

ХІМІЧНІ МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

ПРАКТИКУМ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

ХІМІЧНІ МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

ПРАКТИКУМ

з дисципліни «Аналітична хімія»
для студентів факультету хімії та фармації
першого (бакалаврського) рівня освіти

ОДЕСА
ОНУ
2021

УДК 543.061
X462

Автори:

О. М. Чеботарьов, кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Рахлицька, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Т. М. Щербакова, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Д. В. Снігур, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Р. Є. Хома, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії.

Рецензенти:

М. В. Шестакова, кандидат хімічних наук, доцент кафедри «Безпеки життєдіяльності, екології і хімії» Одеського національного морського університету;

Т. О. Кіосе, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 4 від 17.06.2021 р.*

Хімічні методи кількісного аналізу : практикум з дисципліни X462 «Аналітична хімія» для студентів ф-ту хімії та фармації першого (бакалавр.) рівня освіти / О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, О. М. Гузенко, Т. М. Щербакова, Д. В. Снігур, Р. Є. Хома. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. – 102 с.

ISBN 978-617-689-454-4

Практикум складено відповідно до програми курсу «Аналітична хімія» для того, щоб надати студентам другого курсу допомогу при вивченні теорії та практики методів кількісного хімічного аналізу. Практикум містить в стислій формі теоретичні основи методів титриметричного та гравіметричного визначення компонентів в пробах, а також рекомендації до виконання лабораторних робіт, прописи яких максимально наближені до реальних умов.

Може бути рекомендований для студентів природничих факультетів при підготовці до занять, які навчаються за спеціальностями 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)» та 226 «Фармація, промислова фармація».

УДК 543.061

ISBN 978-617-689-454-4

© Чеботарьов О. М., Рахлицька О. М.,
Гузенко О. М., Щербакова Т. М.,
Снігур Д. В., Хома Р. Є., 2021
© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2021

ЗМІСТ

ВСТУП	5
I. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ (ВАГОВИЙ) МЕТОД АНАЛІЗУ	6
<i>Гравіметричне визначення кристалізаційної води у барію хлориді</i>	22
<i>Гравіметричне визначення заліза в кристалогідраті $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$</i>	24
<i>Гравіметричне визначення нікелю з диметилгліоксимом</i>	27
II. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ	31
2.1 КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ	43
2.1.1. АЦИДИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ	44
<i>Приготування та стандартизація розчину хлороводневої кислоти</i>	44
<i>Визначення карбонатної твердості води</i>	47
<i>Визначення соди</i>	48
2.1.2. АЛКАЛИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ	50
<i>Приготування і стандартизація розчину гідроксиду натрію</i>	50
<i>Визначення ортофосфорної кислоти</i>	53
<i>Визначення амоніаку в амонійних солях за формальдегідним методом</i>	55
2.2. МЕТОДИ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ	57
2.2.1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ	57
<i>Приготування та стандартизація робочого розчину перманганату калію</i>	58
<i>Перманганатометричне визначення заліза (II)</i>	60
<i>Перманганатометричне визначення нітритів</i>	62
2.2.2. ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ	64
<i>Стандартизація робочого розчину тіосульфату натрію за дихроматом калію</i>	68

Йодометричне визначення міді	69
Йодометричне визначення сильної кислоти	71
2.2.3. ДИХРОМАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ	72
Дихроматометричне визначення заліза (II)	74
2.3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ	75
Приготування й стандартизація розчину трилону Б	79
Визначення загальної твердості води	80
Визначення кальцію та магнію при їх одночасній присутності	81
Визначення сульфат-іону	83
2.4. МЕТОДИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ	84
2.4.1. АРГЕНТОМЕТРІЯ	85
Визначення хлоридів у воді за Мором	86
Визначення хлоридів у воді за Фаянсом	90
Визначення хлоридів у воді за Фольгардом	92
2.4.2. МЕРКУРОМЕТРІЯ	94
Визначення хлоридів у воді з тіоціанатом заліза (III) як індикатором	95
Визначення хлоридів у воді з індикатором дифенілкарбазоном	97
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	99

ВСТУП

Кількісний аналіз призначений для встановлення кількісного складу компонентів в аналізованій пробі. Йому передує якісний аналіз, який встановлює, які компоненти (елементи, іони, молекули) присутні в аналізованій пробі. Методи кількісного аналізу можна розділити на три великі групи: хімічні, фізичні, фізико-хімічні. Хімічні методи засновані на використанні кількісно протікаючих, різних за типом хімічних реакцій: обмінних, осаджувальних, окислювально-відновних і реакцій комплексоутворення. До хімічних відносяться гравіметричний (ваговий) і титриметричний (об'ємний) методи аналізу.

У результаті вивчення хімічних методів кількісного аналізу студенти повинні **знати:**

- теорію та практику кількісного хімічного аналізу;
- теоретичні основи гравіметрії та титриметрії, умови їх практичного застосування в залежності від типу хімічної реакції та кількості речовини, що визначається.

вміти:

- проводити хімічний експеримент по визначенню кількісного складу речовини хімічними методами;
- оволодіти навиками і способами розв'язання основних типів задач за темами «Гравіметрія» і «Титриметрія»;
- оволодіти вмінням грамотно і кваліфіковано проводити аналіз складного об'єкта, вміти вибирати оптимальний метод аналізу, послідовність проведення процедур аналізу, вміти перевіряти точність виконання аналізу.

I. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ (ВАГОВИЙ) МЕТОД АНАЛІЗУ

ГРАВИМЕТРИЯ – сукупність методів кількісного аналізу, які ґрунтуються на вимірі маси речовини або її складової частини, виділених як осад у чистому вигляді або у вигляді сполук точно відомого складу. Гравіметричний аналіз заснований на законах збереження маси речовин при хімічних перетвореннях та сталості складу речовини. Це один з перших методів аналізу, відомий з 17-18 ст., найбільш точний метод з хімічних методів аналізу. Його характеристик: межа виявлення – 0,10 %; правильність (відносна похибка метода) – $\pm 0,2$ %.



ТЕРМОГРАВИМЕТРІЯ

У термогравіметричному аналізі фіксують зміну маси речовини в процесі нагрівання, що дозволяє судити про перетворення, що відбуваються, і встановити склад утворених проміжних продуктів. Термогравіметричний аналіз здійснюють за допомогою приладів дериватографів і дані представляють у вигляді термогравіметричної кривої – термогравітограми.

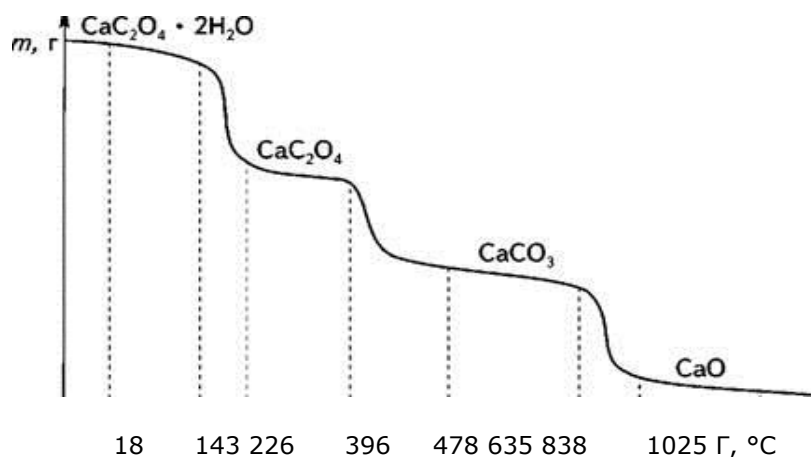


Рис. 1. Термогравіметрична крива кальція оксалата

В аналітичній практиці найбільше використання знаходить гравіметричний метод осадження.

Схема 1. Послідовність аналітичних операцій в методі осадження:

1.	<i>Взяття представницької наважки</i>
2.	<i>Розчинення наважки зразка, що аналізуємо</i>
3.	<i>Осадження, тобто отримання осаджуваної форми компонента, що визначаємо</i>
4.	<i>Фільтрування (відокремлення осаду від маточного розчину)</i>
5.	<i>Промивання осаду</i>
6.	<i>Висушування і (при необхідності) прожарювання осаду до постійної маси, тобто одержання гравіметричної форми</i>
7.	<i>Зважування гравіметричної форми</i>
8.	<i>Розрахунок результатів аналізу, їх статистична обробка</i>

1. Взяття представницької наважки

Цей етап передбачає розрахунок маси наважки проби та безпосередньо зважування (взяття) наважки зразка, що аналізують.

Для розрахунку наважки важливо знати:

- 1) Приблизну масову частку (%) речовини, що визначають у пробі, яку досліджують;
- 2) Форму одержання осаду (кристалічна чи аморфна);
- 3) Маса гравіметричної форми речовини, яку визначають.

При розрахунках маси наважки необхідно враховувати той фактор, щоб маса аналізованого компонента була достатньою для зважування на аналітичних вагах з відповідною точністю і придатна для практичної роботи. Для кристалічних осадів – 0,5 г Для аморфних осадів – 0,1г. Досвідом встановлено, що в методах відгонки або висушування, де визначується гравіметрична форма видалється або виділяється з речовини, маса гравіметричної форми повинна бути близько 0,1 г. Якщо наважка дуже мала, збільшується погрішність аналізу, якщо дуже велика – аналіз займає багато часу.

Маса наважки знаходиться за розрахунками

$$\text{для кристалічного осаду: } m_n = 0,5 \cdot F \cdot 100 / w$$

$$\text{для аморфного осаду: } m_n = 0,1 \cdot F \cdot 100 / w,$$

де: m_n – маса наважки, г;

W – приблизний (теоретичний) вміст визначаємого компоненту;

F – гравіметричний фактор або фактор перерахунку (завжди має бути < 1). При розрахунку F треба враховувати стехіометричні коефіцієнти визначуваної речовини і її гравіметричної форми.

$$F = M_{\text{визн.}} \cdot n / M_{\text{гр}} \cdot m$$

Наприклад: визначають $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

$$F = M_{\text{визн.}}(\text{Fe}^{3+}) \cdot 2/M_{\text{гр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 56 \cdot 2/160 = 0,7$$

Масу речовин вимірюють за допомогою аналітичних терезів (ваг). Аналітичні ваги - це точний фізичний прилад, користування яким допускається при строгому дотриманні правил, що забезпечують необхідну відтворюваність і точність зважування.

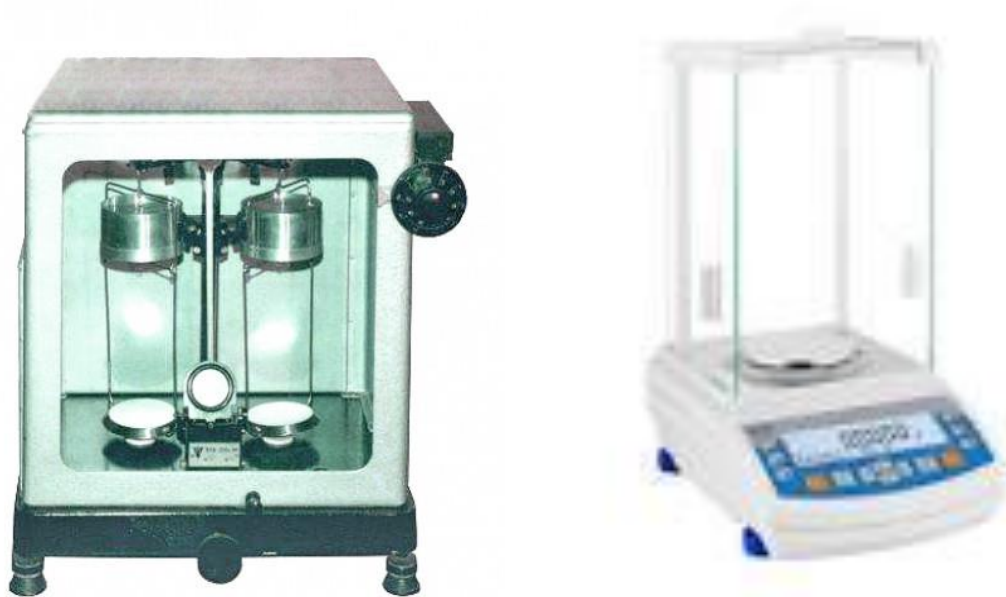


Рис. 1. Лабораторні аналітичні терези

Правила роботи з вагами:

- Ваги повинні бути встановлені на жорстко закріпленій поверхні, що захищає їх від різних потрясінь, і в спеціально обладнаному приміщенні ваговій кімнаті.
- Неприпустимі різкі коливання температури, дія прямих сонячних променів, а також вплив хімічних речовин, які спричиняють корозію аналітичних терезів.

- Ваги не слід навантажувати понад встановлене граничне навантаження. Гранично допустима навантаження аналітичних ваг повинно бути не більше 200 г.
- Температура речовин, які підлягають зважуванню, повинна бути тією ж, що і температуру ваг в ваговій кімнаті протягом 20 хв.
- Перед кожним зважуванням перевірити стан ваг і встановити нульову відмітку.
- Речовину, що зважують, поміщають на ліву шальку терезів у спеціальній тарі (бюкси, тиглі, годинне скло). Гирі аналітичних ваг поміщають на праву шальку терезів.
- Предмети, що зважують, і гирі вносять через бокові дверцята ваг (шторки). Зважування проводять тільки при закритих шторках.
- Гирі аналітичних ваг беруть тільки спеціально призначеним пінцетом.
- Щоб уникнути перекосу чашок ваг гирі і предмети поміщають в центр чашок.
- Запис результатів зважування проводять по масі гирі на чаші аналітичних терезів і за даними барабанів з десятими і сотими частками грама. Третій і четвертий знаки після коми знімають з табло, що світиться.
- Після закінчення зважування необхідно переконатися, що ваги аретовані, повністю розвантажені і дверцята футляра щільно закриті.
- Для зменшення помилки зважування необхідно користуватися аналітичним набором важелів, призначених для строго визначених аналітичних терезів.

2. Розчинення наважки зразка, що аналізуємо

Наважку поміщають в стакан і розчиняють з урахуванням розчинності сполуки, що визначається. Основні розчинники: вода, кислоти, луги, рідше органічні розчинники.

3. Осадження

ОСАДЖУВАЛЬНА ФОРМА – це речовини, які осаджуються із розчину при взаємодії з відповідним реагентом – осаджувачем.

