلال کامل، جامد را همیشه در حجم کمی از پتاسیم یدید غلیظ حل می‌کنند و دقت می‌کنند که از رقیق‌شدن محلول غلیظ تا محوشدن آخرین آثار ید جامد جلوگیری به‌عمل آید. در غیراین‌صورت، غلظت ید در محلول رقیق با گذشت زمان به‌تدریج زیاد می‌شود. این مشکل را می‌توان با صاف‌کردن محلول از درون بوتله شیشه صافی متخلخل قبل از استاندارد کردن برطرف کرد.

محلولهای ید به چندین دلیل ناپایدارند؛ یک دلیل فزاینده جسم حل‌شده است. اتلاف ید از ظرف باز، حتی در حضور مقدار اضافی از یون یدید، در زمان نسبتاً کوتاهی انجام می‌شود. علاوه‌براین، ید به‌کندی به مواد آلی حمله می‌کند. در نتیجه، هیچ‌گاه از در پوشهای چوب‌پنبه یا لاستیکی برای بستن ظرفهای شامل واکنشگر استفاده نمی‌شود و بنابراین باید احتیاطهای لازم به‌عمل آید تا از تماس محلولهای استاندارد با گرد و غبار و دوده‌های آلی جلوگیری شود.

اکسایش یدید در هوا نیز باعث تغییر در مولاریته محلول ید می‌شود:



برعکس سایر آثار، این واکنش باعث می‌شود که مولاریته ید افزایش یابد. اسیدها، گرما و نور اکسایش در هوا را سرعت می‌بخشند.

استاندارد کردن محلولهای ید

محلولهای ید را می‌توان در برابر سدیم تیوسولفات بی‌آب، باریم تیوسولفات تک‌آبه یا پتاسیم آنتیموان(III) تارترات استاندارد کرد.

سدیم تیوسولفات پنج‌آبه را می‌توان با بازروانی در متانول برای مدتی کوتاه به‌صورت بی‌آب در آورد [۶]. محصول به‌سهولت در آب حل می‌شود و تنها به‌کندی رطوبت را از اتمسفر جذب می‌کند و بنابراین یک استاندارد اولیه عالی برای محلولهای تری‌یدید است. سدیم تیوسولفات بی‌آب به‌طور تجاری در دسترس است.

باریم تیوسولفات تک‌آبه نیز استاندارد اولیه مناسبی برای محلولهای ید است [۷]. گرچه نمک به میزان تنها حدود 0.001 M حل می‌شود، ولی جامد با چنان سرعتی با محلولهای ید واکنش می‌دهد که تیتراسیون مستقیم کاملاً عملی است. واکنش چنین است:



آرسنیک(III) اکسید، که برای سالهای متمادی به عنوان استاندارد اولیه برای محلولهای ید به‌کار برده می‌شد، سرطاناتا تشخیص داده شده است؛ در حال حاضر کاربرد آن محدود است.

گزارش شده است که $\text{BaSrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با خلوص ۹۹٫۸۵٪ به سهولت تهیه می‌شود و دردمای اتاق پایدار است. باریم تیوسولفات تک‌آبه بالای 50°C شروع به از دست دادن آب می‌کند؛ با وجود این نمک بی‌آب به علت انحلالپذیری کم خود برای استاندارد کردن نامناسب است. بنابراین، نمک تک‌آبه را باید بدون خشک کردن به کار برد. واکنش میان تیوسولفات و ید در بخش ۱۶ به ۲ بررسی شده است.

کاربرد محلولهای استاندارد ید
تیتراسیونهای ید معمولاً در محیطهای خنثی یا اسیدی انجام می‌شوند. از محلولهای باری استفاده نمی‌شود، زیرا یون هیپویدیت طبق معادله زیر تشکیل می‌شود:



هیپویدیت ممکن است متعاقباً به یدید و یدات تبدیل شود:



وقوع این واکنشها می‌تواند توسط مزاحم شدن استوکیومتری واکنش میان عامل استاندارد کننده و آنالیت خطاهای جدی بوجود آورد. بنابراین، pH محلولهای مورد تیتراسیون باید استاندارد شده نباید بیشتر از ۹ باشد. گهگاه، pH بزرگتر از $7 \pm$ زیان آور است. روشهایی که ید را به عنوان عامل اکسنده به کار می‌گیرند در جدول ۱۶-۶ آمده است. دستور کار برای تهیه، استاندارد کردن و کاربرد محلولهای ید استاندارد در بخش ۳۴ داده شده است.

جدول ۱۶-۶ برخی کاربردهای محلولهای ید.

جسم مورد تجزیه	نیم واکنش
As	$\text{H}_2\text{AsO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sb	$\text{H}_2\text{SbO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SbO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
SO_2	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
SrO_2^{2-}	$2\text{SrO}_2^{2-} \rightleftharpoons \text{Sr}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{e}^-$
N_2H_2	$\text{N}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
آسکوربیک اسید	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

* برای ساختار آسکوربیک اسید بخش ۳۴ ج-۴ را ببینید.

۱۶-۱ برخی اکسندهای خاص

در این بخش سه عامل اکسنده را شرح می‌دهیم که عمدتاً برای تعیین برخی از گروههای خاص ترکیبات به‌کار می‌روند. پتاسیم برمات برای تعیین ترکیبات آلی به‌کار می‌رود که محتوی گروههای اولفینی و برخی از انواع گروههای عاملی آروماتیک‌اند؛ پریدیک اسید به‌طور گزینشی با ترکیبات آلی که گروههای هیدروکسیل، کربنیل یا آمین مجاور آنها کربن دارند واکنش می‌دهد؛ و واکنشگر کارل فیشر به‌طور گسترده‌ای برای تعیین آب در تعدادی از نمونه‌های آلی و معدنی به‌کار گرفته می‌شود.