При осажденні необхідно правильно:

- **Вибрати осаджувач**
- **Розрахувати його кількість**
- **Дотриматися умов осаження**
- **Переконатися в повноті осаження іона**

Вибір осаджувача

Осад утворюються в тому випадку, коли добуток концентрацій іонів, що входять в склад осаду, перевищує величину ДР. Осаджувач вибирають, виходячи з **вимог до осаджувальної форми**:

- Компонент, що визначається, повинен переходити в осад кількісно. Осад повинний бути практично нерозчинним $S < 10^{-8}$ моль/л (ДР = $1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-10}$)
- Осад не повинний розчинятися в надлишку осаджувача з утворенням розчинних комплексних сполук.
- Осад не повинен містити сторонні домішки.

- Осаджувана форма повинна при висушуванні чи прожарюванні суцільно перетворюватися в гравіметричну форму без втрат компонента, що визначається.
- Структура осаду повинна забезпечувати оптимальне проведення фільтрування і промивання осаду від домішок. Найбільш зручним є крупнокристалічні та аморфні щільні осади, так як вони не забивають пори фільтра, мають малу поверхню (тобто мало адсорбують сторонні часточки з розчину), легко промиваються.

Тому **основними вимогами до осаджувачів є:**

- Осаджувач повинен бути специфічним, селективним по відношенню до іона, що осаджується.
- Осад, що отримують, повинен мати найменшу розчинність у воді.
- Осаджувач повинен бути по можливості легким, тобто повинен легко видалятися при нагріванні чи прожарюванні осаджуваної форми.

Серед осаджувачів найбільші переваги мають органічні реагенти:

- Менша розчинність у воді внаслідок гідрофобності органічних сполук та великій молекулярній масі.
- Відсутність співосадження завдяки молекулярним кристалічним ґраткам. Тому осади внутрішньоконплексних сполук адсорбують з розчину менше домішок та виявляються чистішими.

- Можливо селективне чи навіть специфічне осадження того чи іншого катіона метала з розчину в присутності інших катіонів.
- Завдяки порівняно великій молекулярній масі внутрішньокмплєксних сполук відносна похибка визначення знижується (зменшується значення гравіметричного фактора) у порівнянні з використанням неорганічних осаджувачів з невисокою молекулярною масою. Гравіметричний фактор менший.
- Їх сполуки легше переходять в гравіметричну форму.

В якості органічних осаджувачів використовують розчини диметилгліоксима, 1-нітросо-2-нафтола, 8-оксіхіноліну, щавлевої кислоти та інші.

До найважливіших неорганічних осаджувачів відносяться розчини HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH, NH₃, AgNO₃, BaCl₂, (NH₄)₂C₂O₄, (NH₄)₂HPO₄ та інші.

Розрахунок кількості осаджувача з врахуванням повноти осадження

Розрахунок осаджувача ведуть з врахуванням: а) наважки речовини, яку визначають; б) агрегатного стану осаджувача (суха речовина чи розчин); в) стехіометрії взаємодії з речовиною, яку аналізують; г) форми осадження.

$$V_{oc} = 1,5 m_n \cdot F \cdot 100 / \omega \cdot \rho,$$

V_{oc} – об'єм розчину осаджувача;

1,5 – півторакратний надлишок осаджувача відносно теоретично розрахованого;

m_n – маса наважки, г;

F – гравіметричний фактор;

ω – масова частка розчину осаджувача, %;

ρ – густина розчину осаджувача.

Умови осадження

Умови осадження залежать від того, який осад одержали – кристалічний чи аморфний. Механізм утворення осаду складається з двох стадій:

1. Утворення центрів кристалізації (зародкові кристали, що складаються з кількох молекул речовини).
2. Зростання кристалів.

Якщо швидкість першої стадії більша, ніж швидкість другої стадії, то утворюється аморфний осад ($Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$).

Якщо швидкість першої стадії менша за другу, то утворюється кристалічний осад ($BaSO_4$, $Ni(ДМГ)_2$)

В аналітичній практиці використовують як аморфні, так і кристалічні осадки, але кристалічні мають переваги:

- ✓ Швидко фільтруються
- ✓ Мало забруднюються
- ✓ Добре промиваються
- ✓ Не утворюють колоїдних розчинів

Умови осадження аморфних та кристалічних осадів

Фактор, що впливає на осадження	Характер осаду	
	КРИСТАЛІЧНИЙ	АМОРФНИЙ
Концентрація розчинів речовини та осаджувача	Розбавлені розчини – це виходить з механізму утворення. Дають мало центрів кристалізації	Концентровані розчини – для утворення щільних розчинів, зменшення адсорбції, швидкого осідання
Швидкість осадження	Розчин осаджувача додають по краплям	Розчин осаджувача додають швидко
Температура	Осадження ведуть з гарячих розчинів (70-80 °С) Нагрівання – підвищує розчинність, Кількість центрів кристалізації зменшується. При охолодженні ростуть кристали	Осадження ведуть з гарячих розчинів (70-80 °С). Нагрівання зменшує адсорбцію іонів-забруднювачів
Перемішування	Осадження проводять при безперервному перемішуванні	
Присутність сторонніх речовин	Додають речовини, які збільшують розчинність	Додають електроліти-коагулянти
Час осадження	Тривало витримують осад в маточному розчині для «дозрівання» («старіння»). При цьому маленькі кристали розчиняються, а за їх рахунок ростуть великі	Негайне фільтрування без подальшого відстоювання
		Додавання після одержання осаду гарячої води для зменшення адсорбції

Фактори, які впливають на повноту утворення осаду

Осадження можна вважати повним, якщо концентрація відповідних іонів у розчині $\leq 10^{-6}$ моль/л.

ФАКТОР	ПРИКЛАД
Кількість осаджувача	<p>Для осадження $PbSO_4$ взяли розчин H_2SO_4 з концентрацією $[SO_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л $DP_{PbSO_4} = 1,96 \cdot 10^{-8}$ $[Pb^{2+}] = DP_{PbSO_4} / [SO_4^{2-}] = 1,96 \cdot 10^{-3}$ моль/л</p> <p>Осадження не повне тому що $1,96 \cdot 10^{-3} < 1 \cdot 10^{-5}$, якщо збільшити концентрацію $[SO_4^{2-}]$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то $[Pb^{2+}] = 1,96 \cdot 10^{-8} / 1 \cdot 10^{-3} = 1,96 \cdot 10^{-5}$ моль/л, тоді осадження буде повним.</p> <p>На практиці беруть 1,5-кратний надлишок осаджувача</p>
Ступінь дисоціації осаджувача	<p>Якщо взяти в якості осаджувачів розчини електролітів з однаковою концентрацією, але різні за ступенем дисоціації, то концентрація іонів в цих розчинах різниться. Якщо взяти 0,1 н розчини NH_4OH чи $NaOH$, то концентрація $[OH^-]$ буде різною.</p> <p>Нехай $[NH_4OH] = 0,1$ моль/л, $K_{дис} = [NH_4^+] [OH^-] = 1 \cdot 10^{-5}$ NH_4OH – слабка основа, тому $[OH^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-5}} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.</p> <p>Якщо взяти сильну основу $NaOH$ з концентрацією 0,1 моль/л, то $[OH^-] = 0,1$ моль/л.</p> <p>Якщо катіон амфотерний, наприклад, $Al(OH)_3$, то при великій кількості осаджувача $[OH^-]$ (якщо взяти $NaOH$) $Al(OH)_3$ перетворюється на гідроксокомплекс, тому як осаджувач треба брати NH_4OH.</p>
Вплив рН розчину	<p>$Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4 \downarrow$ рН утворення осаду 6,0 – 10,3 При рН < 6, то в розчині є $Cr_2O_7^{2-}$, а при рН > 10 утворюється осад Ag_2O</p>
Сторонні електроліти	Сторонні іони викликають сольовий ефект, тобто збільшують розчинність осаду)
Побічні процеси: ОВР і реакції комплексоутворення	

Повноту осадження перевіряють повторним осадженням.

4. Фільтрування. Відокремлення осаду від маточного розчину

Для відокремлення осаду використовують паперові беззольні фільтри, які майже не мають залишку після спалювання; скляні фільтри або фільтруючі тиглі.

Паперові фільтри є:

Синя смуга	Найбільш щільні	Для відокремлення дрібнокристалічних осадів
Біла смуга	Середньої щільності	Для відокремлення крупнокристалічних осадів
Червона смуга	Найменшої щільності	Для відокремлення аморфних осадів

Вимоги до фільтрування:

1. Осад повинен займати менше $\frac{1}{2}$ площі фільтру.
2. Фільтр не доходить до країв воронки на 5-15 мм.
3. Фільтр необхідно прикріпити до воронки змочуванням дист. водою.
4. Декантація.
5. Рівень води на 5 мм нижчій країв фільтру.

5. Промивання осаду

Кристалічні осади промивають від речовин, що внутрішньо співосаджуються. Аморфні осади промивають від зовнішньо і внутрішньо співосаджених домішок.

До осаду доливають невеликий об'єм промивної рідини перемішують, дають осаду осісти. Рідину для промивання осадів вибирають, виходячи із властивостей осаду. Найчастіше промивною рідиною використовують дистильовану воду, до якої додають невелику кількість речовин, які понижують розчинність осаду або

перешкоджають його пептизації, але леткі при прожарюванні. Частіше нагріті або гарячі розчини швидше фільтруються і запобігають утворенню колоїдних розчинів, але треба враховувати розчинність осаду (втрати від розчинності). При визначенні катіонів, які осаджують у вигляді кристалічних осадів, промивання проводять розбавленим розчином амонійних солей, які мають з осадом спільний йон ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ промивають розчином $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$). Аморфні осадки промивають розбавленими розчинами електролітів, які перешкоджають пептизації (NH_4NO_3 , NH_4Cl).



Правило адсорбції:

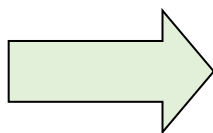
1. Першими адсорбуються іони, які входять до складу осаду або в розчині в надлишку.
2. Якщо концентрація іонів однакова, то першими адсорбуються ті іони, які мають більший заряд і менший радіус.
3. Якщо заряди іонів однакові, то першими адсорбуються іони, які мають більшу концентрацію.
4. Якщо заряди та концентрації однакові, то адсорбуються ті іони, які утворюють з іонами осаду малорозчинні сполуки.

1. **Ізоморфізм** (утворення твердих розчинів заміщення) – сторонні іони заміщують іони осаду в вузлах кристалічних ґраток
2. **Оклюзія** (утворення твердих розчинів впровадження) – сторонні іони впроваджуються між вузлами кристалічної ґратки осаду або в місця її дефектів.
3. **Хімічна взаємодія** – з основним осадом співосаджуються інші речовини.

6. Одержання гравіметричної форми

Гравіметричною (ваговою) формою називають речовину, яку зважують.

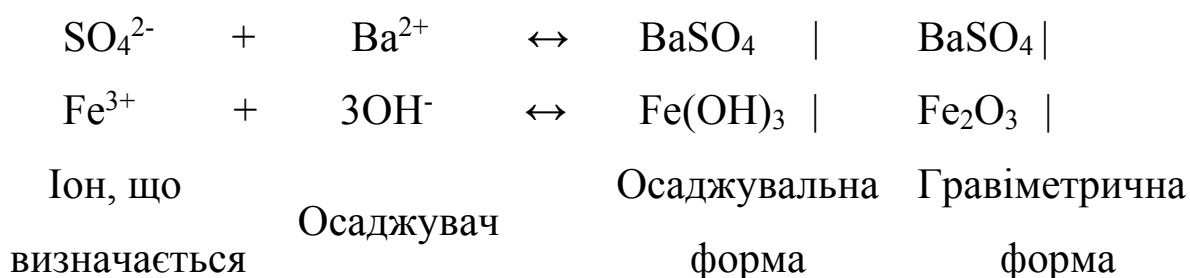
**ОСАДЖУВАЛЬНА
ФОРМА**



**ГРАВІМЕТРИЧНА
ФОРМА**

- Фільтрування
- Промивання
- Висушування або прожарювання

Уявимо схему гравіметричного визначення іонів SO_4^{2-} або Fe^{3+} :



З наведених прикладів видно, що не завжди гравіметрична форма збігається з осаджувальною формою речовини.

Після фільтрування і промивання осаджувальної форми її висушують або прожарюють до тих пір, поки маса осаду не стане постійною, що підтверджує повноту перетворення осаджувальної форми в гравіметричну і вказує на повноту видалення летючих домішок. Осади, отримані при осадженні визначаємого компонента органічним реагентом, зазвичай висушують. Для цього фільтр з осадом переносять в тигель та висушують в сушильній шафі ($t = 95-$

120 °C). Осади неорганічних сполук, як правило, озолнюють чи прожарюють. Озолення відбувається в фарфорових або платинових тиглях в полум'ї пальника або в електричній муфельній печі, спостерігаючи при цьому за тим, щоб паперовий фільтр тлів, а не згорав. Прожарювання осадів проводять при $t = 500-700\text{ °C}$ у муфельній печі.

Основними вимогами до гравіметричної форми є:

- Точна відповідність її складу певній хімічній формулі;
- Хімічна стійкість в досить широкому інтервалі температур, відсутність гігроскопічності;
- Якомога більша молекулярна маса з найменшим вмістом в ній компонента, що визначається (найменший гравіметричний фактор), для зменшення впливу похибок при зважуванні на результат аналізу.

Зберігання та зважування осаду

Прожарений осад охолоджують в ексикаторі поряд з вагами і зважують. Ексикатор – це спеціальний посуд, який використовують для захисту повітря від впливу навколишнього середовища. У нижній частині ексикатора знаходиться сорбент, що поглинає вологу. Ексикатор має притерту кришку і щоб відкрити або закрити ексикатор, кришку, шліф якої змазаний вазеліном, зсувають в бік. Тігель охолоджують в ексикаторі до кімнатної температури і потім зважують на аналітичних вагах.

7. Розрахунок результатів аналізу

Вміст речовини, яку визначають (в г чи %), розраховують за формулами:

– за методом осадження: $m(X, \text{г}) = m_{\text{грав.ф.}} \cdot F$

$$\omega(X, \%) = m_{\text{грав.ф.}} \cdot F \cdot 100 / m_{\text{н.}}$$

– за методом прямої відгонки: $\omega(X, \%) = m_{\text{грав.ф.}} \cdot 100 / m_{\text{н.}}$

– за методом непрямой відгонки: $\omega(X, \%) = (m_{\text{н.}} - m_{\text{грав.ф.}}) \cdot 100 / m_{\text{н.}}$

$m(X)$ – маса компонента, що визначають, г;

$m_{\text{грав.ф.}}$ – маса гравіметричної форми, г;

F – гравіметричний фактор;

$\omega(X)$ – масова частка речовини, що визначають, %;

$m_{\text{н.}}$ – маса наважки речовини, г.

ПЕРЕВАГИ І НЕДОЛІКИ ГРАВІМЕТРИЧНОГО МЕТОДУ

Переваги:

1. Висока точність (погрішність становить 0,1-0,2 % – похибка аналітичних ваг).
2. Безеталонний метод. (арбітражний метод).

Недоліки:

1. Тривалість і трудомісткість.
2. Численність операцій з підготовки проби.
3. Неможливість автоматизації.

В даний час значення гравіметричних методів аналізу дещо зменшилося, однак не слід забувати, що, маючи переваги і недоліки, гравіметричний аналіз є арбітражним методом і оптимальним для вирішення чималої кількості аналітичних задач.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Гравіметричне визначення кристалізаційної води у барій хлориді

Мета роботи: гравіметрично методом відгонки визначити кристалізаційну воду у кристалогідраті $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Порівняти теоретично розрахований вміст кристалізаційної води в кристалогідраті з практично отриманими результатами.

Прилади і реактиви: аналітичні ваги ВЛН-200; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кристалічний, х. ч.); алюмінієвий бюкс; шпатель; сушильна шафа; ексикатор.

Хід роботи

Чистий попередньо висушений в сушильній шафі протягом 25 хвилин, алюмінієвий бюкс з кришкою зважують спочатку на технічних вагах, а потім більш точно на аналітичних. Записують масу порожнього сухого бюксу з кришкою ($m_{\text{бюкса}}$). В бюкс насипають приблизно 1,2-1,5 г речовини, що аналізують, і зважують на аналітичних вагах. Записують масу бюкса з речовиною $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до прожарювання ($m_{\text{бюкса з речовиною}}$). Розраховують масу речовини до прожарювання: ($m_{\text{наважки}} = m_{\text{бюкса з речовиною}} - m_{\text{бюкса}}$).

Бюкс з речовиною поміщають у сушильну шафу і витримують протягом 90 хвилин при 110-120 °С, при цьому бюкс не закривають кришкою. Після висушування бюкс з речовиною поміщають в ексикатор для охолодження на 15-20 хвилин та зважують на аналітичних вагах, записують масу бюксу з речовиною

(гравіметричну форму) після першого прожарювання ($m_{1\text{гравіметричної форми}}$). Бюкс з речовиною повторно просушують в сушильній шафі протягом 60 хвилин, охолоджують в ексікаторі та зважують. Записують масу бюксу з речовиною (гравіметричну форму) після другого прожарювання ($m_{2\text{гравіметричної форми}}$). При необхідності просушують ще раз до постійної маси або різниці між результатами прожарювання $0.0002 \div 0.0003$ г. Результати зважувань записують в таблицю:

$m_{\text{бюкса}}$	Г
$m_{\text{бюкса з речовиною}}$	Г
$m_{\text{наважки}} = m_{\text{бюкса з речовиною}} - m_{\text{бюкса}}$,	Г
Маса бюксу з речовиною після прожарювання (гравіметрична форма):	
$m_{1\text{гравіметричної форми}}$	Г
$m_{2\text{гравіметричної форми}}$	Г
$m_{3\text{гравіметричної форми}}$	Г

Обчислюють вміст кристалізаційної води у барію хлориді за формулою:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{бюкса з речовиною}} - m_{\text{п гравіметричної форми}}}{m_{\text{наважки}}} \cdot 100\%$$

Розраховують теоретичний вміст кристалізаційної води у кристалогідраті барію хлорида:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

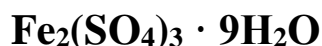
n – кількість молекул води в кристалогідраті;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молекулярна маса води, г/моль;

$M_{\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ – молекулярна маса кристалогідрату, г/моль;

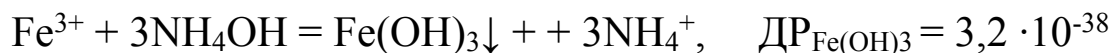
Порівнюють теоретично розрахований вміст кристалізаційної води в кристалогідраті з практично отриманими результатами, роблять висновок.

Гравіметричне визначення заліза в кристалогідраті



Мета роботи: методом осаджувальної гравіметрії визначити вміст заліза у кристалогідраті $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Розрахувати гравіметричний фактор при визначенні заліза з аміаком.

Визначення іонів заліза можна проводити після осадження їх аміаком за реакцією:



та зважуванням гравіметричної форми Fe_2O_3 , яку отримують після прожарювання осаду $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Повнота осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$ досягається при рН 5,2.

Але цей метод ускладнюється тим, що:

1) Аміак – неселективний осаджувач, тому що осаджує ряд катіонів (Ві, Fe, Al та інші), а катіони, що не осаджуються аміаком, співосаджуються з $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і забруднюють осад;

2) Осаджувальна форма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – аморфний осад, який:

- повільно фільтрується;
- може перетворитися на колоїдний розчин, що приводить до забруднення осаду;
- погано промивається.

3) Гравіметрична форма – Fe_2O_3 – достатньо гігроскопічна, що ускладнює зважування.

Прилади і реактиви: аналітичні ваги ВЛН-200; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (кристалічний, х. ч.); фільтр знезолений; шпатель; сушильна шафа; ексікатор; штатив з кільцем; воронка; мірний циліндр; стакан на 200 мл зі скляною паличкою; муфельна піч; фарфоровий тигель, HNO_3 , конц.; NH_3 , 10 % розчин, NH_4NO_3 , 2 % розчин.

Хід роботи

На аналітичних вагах зважують тигель, прожарений попередньо до постійної маси.

На аналітичних вагах зважують наважку речовини, яку попередньо розраховують за формулою для аморфних осадів ($\approx 0,25$ г):

$$m_{\text{наважки}} = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{\omega}$$

де $m_{\text{наважки}}$ – маса наважки речовини, г;

F – гравіметричний фактор при визначенні заліза з аміаком,

$$F = \frac{M_x}{M_{\text{гр.форми}}}, \text{ де } M_x \text{ – молекулярна маса речовини або елемента, які}$$

визначають з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів;

$M_{\text{гр.форми}}$ – молекулярна маса гравіметричної форми з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів;

ω – приблизний вміст дослідженої речовини, %;

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{n \cdot M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100$$

Кількісно переносять наважку в стакан і додають циліндром 10 мл дистильованої води. Потім додають 2-3 мл концентрованої

нітратної кислоти (для окислення Fe^{2+} в Fe^{3+} та запобігання гідролізу) і перемішують до розчинення всієї наважки речовини. Після цього розбавляють гарячою дистильованою водою приблизно до 100 мл і додають осаджувач – розчин аміаку до появи запаху (5-10 мл), перемішують скляною паличкою. Стакан з осадом залишають на 20-30 хвилин для повного осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Перевіряють повноту осадження, додаючи 1-2 краплі NH_4OH . Потім осад фільтрують через паперовий беззольний фільтр (біла смуга) методом декантації і промивають на фільтрі гарячим 2 % розчином NH_4NO_3 , який сприяє коагуляції аморфного осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Фільтр з осадом складають і поміщають у попередньо зважений фарфоровий тигель. Проводять озоління – ставлять тигель у муфельну піч для прожарювання на 1-2 години при температурі 800-900 °С. Тигель переносять в ексикатор і після охолодження зважують. Повторно поміщають у муфельну піч і ведуть прожарювання до постійної маси. Записують результати зважування:

Маса кальки, г	
Маса кальки з наважкою, г	
Маса наважки речовини, що аналізують $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $m_{\text{наважки}}$, Г	
Маса тиглю, г	
Маса тиглю з гравіметричною формою, г	
Маса гравіметричної (вагової) форми $m_{1\text{гр. форми}}$, Г $m_{2\text{гр. форми}}$, Г $m_{3\text{гр. форми}}$, Г	

Визначають вміст заліза у $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ за формулою:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m_{\text{гр.форми}} \cdot F}{m_{\text{наважки}}} \cdot 100, \%$$

де $m_{\text{гр.форми}}$ – маса гравіметричної форми Fe_2O_3 , г;

$m_{\text{наважки}}$ – маса наважки речовини, що аналізують $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, г;

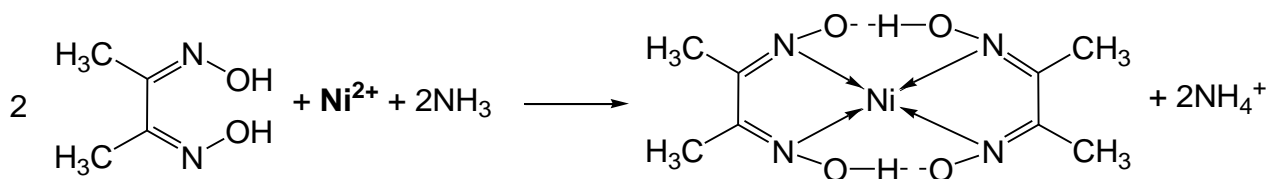
F – гравіметричний фактор при визначенні заліза з аміаком.

Зробити висновок про переваги та недоліки гравіметричного визначення заліза у кристалогідраті $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ з неорганічним осаджувачем (NH_4OH).

Гравіметричне визначення нікелю з диметилгліоксимом

Мета роботи: методом осаджувальної гравіметрії визначити вміст нікелю в розчині з використанням органічного осаджувача – диметилгліоксима. Розрахувати гравіметричний фактор при визначенні нікелю з диметилгліоксимом. Зробити висновок про переваги використання органічних осаджувачів у гравіметрії.

При осадженні нікелю диметилгліоксимом проходить реакція утворення внутрішньокмплесної солі, в якій атоми нікелю заміщують атоми гідрогену, та в той же час нікель зв'язується координаційно з чотирма атомами нітрогену. При цьому утворюється кристалічний осад яскраво-червоного кольору – диметилгліоксимат нікелю $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ ($\text{IP} = 2,3 \cdot 10^{-23}$).



Повнота осадження залежить від рН, тому що реакція йде з накопиченням катіонів гідрогену в розчині. Досить повне осадження досягається вже в слабокислому середовищі (рН \approx 5-9). Ще краще закінчувати осадження в присутності амоніачної буферної суміші при рН \approx 9. У лужному середовищі розчинність осаду так само, як і в сильнокислому середовищі, підвищується, ймовірно, внаслідок утворення двузаміщеної солі диметилгліоксима. Осад досить чистий, оскільки реакція досить селективна. З інших катіонів дають осад з диметилгліоксимом тільки паладій і платина. Якщо в досліджуваному розчині присутні елементи, що утворюють в умовах осадження нікелю гідроксиди, їх слід попередньо замаскувати. Наприклад, залізо(III) маскують лимонною або винною кислотою. Надлишок осаджувача ще більше знижує цю і без того дуже малу розчинність осаду. Осаджувач: 1 % розчин диметилгліоксиму в 10 % розчині аміаку.

Осаджувальна форма: $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$, ДР = $2,3 \cdot 10^{-25}$

Гравіметричну форму можна отримати:

- 1) прожарюванням при 800-1200 °С – тоді гравіметрична форма NiO ($F_{\text{NiO}} = 59/75$),
- 2) висушуванням до постійної маси – тоді гравіметрична форма – $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$, який не гігроскопічний, а також вміст у ньому Ni менше, ніж в NiO ($F_{\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2} = 59/289$).

Прилади і реактиви: Аналітичні ваги ВЛН-200; Розчин нікелю; Фільтр Шота; Сушильна шафа; Ексикатор; Колба Бунзена; Мірний циліндр; Стакан на 200 мл зі скляною паличкою; Водострумний

насос; NH_4OH , 10 % розчин, Диметилгліоксим, 1 % розчин. HCl , 2 н розчин.

Хід роботи

Розчин, що аналізують, в стакані дистильованою водою розбавляють до 100-120 мл. Додають 2-3 мл 2 н розчину HCl , а потім 15-20 мл 1 % розчину диметилгліоксиму та нагрівають до 60-80 °С. Знімають розчин з плитки та додають по краплях 10 % розчин аміаку до появи запаху. Повільне додавання NH_4OH сприяє одержанню крупнокристалічного осаду. Перемішують і залишають для повноти утворення осаду на 1-1,5 годин. Отриманий осад фільтрують через попередньо зважений фільтр Шота за допомогою насоса. Промивають осад на фільтрі гарячою дистильованою водою. Фільтр з осадом висушують в сушильній шафі до постійної маси при температурі 100-120 °С. По різниці мас фільтра з осадом і порожнього фільтра визначають масу диметилгліоксимату нікелю. Записують результати зважування та розраховують масу нікелю в аналізованому розчині $m(\text{Ni})$.

Маса фільтру Шота, г	
Маса фільтру з гравіметричною формою, г	
Маса гравіметричної (вагової) форми	

$$m(\text{Ni}) = m_{\text{гр.форми}} \cdot F,$$

де: $m_{\text{гр. форми}}$ – маса гравіметричної (вагової) форми,

F – гравіметричний фактор при визначенні нікелю з диметилгліоксимом, $F = \frac{M_x}{M_{\text{гр.форми}}}$, де M_x – молекулярна маса речовини або елемента, які визначають з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів $M(\text{Ni})$; $M_{\text{гр.форми}}$ – молекулярна маса гравіметричної форми з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів $M_{\text{гр.форми}}(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2)$.

Зробити висновок про переваги гравіметричного визначення нікелю з органічним осаджувачем диметилгліоксимом.

II. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ (ОБ'ЄМНИЙ) МЕТОД АНАЛІЗУ

Титриметричний (об'ємний) аналіз – один з розділів кількісного аналізу, заснований на точному вимірюванні об'ємів двох реагуючих речовин в момент, коли вони прореагували в еквівалентних кількостях при умові, що концентрація одного з них (титранту) відома. В основі проведення об'ємного аналізу лежить *закон еквівалентів*: хімічні елементи та їх сполуки вступають в хімічні реакції один з одним в суворо визначених масових кількостях, що відповідають їхнім хімічним еквівалентам:

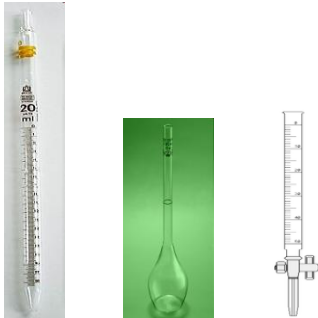


$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Розчини в титриметричному аналізі поділяють:

- а) за способом вираження концентрації,
- б) за способом приготування розчинів,
- в) за призначенням.