۱۶-۲ پتاسیم برمات به عنوان منبع برم

پتاسیم برمات استاندارد اولیه به‌طور تجاری موجود است و می‌تواند برای تهیه مستقیم محلولهای استاندارد به‌کار گرفته شود که به‌طور نامحدود پایدارند. تعداد تیتراسیونهای مستقیم با پتاسیم برمات نسبتاً کم است. در عوض، واکنشگر منبع متداول و راحتی برای برم است [۸]. در این کاربرد، مقدار اضافی نامعلومی از پتاسیم برمید به محلول اسیدی آنالیت افزوده می‌شود. بر اثر وارد کردن حجم معینی از پتاسیم برمات استاندارد، مقدار استوکیومتری از برم تولید می‌شود.



این تولید غیرمستقیم، مشکل مربوط به استفاده از محلولهای استاندارد برم را که فاقد پایداری‌اند حل می‌کند.

کاربرد عمده پتاسیم برمات استاندارد برای تعیین ترکیبات آلی است که با برم واکنش می‌دهند. تعداد کمی از این واکنشها به اندازه کافی سریع‌اند تا تیتراسیون مستقیم را عملی سازند. در عوض، مقدار اضافی معلومی از برمات استاندارد به محلول حاوی نمونه و مقداری اضافی از پتاسیم برمید افزوده می‌شود. بعد از اسیدی کردن، اجازه می‌دهند مخلوط در یک ظرف شیشه‌ای درپوش‌دار بایستند تا اینکه واکنش برم/آنالیت کامل شود. برای اندازه‌گیری برم اضافی، مقداری اضافی از پتاسیم یدید افزوده می‌شود و واکنش زیر را انجام می‌گیرد:



سپس ید آزادشده با محلول استاندارد سدیم تیوسولفات تیترومی‌شود (معادله ۱۶-۱). برم توسط واکنشهای استخلاfi یا اضافی وارد مولکول آلی می‌شود.

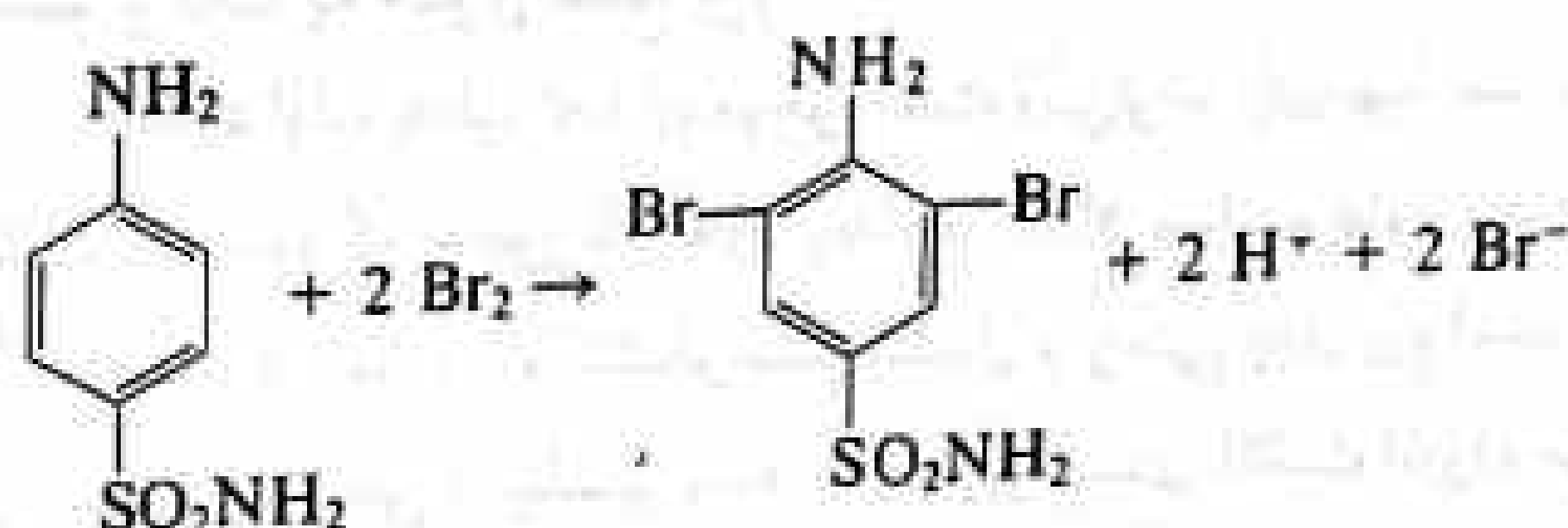
واکنش استخلاfi

استخلاfi هالوژن شامل جانشینی هیدروژن توسط هالوژن در حلقه آروماتیک است. روشهای استخلاfi به‌طور موفقیت‌آمیزی در تعیین ترکیبات آلی حاوی گروههای هدایت‌کننده قوی به ارتوپارا به‌ویژه آمینها و فنولها به‌کار گرفته شده‌اند.

مثال ۱۶-۷

نمونه ۲۸۹۱ گرمی از گرد یک آنتی‌بیوتیک در HCl حل گردید و محلول تا ۱۰۰ mL رقیق

شد. 20.00 mL از آن به بالنی انتقال یافت و سپس 250.00 mL از 0.01767 M KBrO_3 اضافه شد. مقداری اضافی از KBr افزوده گردید تا Br_2 تشکیل شود و در بالن بسته شد. بعد از 10 دقیقه که در آن Br_2 سولفانیل آمید را برم دار کرد، مقداری اضافی از KI اضافه گردید. سپس يد آزاد شده با 12.92 mL از سدیم تیوسولفات 0.01215 M تیترا شد. واکنشها به صورت زیر است:



درصد $(\text{fw} = 172.21 \text{ g}) \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ در گرد را محاسبه کنید.

ابتدا مقدار Br_2 را محاسبه می کنیم:

$$\begin{aligned} \text{مقدار } \text{Br}_2 &= 250.00 \text{ mL } \text{KBrO}_3 \times 0.01767 \frac{\text{mmol } \text{KBrO}_3}{\text{mL } \text{KBrO}_3} \\ &\times \frac{3 \text{ mmol } \text{Br}_2}{\text{mmol } \text{KBrO}_3} \\ &= 132525 \text{ mmol } \text{Br}_2 \end{aligned}$$

سپس محاسبه می کنیم که چه مقدار Br_2 اضافه بر مقدار مورد نیاز برای برم دار کردن آنالیت بوده است:

$$\begin{aligned} \text{مقدار اضافی } \text{Br}_2 &= \text{مقدار } \text{I}_2 \\ &= 12.92 \text{ mL } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0.01215 \frac{\text{mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mL } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \\ &\times \frac{1 \text{ mmol } \text{I}_2}{2 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \\ &= 78489 \text{ mmol } \text{Br}_2 \end{aligned}$$

مقدار Br_2 مصرف شده توسط نمونه چنین است:

$$\text{Br}_2 \text{ مقدار} = 1.32525 - 0.78489 = 0.54036 \text{ mmol Br}_2$$

$$\text{آنالیت} = 0.54036 \text{ mmol Br}_2 \times \frac{1 \text{ mmol آنالیت}}{2 \text{ mmol Br}_2}$$

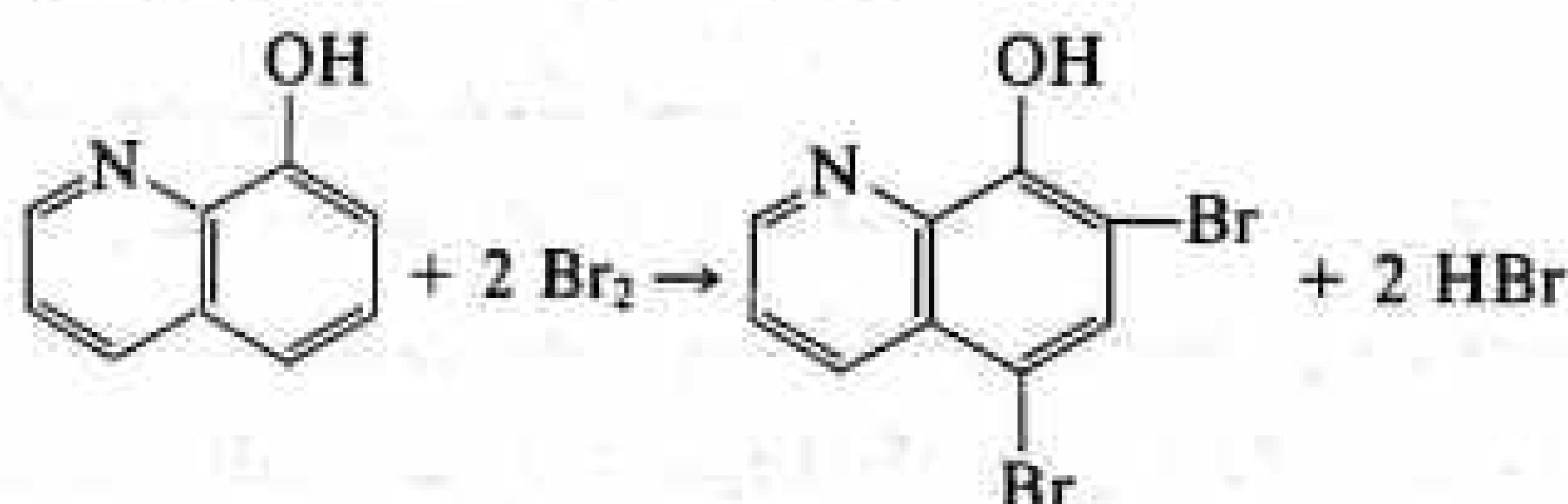
$$\times 0.17221 \frac{\text{g آنالیت}}{\text{mmol آنالیت}}$$

$$= 0.046528 \text{ g آنالیت}$$

$$\% \text{ آنالیت} = \frac{0.046528 \text{ g آنالیت}}{0.2891 \text{ g نمونه} \times 20.00 \text{ mL} / 10.00 \text{ mL}} \times 100\%$$

$$= 80.47\% \text{ سولفانیل آمید}$$

مثال مهمی از کاربرد واکنش استخلاقی برم، تعیین ۸-هیدروکسی کینولین است:



برعکس اکثر واکنشهای استخلاقی برم، این واکنش با سرعت کافی در محلول هیدروکلریک اسید انجام می شود، به نحوی که تیتراسیون مستقیم را عملی می سازد. تیتراسیون ۸-هیدروکسی کینولین با برم به ویژه مهم است، زیرا جسم اولی یک واکنشگر رسوب دهنده عالی برای کاتیونهاست (بخش ۳-۵). مثلاً آلومینیم را می توان طبق توالی زیر تعیین کرد:

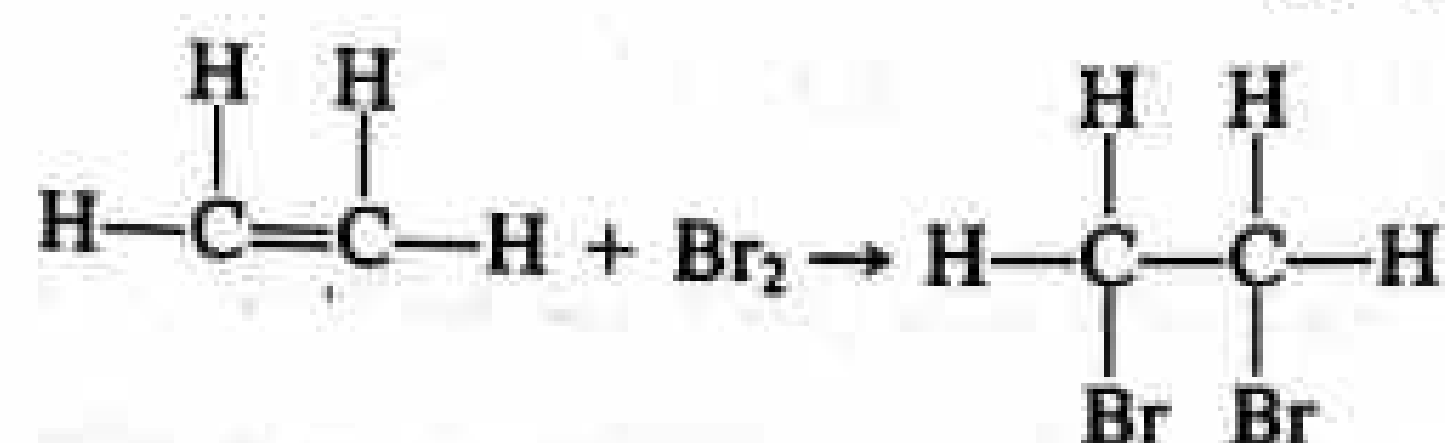


روابط استوکیومتری در این حالت به صورت زیر است:



واکنشهای افزایشی

واکنش افزایشی شامل بازکردن پیوند دوگانه اولفینی است. مثلاً ۱ mol اتیلن با ۱ mol برم در واکنش زیر واکنش می دهد:



در نوشتارها مراجع متعددی در مورد کاربرد برم برای تخمین سیرناشدگی اولفینی در چربیها، روغنها و محصولات نفتی گزارش شده است.

یک دستور کار برای تعیین فنول در فاضلاب با واکنش استخلاfi برم در بخش ۲۴-۳ یافت می شود و یک روش اکسایش مستقیم برای تعیین آسکوربیک اسید در قرصهای ویتامین C در بخش ۲۴-۴ داده شده است.

۲-۱۶ پریدیک اسید

محلولهای آبی ید در حالت اکسایش +۷ به شدت پیچیده اند. در حضور اسید قوی، پاراپریدیک اسید، H_5IO_6 و باز مزدوج آن اکثریت دارند، گرچه بدون شک متاثریدانهای HIO_4 و IO_4^- نیز حضور دارند. کاهش پریدیک اسید به یون یدات به بهترین وجه با نیم واکنش زیر توصیف می شود:



تهیه و خواص محلولهای پریدیک اسید

چند پریدات برای تهیه محلولهای استاندارد در دسترس است. در بین اینها از خود پاراپریدیک اسید که یک جسم جامد بلورین، نمگیر و به سهولت حل پذیر است می توان نام برد. ترکیب مفیدتر سدیم متا پریدات، $NaIO_4$ ، است که تا حدود 0.06 M در 25°C در آب حل می شود. سدیم پاراپریدات، Na_5IO_6 ، به اندازه کافی برای تهیه محلولهای استاندارد حل نمی شود؛ هر چند این جسم به سهولت با تبلور مجدد از نیتریک اسید غلیظ و داغ به متا پریدات انحلالپذیرتر تبدیل می شود. بتاسیم متا پریدات را می توان به عنوان استاندارد اولیه برای تهیه محلولهای پریدات به کار برد. گرچه انحلالپذیری آن تنها حدود 5 g/L در دمای اتاق است، ولی به آسانی در دماهای بالاتر حل می شود و متعاقباً می تواند با افزایش باز به شکل انحلالپذیرتر تبدیل شود. محلولهای پریدات بسته به تهیه و نگهداری آنها از نظر پایداری کاملاً متفاوت اند. محلول تهیه شده با حل کردن سدیم متا پریدات در آب با سرعتی حدود چند درصد در هفته تجزیه می شود. در مقابل، محلولی از بتاسیم متا پریدات، در قلیای اضافی، بیش از 3% تا 4% در 100 روز تغییر نمی کند. به نظر می رسد که پایداری محلولهای پریدات آنهایی هستند که مقداری اضافی سولفوریک اسید دارند؛ مولاریته این گونه محلولها کمتر از 1% در چهار ماه کاهش می یابد.

استاندارد کردن محلولهای پریدات

محلولهای پریدات به بهترین وجه توسط بافری کردن حجمهایی از واکنشگر با بوراکس یا سدیم هیدروژن کربنات جامد برای اطمینان از قلیایی بودن جزئی آنها استاندارد می شوند. سپس بتاسیم یدید اضافی وارد می شود که به تشکیل 1 mol ید برای هر مول پریدات منجر می گردد:



مادام که محلول کمی قلیایی نگه داشته شود، کاهش بیشتر یدات صورت نمی گیرد و ید آزاد شده را می توان با محلول استاندارد سدیم تیوسولفات یا سدیم آرسنیت مستقیماً تیترا کرد.