Концентрація розчину реагенту повинна бути точно відома. Розчин реагенту (титранту) з точно відомою концентрацією називають стандартним або титрованим робочим розчином. Їх можна приготувати кількома способами: 1) за точною наважкою вихідної речовини; 2) за приблизною наважкою, з подальшим визначенням концентрації по первинному стандарту; 3) розведенням заздалегідь приготованого розчину з відомою концентрацією; 4) з фіксанала.

Способи вираження вмісту розчиненої речовини в розчині

Тип	Назва концентрації	Формула		Посуд та прилади для приготування
точні	Молярна концентрація (C_M) – число молей речовини в 1 літрі розчину	$C_M = m / (M \cdot V)$	моль/л	Мірна піпетка Мірна колба Бюретка Аналітичні ваги
	Молярна концентрація еквівалентів (нормальна концентрація) (C_N) – число еквівалентів, яке міститься в 1 літрі розчину	$C_N = m / (V \cdot E)$, $E = M/f$ f – фактор еквівалентності	г · экв/л (моль/л)	
	Титр розчину – маса речовини в 1 мл розчину.	$T = m/V$,	г/мл	
	Титр робочого розчину за аналізованою речовиною – це маса визначуваного компонента (X), яка еквівалентна масі титранту (Y), що міститься в 1 мл розчину	$T(Y/X) = m(X)/V(Y)$	г/мл	
приблизні	Масова частка – маса речовини в 100 г розчину	$\omega = \frac{100 \cdot m_{р-ни}}{m_{розчину}}$	%, або частках	Циліндр, хімічний стакан, технічні ваги
	Співвідношення речовин по масі по об'єму	1: 1 (по масі) 2:3 (по об'єму)		

Концентрацію речовин у титриметричному аналізі виражають молярною концентрацією еквівалентів речовини.

За способом приготування розчинів розрізняють:

Первинні стандартні розчини – розчини з приготовленим титром. Їх готують розчиненням точної наважки вихідної речовини і розбавленням одержаного розчину до певного об'єму, тобто одержують розчин з точно відомою концентрацією реагенту. Розчини можна приготувати як первинний стандарт, якщо речовина задовольняє наступним вимогам:

- ✓ Речовина має бути хімічно чистою (домішки становлять не більше 0,05-0,1 %).
- ✓ Склад речовини повинен строго відповідати формулі.
- ✓ Речовина має бути стійкою в твердому вигляді і в розчині.
- ✓ Бажана можливо велика величина еквівалентної маси речовини, що дозволяє збільшити точність зважування наважки.
- ✓ Добре розчиняється у воді.

Первинні стандартні розчини готують з речовин – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KCl , NaCl , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ тощо.

Вторинні стандартні розчини – це розчини з встановленим титром. Вторинні стандартні розчини готують з речовин HCl , H_2SO_4 , NaOH , KMnO_4 тощо. Процес встановлення точної концентрації вторинних стандартних розчинів називається стандартизацією. Концентрацію вторинних стандартних розчинів встановлюють за первинними стандартними розчинами.

Стандартні розчини можна також приготувати з фіксаналів – це розчин або тверда речовина, які містять 0,1 моль-еквівалентів речовини у скляній ампулі, розраховані на приготування розчинів об'ємом 1 л з молярною концентрацією еквівалента 0,1000 моль/л.

Основні поняття титриметрії:

Реагент (титрант, робочий розчин, стандартний розчин) – розчин відомої концентрації.

Титрування – додавання розчину по краплях. Титрування продовжують до тих пір, поки кількість титранту не стане еквівалентною кількості реагуючої з ним визначаємої речовини.

Точка еквівалентності або точка стехіометричності – наступаючий в процесі титрування момент, коли кількість стандартного розчину реагенту стає теоретично строго еквівалентною кількості визначаємої речовини. Цей момент називається точкою еквівалентності (стехіометричності), яка описується співвідношенням:

$$C_{N1}V_1 = C_{N2}V_2 \text{ або } (N_1V_1=N_2V_2),$$

де: C_N (N) – молярна концентрація еквівалентів відповідно визначаємої речовини і стандартного розчину титранту;

V – об'єми реагуючих речовин.

Слід зазначити, що на практиці часто визначають не точку еквівалентності, а кінцеву точку титрування. Ці точки часто не збігаються, але близькі.

Кінцева точка титрування – момент, при якому відбувається зміна в розчині і закінчується титрування.

Візуально		За допомогою приладів
Без індикатора	За речовиною-свідком	З індикатором
За забарвленням реагуючих речовин, наприклад, мангана в вигляді аніона MnO_4^-	<p>Приклад</p> $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ $Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$ <p>(яскраво оранжеве забарвлення)</p> <p>У колбу, де потрібно визначити іон хлору, додають невелику кількість солі K_2CrO_4 (свідок). Потім з бюретки поступово додають досліджувану речовину, при цьому першими в реакцію вступають іони хлору і утворюється білий осад ($AgCl$). $DP_{AgCl} \ll DP_{Ag_2CrO_4}$.</p> <p>Таким чином, зайва крапля нітрату срібла дасть яскраво оранжеве забарвлення, так як увесь хлор вже прореагував</p>	Наприклад, при реакції нейтралізації використовують кислотно-основні індикатори: лакмус, фенолфталеїн, метилоранж – органічні сполуки змінюють забарвлення при переході від кислого до лужного середовища.

Індикатори – це речовини, які використовуються у титриметричному аналізі для встановлення кінцевої точки титрування.

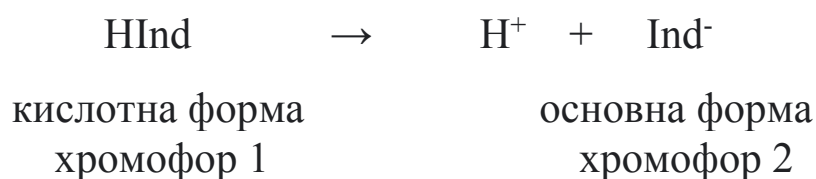
Індикатори характеризуються:

- Константою іонізації (K_{Ind}).
- Показником індикатора або показником титрування pT – значення, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора.
- Інтервалом переходу забарвлення індикатора.

Класифікація індикаторів

1. ***Кислотно-основні індикатори*** являють собою слабкі органічні кислоти або основи, тобто пов'язану пару, кислотна і основна форма якої різняться за кольором. Індикатори – слабші кислоти або основи, ніж титруємі речовини, тому вони вступають в

реакцію з титрантом тільки після того, як основна маса аналізованої речовини вже прореагує. Зміна забарвлення індикатора настає при певному значенні рН розчину:



Якщо у розчину $\text{pH} < (\text{pK}_{\text{Ind}} - 1)$, то колір обумовлений кислотною формою індикатора, при $\text{pH} > (\text{pK}_{\text{Ind}} + 1)$ – лужною формою. Таким чином, перехід забарвлення індикатора здійснюється в певному інтервалі рН. Зміна забарвлення індикаторів пов'язана зі зміною їх структури.

Кислотно-основні індикатори повинні відповідати таким вимогам:

- бути чутливими, щоб витрата індикатора був якомога менше;
- рівновагу між обома формами має встановлюватися швидко;
- обидві форми (або одна у одноколірних індикаторів) повинні бути інтенсивно забарвлені;
- інтервал переходу забарвлення індикатора не повинен бути великим.

2. Окислювально-відновні (оксред-індикатори) – це органічні сполуки, зміна забарвлення яких пов'язана з процесами окислення і відновлення: $\text{Ind}_{\text{ox}} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Ind}_{\text{red}}$

Окислена Ind_{ox} і відновлена Ind_{red} форми мають різне забарвлення. Область зміни забарвлення визначається в залежності від потенціалу системи як $\Delta E = E_{\text{Indred}} \pm 0,059 / n$.

Забарвлення індикатору повинно змінюватися швидко і оборотно. Якщо індикатор реагує повільно, то можна пропустити кінцеву точку титрування. Якщо ж індикатор буде змінюватися необоротно, то може не відбутися різкої зміни забарвлення у всьому об'ємі розчину. На зміну забарвлення оксред-індикаторів великий вплив має рН розчину.

3. *Металоіндикатори (металохромні індикатори)*

використовують в комплексометричному титруванні. Це барвники, які утворюють з іонами металів (M^{n+}) забарвлені комплекси $MInd$, які менш стійкі, ніж комплекс того ж металу з ЕДТА. Барвник і його комплекс розрізняються за забарвленням. Інтервал переходу забарвлення визначається в залежності від константи стійкості комплексу як $pX = pK_{ст} \pm 1$. Зміна забарвлення відбувається в той момент, коли при титруванні ЕДТА комплекс індикатора з металом повністю руйнується, заміщуючись більш міцним комплексом металу з титрантом, і розчин набуває забарвлення вільного індикатора.

Найбільш поширеними металоіндикаторами є еріохром чорний Т (кислотний хромоген чорний спеціальний або хромоген спеціальний ЕТ-00) і мурексид.

4. *Осаджувальні індикатори.* Після досягнення точки еквівалентності основної реакції титрування починається вторинна – випадіння осаду, який утворюється індикатором з титрантом. Наприклад, при осаджувальному титруванні галогенідів (Cl^- , Br^-) за методом Мора індикатором служить K_2CrO_4 . Хромат-іони утворюють з титрантом $AgNO_3$ осад цегляно-червоного кольору Ag_2CrO_4 , який свідчить про закінчення реакції між галогенідом і $AgNO_3$.

5. Адсорбційні індикатори відрізняються від всіх описаних тим, що зміна забарвлення відбувається на поверхні осаду або колоїдно-дисперсної фази. Така фаза в процесі титрування адсорбує іони, що знаходяться в розчині в надлишку, заряджаючись позитивно (при адсорбції катіонів) або негативно (при адсорбції аніонів). Присутні в розчині молекули барвника-індикатора можуть адсорбуватися під дією електростатичних сил на зарядженій поверхні осаду. При цьому здійснюється деформація електронної системи молекули і з'являється певне забарвлення. У точці еквівалентності відбувається перезарядка поверхні осаду, що визначається надлишком іонів титранту; при цьому зміна заряду призводить до нової деформації електронної системи індикатора і його колір змінюється, що і вказує на закінчення основної реакції. Адсорбційні індикатори застосовуються зазвичай при титруванні за методом осадження. Вони діють в певному інтервалі значень рН і чутливі до присутності в розчині сторонніх іонів.

6. Специфічні індикатори реагують тільки з даною речовиною. Наприклад, в йодометрії специфічний індикатор – крохмаль; він утворює з йодом змішані адсорбційні і комплексні сполуки (клатрати) яскраво-синього кольору. Специфічний індикатор на Fe^{3+} – роданід амонію, який утворює з цими іонами комплексні сполуки червоного забарвлення. Таких індикаторів відомо не багато, але хіміки проводять постійну роботу по їх виявленню і синтезуванню.

Вимоги до реакцій в титриметрії:

- кількісне протікання реакції і суворе стехіометричність;
- не повинні протікати побічні процеси, в яких бере участь визначаєма речовина або реагент;
- практична незворотність реакції;
- реакція повинна протікати швидко;
- повинен легко підбиратися індикатор, тобто легко фіксуватися точка еквівалентності (к. т. т.);
- в розчині повинні бути відсутніми речовини, що заважають ходу основної реакції або фіксуванню кінцевої точки титрування.

Операції об'ємного аналізу

1. Приготування стандартного розчину.
2. Вибір індикатора.
3. Встановлення титру і нормальної концентрації стандартного розчину.
4. Титрування розчину аналізованої речовини стандартним розчином.
5. Обчислення результатів аналізу.

Переваги титриметричних методів аналізу: швидкість визначення і простота використовуваного обладнання, що особливо зручно при проведенні серійних аналізів. Поріг чутливості цих методів порядку 10^{-3} моль/л, або 0,10 %; правильність $\sim 0,5$ % (відн.). Ці цифри залежать від чутливості застосовуваних індикаторів і концентрації реагуючих розчинів.

Класифікація титриметричних методів

Титриметричні методи класифікують за способом титрування, по титранту і за типами реакцій, що лежать в їх основі.

Класифікація титриметричних методів по способу титрування

1. Пряме титрування

Спосіб прямого титрування полягає в тому, що до певного об'єму розчину визначаємої речовини додають по краплях титрант до досягнення кінцевої точки титрування.

2. Зворотне титрування (титрування за залишком)

Цей спосіб використовують в тих випадках, коли визначаєма речовина є летючою або реакція між титрантом і визначаємою речовиною протікає повільно, а також у випадках, коли для прямого титрування неможливо підібрати індикатор. До визначаємої речовини додають надлишок титранту, що взаємодіє з цією речовиною. Після проходження хімічної реакції залишок титранту відтитровують другим титрантом.

3. Замісне титрування

Цей спосіб використовують у випадках, якщо аналізована речовина не реагує з титрантом або реагує нестехіометрично. До визначеної речовини додають допоміжний реагент, з яким воно утворює нову сполуку (замісник) в еквівалентних кількостях. Концентрацію останнього визначають прямим титруванням.

Класифікація титриметричних методів за назвами титрантів

Це більш широкий спосіб класифікації титриметричних методів. Назва методу походить від назви титранту: ацидиметрія (кислоти); алкаліметрія (луги), аргентометрія (AgNO_3), меркуриметрія

(Hg₂(NO₃)₂), перманганометрія (KMnO₄), дихроматометрія (K₂Cr₂O₇), трилонометрія (Трилон Б).

Класифікація титрометричних методів аналізу за типами хімічних реакцій представлена в таблиці.