کاربرد پریدیک اسید

دلیل کاربرد گسترده پریدیک اسید این است که این جسم تا حد زیادی به طور گزینشی با اجسام آلی حاوی برخی ترکیبات گروههای عاملی واکنش می دهد [۹]. معمولاً این اکسایشها در دمای اتاق در حضور مقداری اضافی از پریدات انجام می شوند؛ اکثر واکنشها در ۵- تا ۱۰ ساعت کامل می شوند. بعد از اکسایش، پریدات اضافی توسط روش تشریح شده برای استاندارد کردن تعیین می شود. یا اینکه، محصول واکنش مانند آمونیاک، فرمالدهید یا کربوکسیلیک اسید را می توان تعیین کرد. در این کاربرد، دانستن مقدار دقیق پریدات مصرف نشده الزامی نیست. اکسایشهای با پریدات معمولاً در محلولهای آبی انجام می شوند، گرچه حلالهایی مانند اتانول، متانول یا دیوکسان را می توان برای افزایش انحلالپذیری نمونه اضافه کرد.

ترکیباتی که مورد حمله پریدات قرار می گیرند

در دمای اتاق، ترکیبات آلی حاوی گروههای آلدهیدی، کتونی یا الکلی روی اتمهای کربن مجاور به سهولت با پریدیک اسید اکسید می شوند. α-هیدروکسی آمینهای نوع اول و دوم نیز به سهولت مورد حمله قرار می گیرند؛ α-دی آمینها چنین نیستند. با چند استثنا، سایر ترکیبات آلی با سرعت قابل ملاحظه ای واکنش نمی دهند. بنابراین، ترکیبات حاوی آلدهیدها، کتونها، الکنها یا گروههای آمینی مجزا تحت تأثیر پریدیک اسید قرار نمی گیرند؛ ترکیبات با یک گروه کربوکسیلیک مجزا از گروههای فعال یا مجاور هریک از آنها نیز واکنش نمی دهند. گزینش پذیری بسیار عالی پریدیک اسید در دماهای بالاتر کاهش می یابد.

اکسایشهای پریدات ترکیبات آلی تابع یک مجموعه قواعد منظم و قابل پیش بینی زیرند:

۱. حمله گروههای عاملی مجاور همیشه به گسسته شدن پیوند کربن به کربن بین گروهها

منجر می شود.

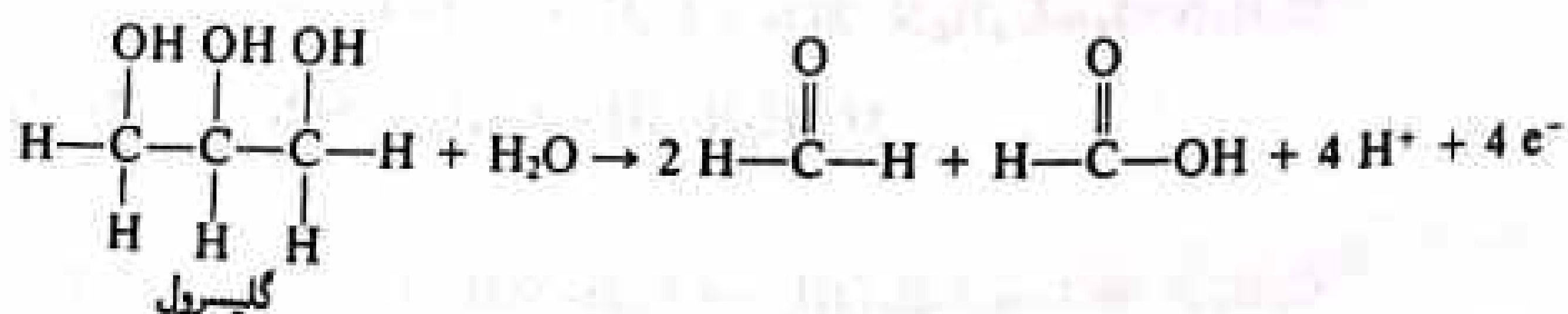
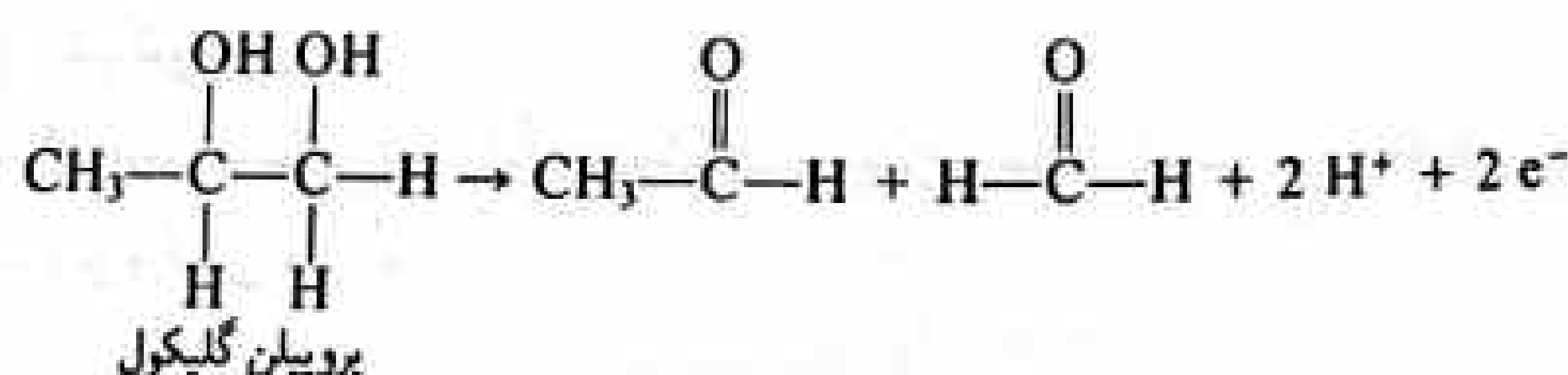
۲. اتم کربن پیوندشده به یک گروه هیدروکسیل، به یک آلدهید یا کتون اکسید می شود.

۳. گروه کربنیل به گروه کربوکسیلیک اسید تبدیل می شود.

۴. اتم کربن پیوندشده به گروه آمین، آمونیاک (یا یک آمین استخلافی) از دست می دهد

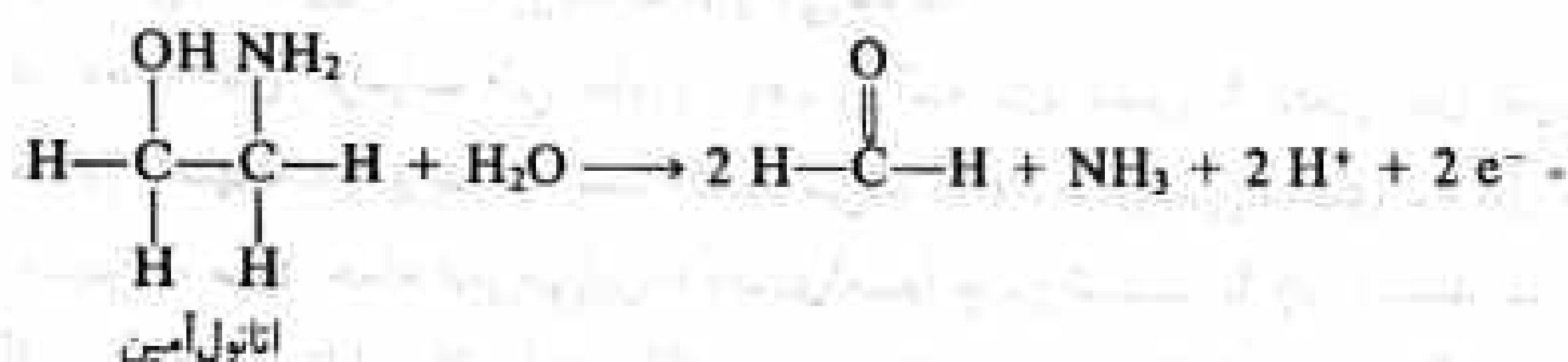
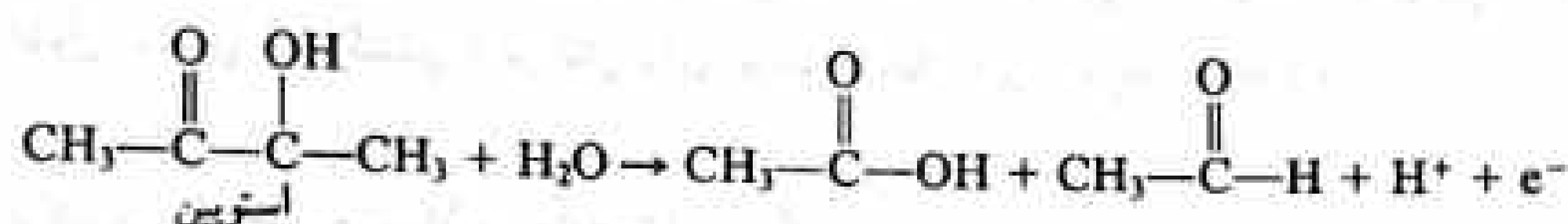
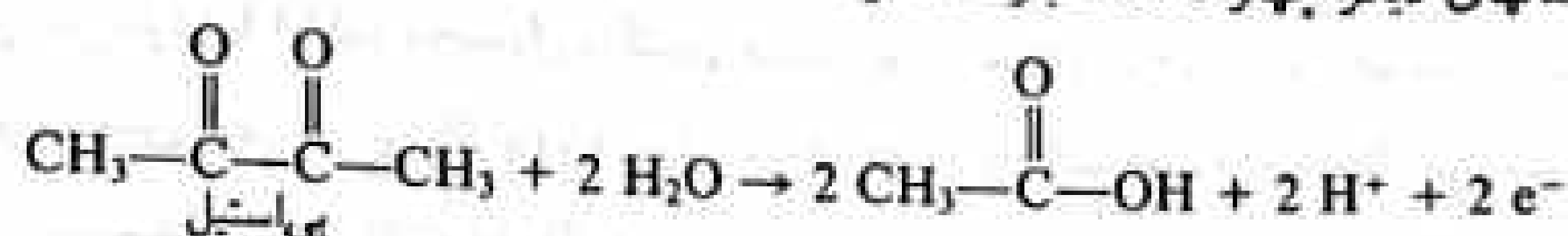
و خود به آلدهید تبدیل می شود.

نیم واکنشهای زیر این قواعد را به نمایش می گذارند:



برای پیش‌بینی محصولات واکنش اکسایش گلیسرول، می‌توان اولین مرحله را به عنوان تولید ۱ mol فرمالدهید و ۱ mol α -هیدروکسی‌آلدهید (گلیکولیک آلدهید) در نظر گرفت. سپس ترکیب آخری مجدداً اکسید می‌شود و طبق قاعده دوم یک مول دیگر فرمالدهید به علاوه ۱ mol فرمیک اسید تولید می‌کند.