КЛАСИФІКАЦІЯ ТИТРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ ПО ТИПАМИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ									
Тип реакції	Метод титрування	Речовина, що визначають	Вторинний стандарт	Первинний стандарт	Тип індикаторів				
Кислотно-основна	Кислотно-основне	рН	Н ⁺ + ОН ⁻ = Н ₂ О		Кислотно-основні індикатори: метиловий червоний, фенолфталеїн				
	• Ацидиметрія			НСІ		Na ₂ B ₄ O ₇			
	• Алкаліметрія			NaOH		H ₂ C ₂ O ₄			
Реакція окислення-відновлення	Окисно-відновне титрування	Е							
	• Перманганометрія		Відновники	KMnO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	Безіндикаторний			
	• Йодометрія		Відновники та окисники	J ₂ , KJ, Na ₂ S ₂ O ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	Крохмаль			
• Дихроматометрія		Відновники	-	K ₂ Cr ₂ O ₇	Ред-окс індикатори: фероїн, фенолантропілова кислота				

Тип реакції	Метод титрування	Величина, що змінюється	Реакція	Речовини, що визначають	Вторинний стандарт	Первинний стандарт	Тип індикаторів
Реакції комплексоутворення	Комплексонометричне титрування	pM ($K_{ст.}$)	$Mn^{2+} + nLnd^{2-} = [Mnd] + nH^+$ $[Mnd] + nHY^{2-} = [MY]^{2-} + nHLnd^{2-} + nH^+$	Катіони металів (солі)	ЕДТА (Трилон Б)	$MgSO_4$	Металохроми індикатори: мурексид, еріохром чорний
Реакція осадження	Осаджувальне титрування	ДР		Cl^- , CN^- , Br^- , I^- , SCN^-			
	● Аргентометрія		$Ag^+ + X^- = AgX \downarrow$		$AgNO_3$	$NaCl$	Метод Мора: K_2CrO_4 Метод Фаянса: Адсорбційні індикатори – еозин, флюоросцін Метод Фольгарда: Fe^{3+}
	● Меркурометрія		$Hg_2^{2+} + 2X^- = Hg_2X_2 \downarrow$		$Hg_2(NO_3)_2$	$NaCl$	Дифенілкарбазон

2.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Метод нейтралізації

Сутність методу виражається реакцією: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Цим методом можна визначити кислоти, луги, а також солі, що виявляють властивості кислот або лугів. Як титранти використовують сильні кислоти або луги. Реакції нейтралізації не супроводжуються зміною забарвлення розчину. Момент закінчення реакції має назву *точка стехіометричності (т. с.)*. Для фіксації т. с. до розчину, який титрують, додають певний індикатор. *Індикаторами* в методі кислотно-лужного титрування слугують речовини, забарвлення яких змінюється в залежності від зміни значення рН розчину. Момент зміни кольору індикатору від однієї краплини розчину, який додають з бюретки, має назву *кінцева точка титрування (к. т. т.)*. Оптимальним є варіант, коли ці дві точки співпадають. Тому для кожного випадку титрування індикатор підбирають окремо.

Пряме титрування можливо у випадку визначення лугів, сильних кислот і тих слабких електролітів, константи дисоціації яких не занадто малі ($K > 10^{-6}$). Пряме титрування солей можливо, якщо вони утворені досить слабкими кислотами або лугами.

При титруванні багатоосновних кислот або багатокислотних основ на кривих титрування спостерігається декілька стрибків (точок стехіометричності). Титрування таких електролітів по стадіях (наприклад, для фіксації першої точки стехіометричності) можливо, якщо відношення $K_1/K_2 \geq 10^4$.

Додаток: Перед початком роботи бюретку та мірну піпетку ретельно миють дистильованою водою, а потім обполіскуюють робочим розчином. Частина розчину, яку відбирають мірною піпеткою, має назву *аліквотна частина* або *аліквота*. В усіх випадках титрування проводять не менше трьох разів і зі збіжних результатів обчислюють середнє значення витраченого об'єму робочого розчину.

2.1.1. АЦИДИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Приготування та стандартизація розчину хлороводневої кислоти.

Реагенти: HCl концентрована, 37 %, (густина 1,19 г/см³); $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, х. ч.; Метиловий червоний – індикатор, 0,1 %.

А. Приготування вторинного стандартного розчину хлороводневої кислоти

Готують приблизно 0,1 М розчин (1 моль/л) із концентрованої кислоти і потім встановлюють молярну концентрацію еквіваленту цього розчину по первинному стандарту. Кількість кислоти, яка необхідна для приготування 1 л 0,1 М розчину, обчислюють так: кислота (густина, 1.19 г/мл) є приблизно 37 % (за довідником), тобто в 100 г такої кислоти міститься 37 г хлористого водню. Молярна маса еквівалента хлороводневої кислоти дорівнює 36,46 г, тому для приготування 1 л 0,1 М розчину потрібно взяти 3,65 г

хлористого водню або приблизно 10 г концентрованого розчину кислоти.

Концентровану кислоту зручніше відміряти, чим відважувати. Для визначення об'єму знайдену масу поділяють на густину:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{10}{1,19} \approx 8 \text{ (мл)},$$

Де: V – об'єм концентрованої кислоти, мл;

m – вага кислоти, г;

d – густина кислоти, г/мл.

Таким чином, для приготування 1 л розчину приблизно 0,1 М кислоти відмірюють за допомогою мірного циліндра обчислений об'єм концентрованої кислоти і розбавляють дистильованою водою до 1 л. Отриманий розчин ретельно перемішують, після чого приступають до точного визначення його концентрації.

Б. Приготування стандартного розчину тетраборату натрію

Перевага тетраборату натрію як стандартної речовини полягає в тому, що:

а) за допомогою перекристалізації при 60 °С і висушуванні на повітрі цю сіль легко одержати хімічно чистою, яка точно відповідає формулі;

б) ця речовина досить стійка в широких межах вологості повітря;

в) молярна маса еквіваленту, має значну величину:

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{M}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г/моль}$$

Спочатку розраховують розмір наважки, необхідної для приготування розчину в мірній колбі ємністю 250 мл або 200 мл. Для

одержання 1 л розчину з молярною концентрацією еквіваленту тетраборату натрію 0,1 моль/л потрібно 19,07 г, а для 250 мл 19,07:4, тобто 4,7875 г солі.

Попередньо зважену на технічних терезах наважку (~ 4,5-5,0 г), переносять в бюкс, доведений до постійної маси, і точно зважують на аналітичних терезах. За різницею мас бюксу з наважкою та порожнього бюксу знаходять масу наважки тетраборату натрію. Обережно пересипають наважку через суху лійку в ретельно вимиту мірну колбу, добре змивають тетраборат натрію з лійки в колбу, додають пів колби гарячої води (у холодній воді тетраборат натрію розчиняється погано), перемішують до повного розчинення твердої речовини. Після охолодження розчину до кімнатної температури додають дистильовану воду до позначки та ретельно перемішують. Точну концентрацію розраховують за формулою:

$$C(1/2Na_2B_4O_7) = \frac{m(Na_2B_4O_7)}{M(1/2Na_2B_4O_7) \cdot V} \text{--- моль/л),}$$

де: $C(1/2Na_2B_4O_7)$ – молярна концентрація еквіваленту $Na_2B_4O_7$;

V – об'єм мірної колби, л; m – маса наважки $Na_2B_4O_7$, г.

В. Стандартизація розчину хлороводневої кислоти

Бюретку наповнюють розчином HCl . В конічну колбу переносять піпеткою аліквотну частину первинного стандартного розчину $Na_2B_4O_7$, додають 2-3 краплі метилового червоного і титрують робочим розчином HCl до переходу кольору від жовтого до рожевого від однієї краплини розчину. Визначають значення витраченого об'єму робочого розчину HCl .

Розрахунок молярної концентрації еквіваленту розчину хлористоводневої кислоти проводять за формулою:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V(\text{HCl})},$$

де: $C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – молярна концентрація еквіваленту $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, моль/л; $V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – аліквотна частина розчину $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, мл; $V(\text{HCl})$ – середній об'єм розчину хлороводневої кислоти, витрачений на титрування, мл.

Визначення карбонатної твердості води

Твердість води обумовлена присутністю розчинних солей кальцію і магнію. Розрізняють постійну, усуну або (карбонатну або тимчасову) та загальну твердість води. Твердість води, яка обумовлена присутністю в ній сульфатів і хлоридів кальцію і магнію, називається *постійною*.

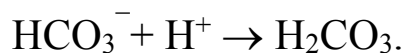
Карбонатна твердість залежить від присутності у воді бікарбонатів кальцію і магнію. Ця твердість майже цілком усувається при кип'ятінні води, тому що розчинені в ній бікарбонати $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ випадають в осад відповідно до реакції:



Сума постійної і карбонатної твердості дає *загальну* твердість води.

Твердість води виражають сумою ммоль-еквівалентів розчинних солей кальцію і магнію, що містяться в 1 л води.

Карбонатну твердість визначають титруванням точного об'єму води робочим розчином хлороводневої кислоти в присутності метилового оранжевого (див. правила вибору індикатору):



Реагенти: HCl – стандартний розчин, 0,1 моль/л; Метилловий оранжевий – індикатор, 0,1 %.

Для визначення карбонатної твердості води відбирають мірною піпеткою в колбу для титрування 100 мл води, що аналізують, додають 2-3 краплі метилового оранжевого і титрують стандартним розчином HCl до переходу кольору розчину з жовтого до рожевого. Визначають значення витраченого об'єму робочого розчину HCl.

Розрахунок карбонатної твердості води проводять за формулою:

$$T(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де: $T(\text{H}_2\text{O})$ – твердість води, ммоль/л;

$C(\text{HCl})$ – молярна концентрація еквіваленту HCl, моль/л;

$V(\text{HCl})$ – об'єм HCl, витрачений на титрування, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, що аналізували, мл;

Визначення соди

Вміст соди визначають титруванням її стандартним розчином HCl. При цьому протікає реакція в дві стадії:

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$;
2. $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$.

На кривій титрування є два стрибки, що відповідають двом точкам стехіометричності. У першій точці рН розчину NaHCO_3 розраховують за формулою:

$$\text{pH}_1 = 1/2(\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 1/2(6,35 + 10,32) = 8,34, \text{ де:}$$

K_1 і K_2 – константи дисоціації карбонатної кислоти. Найбільше підходить для цього випадку індикатор фенолфталеїн ($\text{pT} = 9,0$).

У другій точці стехіометричності рН визначає наявність H_2CO_3 – слабкої кислоти. В цьому випадку рН розраховують за формулою:

$$\text{pH}_2 = 1/2 \text{pK}_1 - 1/2 \lg C_{\text{кисл.}} = 1/2 6,35 - 1/2 \lg 0,1 = 3,67.$$

Тому для фіксування другої точки стехіометричності застосовують індикатор метиловий оранжевий ($\text{pT} = 4,0$)

Реагенти: *HCl* – стандартний розчин, 0,1 моль/л; Фенолфталеїн і метиловий оранжевий – індикатори.

Наважку соди беруть на аналітичних терезах, кількісно переносять до мірної колби на 100 мл, розчиняють у невеликій кількості води і розбавляють дистильованою водою до мітки при перемішуванні. У колбу для титрування за допомогою піпетки переносять 20 або 25 мл розчину, добавляють 2-3 краплі фенолфталеїну і титрують стандартним розчином HCl до зникнення рожевого кольору розчину. Визначають $V_1(\text{HCl})$.

Потім у колбу для титрування вносять 1-2 краплі метилового оранжевого і титрують кислотою до переходу жовтого кольору розчину в рожевий. Визначають $V_2(\text{HCl})$. Розраховують масу соди $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ за формулами:

$$m_1 (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} \text{ (г)},$$

де: $C(\text{HCl})$ – молярна концентрація еквіваленту HCl (моль/л);

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярна маса еквіваленту соди, яка дорівнює 106 г/моль при титруванні в присутності фенолфталеїну;

$m_1 (\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – маса соди при титруванні з фенолфталеїном;

$V_{\text{м.к.}}$ і $V_{\text{ал.}}$ – об'єм (мл) мірної колби та аліквотної частини розчину, що аналізують.

$$m_2 (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} \text{ (г)}, \text{ де:}$$

$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярна маса еквіваленту соди, яка дорівнює 53 г/моль при титруванні в присутності метилового оранжевого.

21.2. АЛКАЛІМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Приготування і стандартизація розчину гідроксиду натрію

Реагенти: NaOH х. ч.; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ х.ч.; HCl – стандартний розчин, 0,1 моль/л; Фенолфталеїн і Метилловий оранжевий – індикатори.

А. Приготування вторинного стандартного розчину гідроксиду натрію.

Гідроксид натрію не відповідає вимогам щодо первинного стандарту: він гігроскопічний, легко реагує з вуглекислим газом із

повітря, його гранули покриті тонким шаром соди. Це заважає взяти точну наважку. Концентрація його розчинів з часом змінюється. Тому спочатку готують приблизно 0,1 М розчин NaOH із насиченого розчину, в якому домішок Na₂CO₃ не розчиняється, а потім встановлюють точну концентрацію за первинним стандартом. Насичений розчин NaOH одержують розчиненням, наприклад, 20 г здрібненого твердого NaOH у 20 мл дистильованої води і дають постояти до повного осадження Na₂CO₃. За допомогою ареометру вимірюють густину розчину і знаходять в довіднику його масову долю. Після цього обережно переносять потрібний об'єм прозорого розчину в хімічний посуд і доливають дистильовану воду для одержання заданої концентрації.

Наприклад, насичений розчин містить 49,02 % NaOH, густина його 1,52 г/мл. Для приготування 0,5 л приблизно 0,1 М розчину NaOH потрібно $40 \cdot 0,1 \cdot 0,5 = 2$ г NaOH (де молярна маса еквіваленту NaOH дорівнює 40 г/моль). Це відповідає $\frac{100 \cdot 2}{49,02} = 4,1$ (г) або $\frac{4,1}{1,52} = 2,7$ (мл) насиченого розчину гідроксиду натрію.

Б. Приготування первинного стандартного розчину щавлевої кислоти.

Для стандартизації розчинів лугів найчастіше застосовують щавлеву кислоту в якості первинного стандарту. Відповідно до рівняння $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ молярна маса еквіваленту щавлевої кислоти дорівнює:

$$M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2 M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,07/2 = 63,04 \text{ г/моль.}$$

Для приготування 250 мл 0,05 М розчину, 1,576 г перекристалізованої і висушеної кислоти переносять у колбу місткістю 250 мл, розчиняють у воді, що не містить вуглекислий газ, доводять об'єм розчину до мітки і добре перемішують.

В. Стандартизація розчину NaOH за щавлевою кислотою.

В точці стехіометричності рН розчину розраховують за формулою для солі $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, яка гідролізує за аніоном:

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_2 + 1/2 \lg C_{\text{соли}} = 8,65. \quad (\text{pK}_2 (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 4,3).$$

Висновок: найбільше підходить індикатор фенолфталеїн ($\text{pT} = 9,0$).

У колбу для титрування піпеткою переносять 20 або 25 мл 0,05 М розчину щавлевої кислоти, додають 1-2 краплі розчину фенолфталеїну і титрують розчином NaOH із бюретки до появи не зникаючого при струшуванні протягом 1-2 хвилин малинового кольору. Визначають об'єм NaOH і розраховують його концентрацію за формулою:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot C(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{NaOH})} \quad (\text{моль/л}),$$

де: $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ і $C(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – об'єм (мл) і молярна концентрація еквіваленту (моль/л) первинного стандартного розчину щавлевої кислоти;

$C(\text{NaOH})$ і $V(\text{NaOH})$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) вторинного стандартного розчину NaOH.