مثالهای دیگر چهار قاعده عبارت‌اند از:



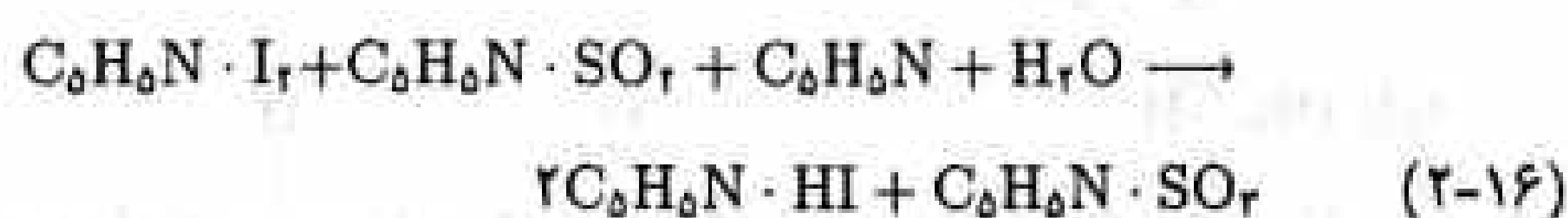
تعیین α -هیدروکسی‌آمینها، به‌طوری‌که قبلاً گفته شد، اکسایش ترکیبات حاوی گروههای هیدروکسیل و آمینو روی اتمهای کربن مجاور با پریدات به تشکیل آلدهید و آزاد شدن آمونیاک منجر می‌شود (قاعده ۴). آمونیاک به‌سهولت از مخلوط اکسایش توسط تقطیر خارج و با تیتراسیون خنثی‌سازی تعیین می‌شود. این دستور کار به‌ویژه در تجزیه مخلوطهای آمینو اسیدهای مختلفی که در پروتئینها حضور دارند مفید است. از آنجا که تنها سرین، ترونین، β -هیدروکسی‌گلوتامیک اسید و هیدروکسی‌لیسین ساختار لازم را برای آزاد کردن آمونیاک دارند، روش برای این گونه‌ها گزینشی است.

۱۶-۳ واکنشگر کارل فیشر برای تعیین آب

تعدادی روشهای شیمیایی برای تعیین آب در جامدات و حلالهای آلی ابداع شده است (بخش ۳۰ ج). بدون شک، مهمترین این روشها از واکنشگر کارل فیشر استفاده می‌کند که برای آب نسبتاً ویژه است [۱۰].

واکنش و استوکیومتری

واکنشگر کارل فیشر متشکل از ید، گوگرد دیوکسید، پیریدین و متانول است. این مخلوط با آب طبق معادله زیر واکنش می‌دهد:



توجه کنید تنها مرحله اول که شامل اکسایش گوگرد دیوکسید توسط ید برای تولید گوگرد تریوکسید و هیدروژن پدید است آب مصرف می‌کند. در حضور مقدار اضافی زیادی از پیریدین، C_5H_5N ، تمامی واکنش‌دهنده‌ها به صورت کمپلکس حضور دارند که در معادله نشان داده شده است. مرحله دوم که در حضور اضافی متانول انجام می‌شود در موفقیت تیتراسیون اهمیت زیادی دارد، زیرا کمپلکس پیریدین/گوگرد تریوکسید همچنین قادر است آب را مصرف کند:



واکنش آخری نامطلوب است، زیرا مانند واکنش نشان داده شده در معادله ۱۶-۲ برای آب از ویژگی لازم برخوردار نیست؛ از وقوع این واکنش می‌توان با استفاده از مقدار اضافی زیادی از متانول جلوگیری کرد.

خواص واکنشگر

معادله ۱۶-۲ نشان می‌دهد که استوکیومتری تیتراسیون کارل فیشر شامل مصرف شدن ۱ mol ید، ۱ mol گوگرد دیوکسید و ۳ mol پیریدین برای هر مول آب است. در عمل مقادیر اضافی هم از گوگرد دیوکسید و هم از پیریدین به کار گرفته می‌شود، به نحوی که ظرفیت ترکیب‌شوندگی واکنشگر برای آب با محتوی ید آن تعیین گردد. برای کاربردهای نوعی، بین ۲ تا ۵ mg آب با هر میلی‌لیتر واکنشگر واکنش می‌دهد؛ معمولاً دو برابر اضافی گوگرد دیوکسید و سه تا چهار برابر اضافی پیریدین به کار برده می‌شود.

محلول کارل فیشر بر اثر ماندن تجزیه می‌شود. از آنجا که تجزیه به‌ویژه بلافاصله بعد از تهیه سریع است، در عمل واکنشگر را یک یا دو روز قبل از کاربرد تهیه می‌کنند. معمولاً قدرت آن باید حداقل روزانه نسبت به محلول استاندارد از آب در متانول تعیین شود. گزارش شده است که یک واکنشگر کارل فیشر تجاری خاص موجود است که تنها به استاندارد کردن گهگاه نیاز دارد.

واضح است که باید دقت لازم به عمل آید تا از آلوده شدن واکنشگر کارل فیشر و نمونه با رطوبت هوا جلوگیری شود. تمامی ظروف شیشه‌ای باید قبل از استفاده کاملاً خشک شوند و محلول استاندارد باید در ظرفی بدون تماس با هوا نگهداری شود. همچنین لازم است تماس بین آنسفر و محلول طی تیتراسیون به حداقل برسد.

آشکارسازی نقطه پایانی

نقطه پایانی در تیتراسیون کارل فیشر توسط ظهور اولین مقدار اضافی کمپلکس پیریدین/ید، هنگامی که تمامی آب مصرف شده است، علامت داده می‌شود. رنگ واکنشگر برای یک نقطه پایانی دیداری به اندازه کافی پررنگ است؛ تغییر از زرد محصولات واکنش به قهوه‌ای واکنشگر اضافی است. با مقداری تمرین، و در غیاب سایر مواد رنگی، نقطه پایانی را می‌توان با درجه مناسبی از قطعیت (مثلاً حدود $\pm 0.2 \text{ mL}$) تشخیص داد.

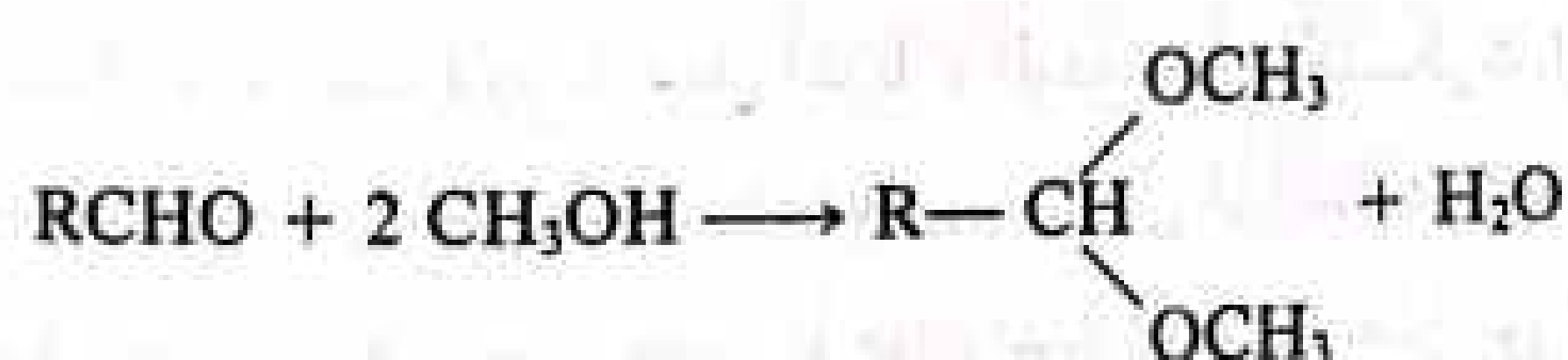
نقاط پایانی الکتروسنجی مختلفی نیز برای تیتراسیونهای کارل فیشر به کار برده شده‌اند که متداولترین آنها فن آمپرسنجی با ریزالکترودهای دوقلوی تشریح شده در صفحه ۵۷۶ است. چند سازنده دستگاه، دستگاههای تمام خودکار را برای انجام این تیتراسیونها عرضه می‌کنند.

کاربردها

واکنشگر کارل فیشر برای تعیین آب در انواع مختلف نمونه‌ها به کار برده شده است [۱۰]. بسته به انحلالپذیری ماده، حالتی که در آن آب نگه داشته شده است و حالت فیزیکی نمونه، چند متغیر موجود است. در صورتی که نمونه بتواند به طور کامل در متانول حل شود، معمولاً یک تیتراسیون سریع مستقیم عملی است. این روش در تعیین آب در بسیاری از اسیدهای آلی، الکلهای استرها، اترها، انیدریدها و هالیدها به کار برده شده است. نمکهای آبیوشیده اکثر اسیدهای آلی و همچنین آبیوشیده‌های تعدادی از نمکهای معدنی که در متانول حل می‌شوند نیز می‌توانند با تیتراسیون مستقیم تعیین شوند.

تیتراسیون مستقیم نمونه‌هایی که تنها به طور جزئی در واکنشگر حل می‌شود معمولاً به بازیابی ناکامل آب منجر می‌گردد. با وجود این نتایج رضایتبخش با این نوع نمونه اغلب توسط افزایش واکنشگر اضافی و تیتراسیون معکوس با محلول استاندارد آب در متانول بعد از گذشت یک زمان واکنش مناسب به دست می‌آید. راه مؤثر دیگر استخراج آب از نمونه توسط بازروانی با متانول یا سایر حلالهای آلی بی‌آب است. سپس محلول حاصل مستقیماً با محلول کارل فیشر تیترا می‌شود.

در تجزیه رطوبت جذب شده و آب هیدرات محکم پیوندشده نیز با اشکال مواجه خواهیم بود. برای این موارد، فنون استخراج تشریح شده در بالا اکثراً مؤثر است. برخی از اجسام با روش کارل فیشر تداخل می‌کنند. در بین اینها ترکیباتی هستند که با یکی از اجزای واکنشگر واکنش می‌دهند و آب تولید می‌کنند. مثلاً ترکیبات کربنیل با متانول ترکیب می‌شوند و استال به دست می‌دهند:



نتیجه از بین بردن نقطه پایانی است. بسیاری از اکسیدهای فلزی با هیدروژن یدید تشکیل شده در واکنش ترکیب می‌شوند و آب تولید می‌کنند:



مجدداً داده‌های نادرستی به دست می‌آید. اعمال اولیه روی نمونه می‌تواند گاهی از این تداخلها جلوگیری کند.

اجسام اکسند یا کاهنده اغلب توسط اکسیدکردن مجدد یدید تولیدشده یا کاهیدن به موجود در واکنشگر، با تیتراسیون کارل فیشر تداخل می‌کنند.