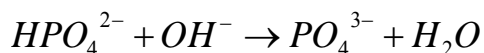
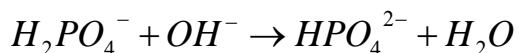
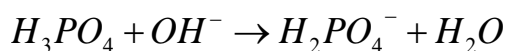
Г. Стандартизація розчину NaOH за хлороводневою кислотою.

У колбу для титрування поміщають 20 або 25 мл розчину HCl, додають 1-2 краплі метилового оранжевого (або фенолфталеїну) і титрують розчином NaOH із бюретки до переходу рожевого кольору в жовтий (або безбарвного в малиновий). Титрування повторюють ще двічі, визначають середній об'єм розчину NaOH, витраченого на титрування, розраховують молярну концентрацію еквіваленту NaOH за формулою:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \text{ (моль/л).}$$

Визначення ортофосфорної кислоти

Визначення ортофосфорної кислоти можливо проводити титруванням стандартним розчином гідроксиду натрію у відповідності до рівнянь:



На кривій титрування H_3PO_4 є три точки стехіометричності.

Значення рН у цих точках розраховані за формулами :

$$pH_1 = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2; pH_2 = \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} pK_3; pH_3 = 7 + \frac{1}{2} pK_3 + \frac{1}{2} \lg C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$$

($pK_1 = 2,12$, $pK_2 = 7,21$, $pK_3 = 12,36$, $C(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,1$ моль/л) і відповідно дорівнюють: $\text{pH}_1 = 4,66$; $\text{pH}_2 = 9,79$; $\text{pH}_3 = 12,68$.

Таким чином, ортофосфорну кислоту спочатку титрують як одноосновну в присутності індикатора метилового оранжевого (pH_1), потім як двохосновну в присутності індикатора фенолфталеїну (pH_2). В останньому випадку до титруемого розчину додають хлорид натрію, який зупиняє гідроліз солі, і тоді зміна кольору індикатора відбувається в точці стехіометричності.

Безпосередньо титрування H_3PO_4 як трьохосновної в присутності індикатора неможливо.

Реагенти: H_3PO_4 з молярною концентрацією еквіваленту $\sim 0,05$ моль/л; NaOH – стандартний розчин, $0,1$ моль/л; NaCl , кристалічний; Метилловий оранжевий та Фенолфталеїн – індикатори.

Об'єм розчину H_3PO_4 , що аналізують, у мірній колбі місткістю 100 мл, доводять до позначки дистильованою водою і ретельно перемішують. У колбу для титрування переносять піпеткою 20 або 25 мл розчину, додають 1-2 краплі метилового оранжевого і титрують стандартним розчином NaOH до переходу рожевого кольору розчину в жовтий. Визначають об'єм NaOH (V_1). Потім додають до розчину 2 г NaCl , 1-2 краплі фенолфталеїну і титрують його тим же розчином NaOH до переходу жовтого кольору в рожевий. Визначають об'єм NaOH (V_2). Титрування повторюють тричі. Масу фосфорної кислоти $m(\text{H}_3\text{PO}_4)$ знаходять за формулами:

$$m_1 (\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} \text{ (г)};$$

$$m_2 (\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} \text{ (г)},$$

де: $C(\text{NaOH})$ – молярна концентрація еквіваленту NaOH (моль/л);

$M(\text{H}_3\text{PO}_4)$ – молярна маса еквіваленту H_3PO_4 при титруванні з метиловим оранжевим (98 г/моль);

$M(1/2\text{H}_3\text{PO}_4)$ – молярна маса еквіваленту H_3PO_4 при титруванні з фенолфталеїном (49 г/моль);

$V_{\text{м.к.}}$ і $V_{\text{ал.}}$ – об'єм мірної колби та аліквотної частини розчину, що аналізують, мл.

Визначення амоніаку в амонійних солях формальдегідним методом

Безпосереднє титрування розчину амонійних солей лугом неможливо, тому застосовують непрямі методи. Наприклад, *формальдегідний метод*. Цей метод заснований на взаємодії формальдегіду та амонійної солі з утворенням сильної кислоти та гексаметилентетраміну, який є слабкою основою ($pK = 5,0$):



Кількість кислоти, що утворюється в реакції, еквівалентна вмісту солі в досліджуваному розчині. Тому, якщо титрувати H_2SO_4 стандартним розчином NaOH , можливо визначить вміст $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, та відповідно NH_3 . Оскільки формальдегід містить також мурашину

(форміатну) кислоту HCOOH , її необхідно нейтралізувати до початку титрування в присутності фенолфталеїну.

Реагенти: NaOH – стандартний розчин, 0,1 моль/л; HCOH , 40 % розчин (формалін); Фенолфталеїн – індикатор.

У мірну колбу на 100 мл вносять розчин, що аналізують, доливають дистильовану воду до мітки і розмішують. Аліквотну частку розчину (20 або 25 мл) переносять до колби для титрування, приливають 5 мл 40%-ного розчину формальдегіду, який попередньо нейтралізують NaOH , та 2-3 краплі фенолфталеїну. Суміш витримують 1-2 хвилини і титрують стандартним розчином NaOH до появи слабо-рожевого забарвлення розчину. Масу амоніаку $m(\text{NH}_3)$ розраховують за формулою:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} \text{ (г)},$$

де: $M(\text{NH}_3)$ – молярна маса еквіваленту NH_3 (17 г/моль);

$C(\text{NaOH})$ і $V(\text{NaOH})$ – молярна концентрація еквіваленту NaOH (моль/л) і середнє значення об'єму розчину NaOH , витраченого на титрування, мл.

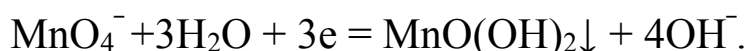
2.2. МЕТОДИ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

2.2.1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Метод перманганатометрії ґрунтується на реакціях окислення відновників перманганат-іоном. Окислення можна проводити в кислому, нейтральному або лужному середовищі. В сильнокислому розчині марганець(VII) в складі KMnO_4 відновлюється до Mn^{2+} :
$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}.$$

Молярна маса еквіваленту перманганату калію дорівнює $M(1/5 \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 158,03/5 = 31,61 \text{ г}.$

При окисленні в нейтральному або лужному середовищі марганець(VII) відновлюється до марганцю(IV), при цьому утворюється бурий осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Отже, величина молярної маси еквіваленту перманганату калію дорівнює $M(1/3 \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/3 = 158,03/3 = 52,68 \text{ г}.$

Стандартний потенціал пари $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$ вищий від $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,59 \text{ В}$. Це означає, що окислювальна здатність перманганату в кислому середовищі значно вище, ніж в лужному.

При титруванні в кислому середовищі утворюються майже безбарвні іони Mn^{2+} , а в лужному середовищі темно-бурий осад дуже заважає фіксуванню точки стехіометричності. Тому в титриметрії використовують KMnO_4 як окисник переважно в кислому

середовищі. Більшість визначень проводять у присутності 1 М H₂SO₄. В присутності хлористоводневої кислоти (або хлоридів) можливе окислення хлорид-іонів перманганатом. Для зменшення дії супряженого окислення хлорид-іонів додають солі Mn²⁺. Нітратна кислота непридатна, оскільки може спричинити ряд побічних процесів.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Приготування та стандартизація розчину перманганату калію

А. Виготовлення вторинного стандартного розчину перманганату калію

Перманганат калію не відповідає вимогам, які ставляться до первинних стандартів. Він, як правило, містить певну кількість домішок діоксиду марганцю. Крім того, концентрація розчину перманганату з часом зменшується внаслідок окислення ним домішок органічних речовин, що потрапляють в розчин як забруднення. На стійкість розчину KMnO₄ впливає також світло, що прискорює розклад солі:



Тому робочий розчин перманганату калію готують спочатку приблизної концентрації (0,1-0,05 моль/л), найкраще в посудині з темного скла, дають відстоятися 7-10 днів (в темноті), після чого за допомогою сифону зливають розчин з осаду (або фільтрують через

скляний фільтр). Перед використанням розчин KMnO_4 стандартизують за первинним стандартом.

Б. Виготовлення розчинів первинних стандартів

Для встановлення точної концентрації розчину KMnO_4 запропоновано оксалатну кислоту ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) або оксалат натрію ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

1. Оксалат натрію обов'язково перекристалізують з водного розчину і сушать при $200\text{-}250^\circ\text{C}$. Перед тим, як взяти точну наважку, сіль сушать протягом 1 години при $110\text{-}120^\circ\text{C}$.
2. Оксалатну (щавлеву) кислоту також перекристалізують з водного розчину і висушують до повітряно-сухого стану. Вона менш зручна, бо в її склад входить кристалізаційна вода, яка може вивітрюватися.
3. Для приготування стандартного розчину, який містить 0,05 або 0,1 молярної маси еквіваленту щавлевої кислоти або оксалату натрію, точно розраховану наважку беруть на аналітичних терезах, кількісно переносять до мірної колби, розчинюють у невеликій кількості дистильованої води, доводять до позначки та добре перемішують.

В. Стандартизація робочого розчину KMnO_4 за щавлевою кислотою

Реакція між оксалат- і перманганат-іонами проходить складно і в першому наближенні може описуватися рівнянням: $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$.

Для прискорення реакції розчин нагрівають до $60\text{-}80^\circ\text{C}$.

Реагенти: $Na_2C_2O_4$ або $H_2C_2O_4$ – стандартний розчин, 0,05 або 0,1 моль/л; H_2SO_4 , 2 моль/л;

Піпеткою відбирають 20 або 25 мл розчину щавлевої кислоти (або оксалату натрію), переносять в конічну колбу для титрування місткістю 250 мл, додають 30 мл сірчаної кислоти і нагрівають до 80-85 °С. Розчин не слід нагрівати до кипіння, оскільки можливий термічний розклад щавлевої кислоти. Гарячий розчин титрують стандартним розчином $KMnO_4$ поволі, краплями, при постійному перемішуванні до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом майже 30 с. Результати обчислюють за формулою:

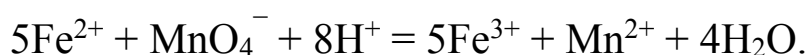
$$C(1/5 KMnO_4) = \frac{C(1/2 H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)} \text{ (моль/л),}$$

де: $C(1/5 KMnO_4)$ і $V(KMnO_4)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) стандартного розчину $KMnO_4$;

$C(1/2 H_2C_2O_4)$ і $V(H_2C_2O_4)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) розчину щавлевої кислоти, витрачений для титрування.

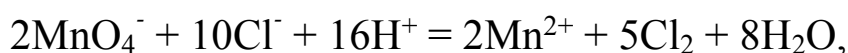
Перманганатометричне визначення заліза(II)

В основі визначення лежить реакція:



Якщо в розчині, що аналізують, знаходяться іони заліза(III), то його спочатку відновлюють до $Fe(II)$. Для цього використовують

сірководень, різні метали, хлорид олова(II). Титрування в сірчаноокислому середовищі не викликає ніяких ускладнень. Присутність в розчині хлорид-іонів приводить, переважно, до перевитрат робочого розчину перманганату калію і до нечіткого визначення точки стехіометричності. Це викликається тим, що реакція між Fe^{2+} і MnO_4^- індукує реакцію між MnO_4^- і Cl^- -іонами:



а хлор, у свою чергу, окислює залізо(II): $2Fe^{2+} + Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$.

Щоб уникнути цього, в розчин додають суміш Рейнгарда-Ціммермана, яка складається з H_2SO_4 , H_3PO_4 і $MnSO_4$. Надлишок Mn^{2+} перешкоджає окисленню Cl^- -іонів, ортофосфорна кислота зв'язує іони Fe^{3+} в безбарвний комплекс, а сірчана кислота створює потрібну концентрацію іонів H^+ .

Реагенти: $KMnO_4$ – стандартний розчин, 0,1(1/5 $KMnO_4$) моль/л; HCl , розбавлена (1:1); H_2SO_4 розбавлена (1:4); H_3PO_4 , конц. або суміш Рейнгарда-Ціммермана (розчиняють 60 г $MnSO_4$ в 500 мл дистильованої води, додають 132 мл концентрованої H_3PO_4 / густина – 1,70 г/см³/ і 140 мл концентрованої H_2SO_4 / густина – 1,84 г/см³/, після чого доводять до 1 л дистильованою водою).

Розчин, що аналізують, підкислюють сірчаною кислотою і титрують робочим розчином перманганату калію до появи світло-рожевого забарвлення. Для більш точного фіксування кінцевої точки титрування в розчин додають декілька мілілітрів концентрованої

фосфорної кислоти, яка зв'язує іони заліза(III), що утворюються в процесі титрування, в безбарвний комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Вміст заліза $m(\text{Fe})$ розраховують за формулою:

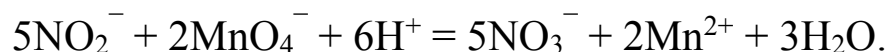
$$m(\text{Fe}) = \frac{C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} \quad (\text{г}),$$

де: $M(\text{Fe})$ – молярна маса еквіваленту заліза, г/моль;

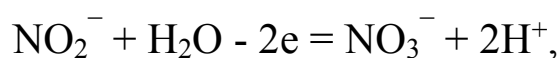
$V_{\text{м.к.}}$ і $V_{\text{ал.}}$ – об'єми мірної колби і аліквотної частки розчину, що аналізують, мл.

Перманганатометричне визначення нітритів

Перманганатометричне визначення нітритів ґрунтується на реакції:



Оскільки окислення нітрит-іонів до нітрат-іонів виражається рівнянням:



тому молярна маса еквіваленту, наприклад, NaNO_2 , дорівнює:

$$M(1/2 \text{NaNO}_2) = 69,0/2 = 34,50 \text{ г/моль}$$

Безпосередньо титрувати нітрити перманганатом не можна, бо в кислому середовищі вони легко розкладаються:



Тому використовують метод зворотнього титрування (тобто титрують надлишок перманганату калію, який не прореагував), стандартним розчином оксалату натрію.

Реагенти: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ та KMnO_4 – стандартні розчини з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 або 0,05 моль/л; H_2SO_4 , 2 моль/л.

Розчин, що аналізують, доводять у мірній колбі на 100 мл дистильованою водою до позначки і перемішують. Піпеткою переносять в колбу для титрування 20 або 25 мл аналізованого розчину, додають 20 мл розчину сірчаної кислоти і 50 мл стандартного розчину перманганату калію (за допомогою мірної піпетки або бюретки), розбавляють 100 мл дистильованої води, нагрівають до 40-50 °С і надлишок KMnO_4 титрують з бюретки (краплями при постійному перемішуванні) стандартним розчином оксалату натрію до зникнення рожевого забарвлення. Вміст $\text{m}(\text{NO}_2^-)$ нітритів розраховують за формулою:

$$m(\text{NO}_2^-) = \frac{C[1/5 \text{KMnO}_4] \cdot V(\text{KMnO}_4) - C(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(1/2 \text{NO}_2^-) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000}$$

де: $C(1/5 \text{KMnO}_4)$ і $V(\text{KMnO}_4)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) стандартного розчину перманганату калію;

$C(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ і $V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) стандартного розчину оксалату натрію, витрачений на титрування надлишку перманганату калію;

$M(1/2 \text{NO}_2^-)$ – молярна маса еквіваленту нітриту (г/моль);

2.2.2. ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Йодометричний метод базується на окислювально-відновних процесах, пов'язаних з відновленням J_2 до J^- -іонів, та з окисненням J^- -іонів до J_2 : $J_2 + 2e = 2J^-$.

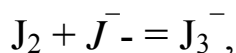
Стандартний потенціал пари $J_2/2J^-$ – невеликий ($E^0 = +0,54 \text{ В}$), тобто йод є окислювачем середньої сили і, навпаки, іон J^- – значно сильніший відновник, ніж іони Mn^{2+} , Cr^{3+} .

Положення пари $J_2/2J^-$ майже в середині таблиці окислювальних потенціалів показує, що існує ряд відновників, що можуть окислюватися вільним йодом (які мають значення $E^0 < +0,54 \text{ В}$). Звідси виникає можливість двоякого використання окислювально-відновних властивостей пари $J_2/2J^-$ в титриметрії: для визначення відновників і для визначення окисників.

Особливості йодометричного титрування

Оскільки потенціал пари $J_2/2J^-$ невеликий, багато йодометричних реакцій є зворотними і не доходять до кінця. Тому необхідно створювати умови, які допомагають реакції протікати до кінця.

Йод – речовина летка, тому титрують при кімнатній температурі. Йод погано розчиняється у воді ($1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), але добре розчиняється в йодиді калію:



тобто реально застосованою на практиці окислювально-відновною парою є: $J_3^- + 2e = 3J^-$, стандартний потенціал якої $E^0 = + 0,54 \text{ В}$.

Трийодид-іон і молекулярний йод поведуться в процесах окислення-відновлення однаково, тому в реакціях переважно пишуть J_2 , а не J_3^- .

Як індикатор в йодометрії використовується крохмаль, чутливість якого дуже висока (помітне синє забарвлення появляється навіть при $C(J_2) = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Але чутливість його різко падає з підвищенням температури.

Йодометричне титрування можна проводити при зміні концентрації водневих іонів у широких межах – від сильно кислого середовища до слаболужного ($pH = 9$). Але в середовищі з $pH > 9$ йод реагує з лугами з утворенням гіпойодид-іонів, які є сильнішим окисником, ніж J_2 : $J_2 + 2OH^- = JO^- + J^- + H_2O$.

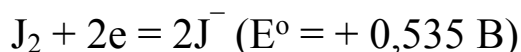
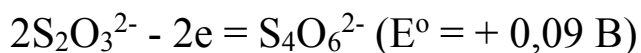
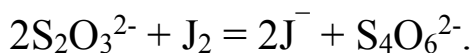
При титруванні відновників розчином J_2 крохмаль додають в розчин відновника до початку титрування і кінець реакції визначають по появі синього забарвлення.

Швидкість реакцій з окисниками досить мала, тому йод, який виділився в результаті реакції, відтитровують через деякий час (за звичай 5 хвилин). Реакційну суміш зберігають в темноті, оскільки в кислих розчинах світло прискорює побічну реакцію окислення йодид-іонів до вільного йоду киснем повітря: $4J^- + 4H^+ + O_2 = 2J_2 + 2H_2O$.

Крохмаль додають лише тоді, коли основна кількість йоду вже відтитрована (розчин має солом'яно-жовтий колір), оскільки йод викликає коагуляцію і розклад крохмалю, а це приводить до неточних результатів титрування.

Визначення відновників

Якщо розчин тіосульфату натрію титрувати розчином йоду, то протікає реакція:



Отже, молярна маса еквіваленту тіосульфату натрію дорівнює її молярній масі: $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 248,2$ г/моль. Молярна маса еквіваленту йоду дорівнює 1/2 його молярної маси (тобто 126,9 г/моль). При титруванні розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ розчином йоду темно-буре забарвлення зникає. Коли весь тіосульфат буде окислений, то одна зайва краплина розчину йоду забарвить розчин в ясно-жовтий колір. Але забарвлення слабке, тому застосовують крохмаль. Тобто кінець титрування визначають за появою синього забарвлення.

Можливий також другий спосіб титрування: розчин йоду титрують розчином тіосульфату натрію до зникнення синього забарвлення. Крохмаль додають близько точки стехіометричності, тобто коли розчин стає світло-жовтого кольору. Знаючи молярну концентрацію еквіваленту розчину йоду і об'єми розчинів йоду і тіосульфату, можна розрахувати молярну концентрацію еквіваленту розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Визначення окисників

Пряме титрування окисників робочим розчином КJ провести неможливо, оскільки неможливо зафіксувати точку еквівалентності, тобто мить, коли закінчилося виділення J_2 , наприклад, при титруванні розчину біхромату калію. В таких випадках використовують *спосіб заміщення*. Він полягає в тому, що спочатку до певного об'єму розчину біхромату (точно відміреного піпеткою) додають надлишок підкисленого сірчаною кислотою розчину йодиду калію. Для закінчення реакції розчин залишають на 5 хвилин в темряві і вільний йод, що виділився, відтитрують робочим розчином тіосульфату натрію. При цьому число витрачених молей-еквівалентів тіосульфату натрію дорівнює числу молей-еквівалентів йоду і відповідно взятій кількості біхромату. Тому для обчислення користуються формулою: $C(1/2Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) = C(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)$.

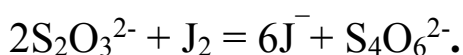
Якщо іони H^+ не приймають участі в реакції, то підкислювати розчин не потрібно. Надлишок КJ потрібний для розчинення J_2 і попередження його летючості. За цим способом можна визначати багато окислювачів, а саме: Cl_2 , Br_2 , $KMnO_4$, $KClO_3$, $CaOCl_2$, нітрити, пероксид водню, солі заліза(III), міді(II) та інші.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Стандартизація робочого розчину тіосульфату натрію за дихроматом калію

Безпосередня реакція між дихроматом калію і тіосульфатом натрію протікає нестехіометрично, тому застосовують метод заміщення. Спочатку використовують реакцію

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, а потім йод, який виділився, відтитровують робочим розчином тіосульфату натрію:



Реагенти: Дихромат калію, 0,05 М розчин; Сірчана кислота, 2 М; Йодид калію, 10%-ий розчин; Тіосульфат натрію, 0,05 М робочий розчин; Крохмаль – 1%-ий розчин.

Бюретку для титрування заповнюють робочим розчином тіосульфату натрію. В титрувальну колбу ємкістю 200-250 мл вносять 10 мл розчину сірчаної кислоти, 10 мл розчину йодиду калію (розчин не повинен забарвлюватися) і мірною піпеткою – 10 мл розчину дихромату калію. Колбу закривають годинниковим склом, перемішують і залишають на 4-5 хвилин в темному місці. Потім годинникове скло ополіскують над колбою дистильованою водою, додають 100 мл води і титрують робочим розчином тіосульфату натрію до жовтувато-зеленого забарвлення. Додають 1 мл розчину крохмалю і продовжують титрувати до зміни забарвлення від темно-

синього до світло-зеленого, характерного для іонів хрому(III). Молярну концентрацію еквіваленту розчину тіосульфату натрію розраховують за формулою, що наведена вище.

Примітка: оскільки за реакцією з KJ молекула $K_2Cr_2O_7$ приєднує 6 електронів ($Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{+3} + 7H_2O$), то молярна маса еквіваленту $K_2Cr_2O_7$ дорівнює $1/6 M(K_2Cr_2O_7) = 294,19:6 = 49,03$ г. Для виготовлення 200 мл 0,05 М розчину $K_2Cr_2O_7$ на аналітичних терезах зважують 0,4903 г $K_2Cr_2O_7$, кількісно переносять його в мірну колбу на 1 л, розчинюють в дистильованій воді, доводять до мітки і перемішують.

Йодометричне визначення міді

Йодометричне визначення міді базується на реакціях:



Молярна маса еквіваленту міді дорівнює атомній масі 63,54 г, оскільки кожний іон Cu^{2+} приймає один електрон.

Порівнюючи значення стандартних потенціалів пари $E^\circ Cu^{2+}/Cu^+ = +0,15V$ і пари $E^\circ I_2/2I^- = +0,54V$ можна було б очікувати окислення іонів Cu^+ розчином I_2 . Але це не трапляється. Причина полягає в малій розчинності CuI , внаслідок чого значно зменшується концентрація іонів Cu^+ . При зміні співвідношення концентрацій окисленої і відновленої форм, тобто $[Cu^{2+}]$ і $[Cu^+]$, змінюється величина окислювально-відновного потенціалу.

Значення потенціалу на початку реакції можна визначити, якщо провести деякі приблизні розрахунки. Залежність потенціалу від концентрації відображається рівнянням: $E = E^{\circ} + 0,058 \lg [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$.

Припустимо, що початкова концентрація іонів одновалентної міді $[\text{Cu}^+] = 0,1 \text{ M}$ і що до розчину додано йодиду калію, концентрація якого також дорівнює $0,1 \text{ M}$. Якщо утворилась деяка незначна кількість осаду CuI , то концентрацію $[\text{Cu}^+]$ в насиченому розчині йодиду міді в присутності $0,1 \text{ M}$ розчину йодиду калію можна розрахувати з добутку розчинності відповідного осаду: $D_{\text{CuI}} = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Звідки $[\text{Cu}^+] = 10^{-12}/10^{-1} = 10^{-11} \text{ моль/л}$.

Тоді $E = 0,15 + 0,058 \lg 10^{-10}/10^{-11} = 0,15 + 0,59 = + 0,74 \text{ В}$.

Тобто ця величина більша за стандартний потенціал пари $\text{I}_2/2\text{I}^- (+0,535 \text{ В})$ і таким чином реакція протікає тільки зліва направо.

Реагенти: Тіосульфат натрію, титрований $0,05 \text{ M}$ розчин; Йодид калію, 10% розчин; Сірчана кислота, 2 M ; Крохмаль 1% -ий розчин

Пробу, що аналізують, в мірній колбі місткістю 100 мл розбавляють дистильованою водою, доводять до мітки і перемішують. Мірною піпеткою переносять в колбу для титрування 10 або 20 мл цього розчину, додають (за допомогою мірного циліндра) 2 мл сірчаної кислоти, $10\text{-}20 \text{ мл}$ розчину йодиду калію, накривають колбу годинниковим склом і залишають в темному місці для завершення реакції на 5 хвилин. Після цього титрують робочим розчином тіосульфату натрію. Крохмаль ($1\text{-}2 \text{ мл}$) додають перед

кінцем титрування, коли розчин з скаламученим осадом буде мати ясно-жовте забарвлення. Синє забарвлення рідини повинно зникнути від однієї краплі титранту і не появлятися декілька хвилин, а осад йодиду міді мусить мати колір слонової кістки. Масу міді $m(\text{Cu})$ обчислюємо по формулі:

$$m(\text{Cu}) = \frac{C(1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} \quad (\text{г}), \text{ де:}$$

$C(1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ і $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) та об'єм тіосульфату натрію; $M(\text{Cu})$ – молярна маса еквіваленту міді, г/моль.

Йодометричне визначення сильної кислоти

Нейтральний розчин йоду і йодату калію не реагують між собою. Однак, якщо до суміші розчинів солей додати сильну кислоту, то аніони JO_3^- окислюють аніони J^- з виделенням вільного йоду: $\text{JO}_3^- + 5\text{J}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Кількість виделеного йоду еквівалентна кількості кислоти. На кожний г/моль-еквівалентів кислоти приходится г/моль-еквівалентів йоду. Йод титрують розчином тіосульфату натрію і за його об'ємом розраховують кількість кислоти. Важливою перевагою йодометричного визначення сильних кислот є велика точність методу, обумовлена високою чутливістю індикатора – розчину крохмалю.

Реагенти: Йодид калію, 10%-ний розчин; KJO_3^- , 3%-ний розчин; Тіосульфат натрію, 0,05 М; Крохмаль, 1%-ний розчин.

Розчин кислоти, що аналізують, розбавляють в мірній колбі на 100 мл дистильованою водою до позначки та перемішують. Для титрування за допомогою піпетки Мора відбирають 20 або 25 мл, додають 10 мл розчину йодиду калію і 5 мл розчину йодату калію. Розчин перемішують і йод, який виділився в результаті реакції, титрують робочим розчином до солом'яно-жовтого кольору, додають 2-3 мл крохмалю і титрують далі до зникнення синього забарвлення. Кількість кислот $m(\text{HCl})$ розраховують за формулою:

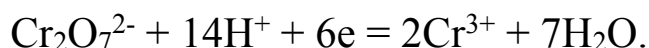
$$m(\text{HCl}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{HCl}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V(\text{HCl}) \cdot 1000} \text{ (г)},$$

де: $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ і $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – об'єм (мл) й молярна концентрація еквіваленту (моль/л) робочого розчину;

$M(\text{HCl})$ і $V(\text{HCl})$ – молярна маса еквіваленту (г/моль) й об'єм (мл) HCl .

2.2.3. ДИХРОМАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

В основі методу лежить реакція окислення відновників дихромат-іонами, в результаті якої відбувається відновлення хрому(VI) до хрому(III):



З цієї реакції видно, що молярна маса еквіваленту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дорівнює $1/6M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, тобто 49,03 г. Окислювально-відновний потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ значною мірою залежить від кислотності

розчину. Згідно з наведеним рівнянням формулу Нернста можна записати: $E = E^{\circ} + 0,058/6 \lg[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]$.

Стандартний потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ дорівнює +1,33В, тобто дихроматом можна титрувати в сильно кислому середовищі, і хлорид-іони (Cl^-) не будуть окислюватися, оскільки стандартний потенціал пари $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ дорівнює +1,36В і практично дорівнює потенціалу пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$. Але при концентрації HCl більше як 2 М, а також при кип'ятінні дихромат окислює Cl^- до Cl_2 .

Ще однією перевагою дихромату калію в порівнянні з перманганатом, як окислювачем, є те, що його перекристалізацією з водного розчину і висушуванням при 200 °С легко отримати хімічно чистий препарат, який точно відповідає формулі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Тому розчин дихромату калію відносять до первинних стандартів.

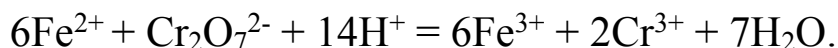
Недоліком дихромату калію є зелене забарвлення іонів Cr^{3+} , що заважає фіксуванню точки стехіометричності.

Як індикатори рекомендуються дифеніламін, дифенілсульфонова кислота (натрієва або барієва сіль) і фенілантранілова кислота. Найбільш важливим є застосування дихроматометрії для визначення заліза в сплавах, рудах, шлаках та інших об'єктах.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Дихроматометричне визначення заліза(II)

В основі дихроматометричного визначення заліза(II) лежить реакція:



В процесі титрування збільшується концентрація іонів Fe^{3+} і зростає потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, що приводить до часткового окислення дифеніламіну, в результаті чого його забарвлення зникає ще до досягнення точки стехіометричності (значення потенціалу в цій точці дорівнює +1,387В, а інтервал переходу забарвлення дифеніламіну (0,73-0,79В). Щоб запобігти цьому, до розчину перед титруванням додають фосфорну кислоту, яка зв'язує іони заліза(III) в комплексну сполуку $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ і зменшує потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Крім того, необхідно досягнути високої кислотності розчину. Для досягнення цього к розчину, який досліджують, додають суміш сірчаної та ортофосфорної кислоти.

Реагенти: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, стандартний розчин, 0,05 або 0,1 (1/6 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) моль/л; суміш $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$: обережно змішують 150 мл H_2SO_4 ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) з 500 мл дистильованої води. Після охолодження додають 150 мл H_3PO_4 ($\rho = 1,70 \text{ г/см}^3$) і розбавляють суміш водою до 1 л.; дифеніламін – 1%-ий розчин в концентрованій H_2SO_4).

Пробу, що аналізують, доводять в мірній колбі дистильованою водою до позначки. Піпеткою відбирають її аліквотну частину (20-25 мл), переносять в колбу для титрування, додають 25 мл суміші

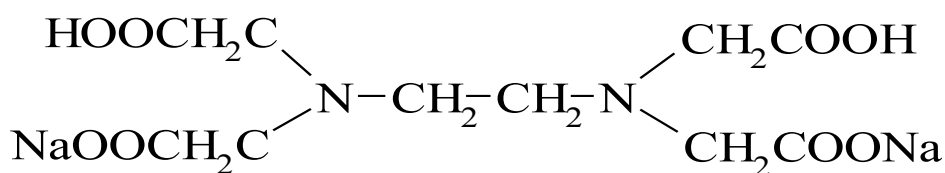
сірчаної та фосфорної кислот, 1-2 краплі дифеніламіну (не більше, бо може виникнути зелене забарвлення). Титрують з бюретки стандартним розчином дихромату калію краплями, добре перемішуючи (особливо в кінці титрування) до появи синьо-фіолетового забарвлення розчину. Вміст заліза(II) розраховують за формулою:

$$m(\text{Fe}) = \frac{C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} \text{ (г)},$$

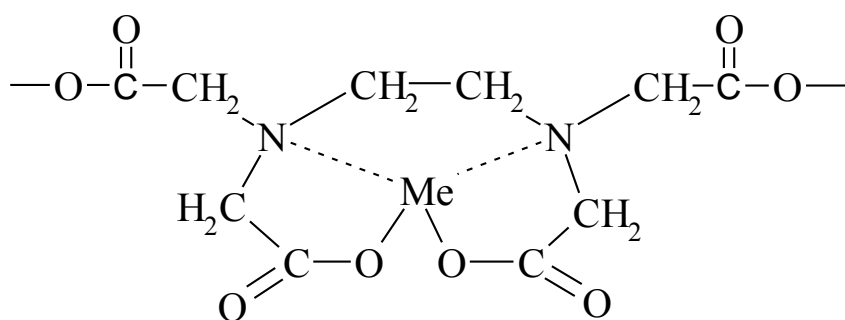
де: $C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ і $V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) стандартного розчину дихромату калію; $M(\text{Fe})$ – молярна маса еквіваленту заліза, г/моль.

2.3. МЕТОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Розділ титриметрії, в якому як титранти використовуються комплекси, має назву комплексометрія або хелатометрія. Найчастіше при цьому використовують етілендіамінтетраоцетову кислоту (комплексон II) або її похідні, які утворюють з іонами більшості металів безбарвні розчинні комплекси циклічної структури або хелати. Сама кислота малорозчинна, тому за звичай застосовують її динатрієву сіль (комплексон III, ЕДТА – етілендіамінтетраацетат натрію або трилон Б). Тоді метод має назву «трилонометрія». Формула трилону Б приведена нижче, а умовно її позначають: H_2Y^{2-} .



Більшість іонів металів заміщує атоми водню карбоксильних угруповань ЕДТА, одночасно утворюючи координаційний зв'язок з азотом аміногрупи. Внаслідок цього виникають хелати. Будову комплексу двовалентного металу можна схематично представити таким чином:



В залежності від кислотності розчину та відносної стійкості комплексів з іоном металу може реагувати молекулярна форма реагенту H_4Y або одна з іонних форм (ЕДТА): H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} . Важливо те, що з різними металами в різних умовах завжди утворюються комплексні сполуки, в яких відношення металу до ліганду дорівнює 1:1. Це відрізняє ЕДТА від більшості інших комплексоутворювачів. Тому його молярна маса еквіваленту дорівнює молярній масі.

Індикатори методу комплексометрії

Кінцеву точку титрування в методі комплексометрії визначають за допомогою індикаторів, які утворюють з іонами металів розчинні забарвлені комплексні сполуки – хелати. Такі

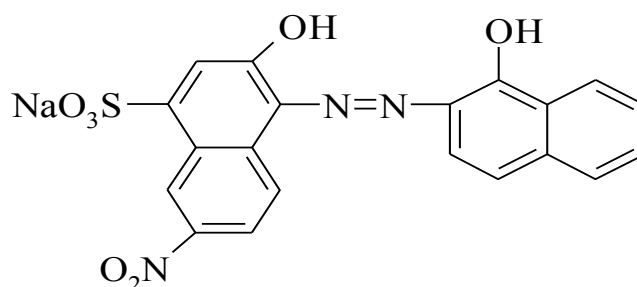
індикатори мають назву «металохромні» або «металоіндикатори». Розчини індикаторів та відповідних хелатів відрізняються за кольором. При додаванні трилону Б забарвлений комплекс металу з індикатором руйнується внаслідок утворення безбарвного трилонату металу, який є більш стійким. При цьому виділяється індикатор іншого кольору, тобто ми бачимо зміну кольору:



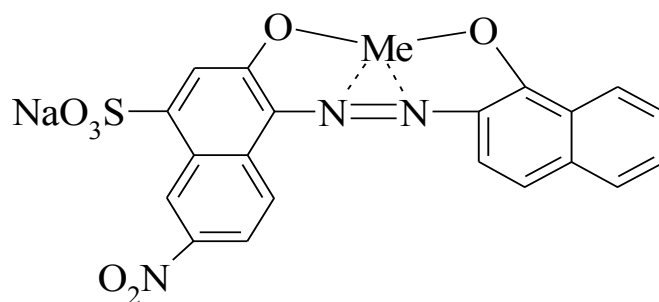
червоний безбарв. безбарв. синій

Металохромні індикатори в водних розчинах нестійкі, тому їх використовують у вигляді суміші з хлоридом натрію в співвідношенні 1:100. Нижче наведені деякі з індикаторів.

Еріохром чорний Т (ЕХЧ-Т)



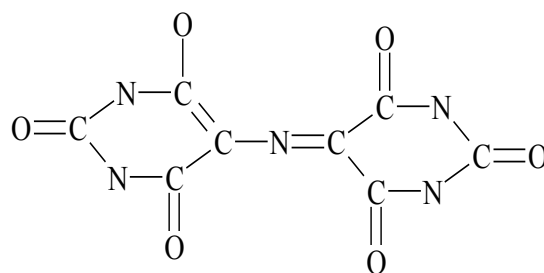
ЕХЧ-Т (натрієва сіль 1-оксі-2-нафтілазо-6-нафтол-2-нітро-4-сульфоїкислоти), як і більшість металохромних індикаторів, має кислотно-основні властивості, і в залежності від рН середовища може існувати в трьох різнокольорових формах: при рН < 7 – вино-червоний, при рН 7-11 – синій, а при рН > 11,5 – оранжево-жовтий. В слаболужному середовищі (рН 7-11) він взаємодіє з іонами магнію, кальцію, цинку, кадмію та ін., з якими утворює комплексні сполуки вино-червоного кольору:



При додаванні ЕДТА іони металу утворюють з ним більш стійкі комплексні сполуки і в к. т. т. розчин набуває синього кольору, відповідно до кольору ЕХЧ-Т при рН 7-11.

Мурексид (амонійна сіль пурпурової кислоти) в залежності від рН розчину існує також в різнокольорових формах: при рН < 9 червоно-фіолетовій, при рН 9-10 – фіолетовій й при рН > 10 – синє-фіолетовій. З іонами кальцію, нікелю, кобальту та інших металів він утворює червоні або жовті комплексні сполуки, які при додаванні ЕДТА перетворюються на більш стійкі трилонати.

Мурексид (ПК)



Вплив рН середовища на комплексонометричне титрування

Комплексонометричне титрування треба проводити при певному значенні рН. В кислому середовищі (рН < 3) утворюються менш стійкі комплекси. В сильнолужному середовищі (рН > 10) можливе утворення осадів гідроксидів більшості катіонів.

Треба також брати до уваги, що внаслідок утворення комплексу в розчин поступають іони водню і рН знижується. Щоб підтримати необхідне значення рН найчастіше додають буферну суміш (NH_4Cl , NH_4OH), рН якої 8-9. Для упередження утворення осадів та для маскуванню окремих катіонів одночасно, в розчин вводять сполуки, які утворюють безбарвні комплекси: тартрати, оксалати, фториди та ін.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Приготування і стандартизація розчину трилону Б

Реагенти: Трилон Б; Амоніачний буферний розчин (рН 8-9); MgSO_4 , первинний стандартний розчин, 0,05 або 0,1 моль/л (готують по точній наважці, яку беруть на аналітичних терезах і розчиняють в мірній колбі ємністю 100 мл дистильованою водою); Еріохром чорний Т, індикатор (суха суміш з NaCl 1:100).

А. Для приготування 200-250 мл 0,05М розчину трилону Б беруть відповідну наважку на технічних терезах. Хімічна формула – $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (молярна маса дорівнює 372,2 г/моль). Отриману наважку розчиняють в гарячій дистильованій воді, охолоджують, доводять до позначки та перемішують.

Б. Точну концентрацію трилону Б встановлюють титруванням первинного стандартного розчину MgSO_4 з індикатором ЕХЧ-Т при рН 8-9 у присутності амоніачного буферу.

До колби для титрування піпеткою додають 20 або 25 мл розчину MgSO_4 , 10 мл амоніачного буферного розчину, 20-30 мг індикатору і титрують розчином трилону Б до переходу вино-червоного кольору

розчину в синій. Визначають об'єм $V(\text{ТБ})$ розчину трилону Б, витраченого на титрування, знаходять його середнє значення та розраховують молярну концентрацію еквіваленту трилону Б $C(\text{ТБ})$ за формулою:

$$C(\text{ТБ}) = \frac{C(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{ТБ})} \text{ (моль/л),}$$

де: $C(\text{MgSO}_4)$ і $V(\text{MgSO}_4)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) розчину MgSO_4 .

Визначення загальної твердості води

Загальна твердість води характеризується присутністю розчинних солей (гідрокарбонатів, хлоридів та ін.) кальцію та магнію і визначається трилонометричним методом.

Реагенти: Трилон Б, 0,05 М; Амоніачний буферний розчин (рН 8-9); Еріохром чорний Т – індикатор (суха суміш з NaCl 1:100).

За допомогою мірної піпетки відбирають 100 мл води, додають 10 мл амоніачного буферу і 20-30 мг індикатору ЕХЧ-Т. При цьому розчин забарвлюється в вино-червоний колір. Його титрують розчином трилону Б до зміни кольору на синій від однієї краплини розчину. Обчислення загальної твердості води проводять за формулою:

$$T(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{ТБ}) \cdot V(\text{ТБ}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})} \text{ (ммоль/л),}$$

де: $T(H_2O)$ – твердість води, ммоль/л; $C(TБ)$ і $V(TБ)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) й об'єм (мл) розчину трилону Б, використаного на титрування; $V(H_2O)$ – об'єм (мл) води, що аналізували.

Визначення кальцію та магнію при їх одночасній присутності

Спочатку визначають сумарний вміст кальцію та магнію, титруючи суміш в аміачному буферному розчині з індикатором еріохром чорний Т (А). Потім в окремій пробі визначають вміст кальцію титруванням при $pH > 11$ з індикатором мурексидом (Б). Вміст магнію (В) обчислюють за різницею.

Реагенти: Трилон Б, 0,05 М; Амоніачний буфер pH 8-9; NaOH, 2 М; ЕХЧ-Т і мурексид, індикатори (сухі суміші з NaCl 1: 100).

А. Визначення сумарного вмісту кальцію та магнію

В колбу для титрування відбирають мірною піпеткою 20-25 мл розчину, який аналізують, додають 10 мл амоніачного буферу, 25 мл дистильованої води, 30-40 мг еріохрому чорного Т. Розчин набуває вино-червоного кольору. Титрують розчином трилону Б до зміни забарвлення від однієї краплини в синю. Визначають об'єм трилону Б (V_A).

Б. Визначення вмісту кальцію. В колбу для титрування відбирають мірною піпеткою 20 або 25 мл розчину, який аналізують, додають 5 мл розчину NaOH, 30 мл дистильованої води та 20-30 мг мурексида. Розчин при цьому набуває червоного кольору. Титрування проводять розчином трилону Б до зміни забарвлення на фіолетове. Визначають об'єм трилону Б (V_B) та розраховують кількість кальцію в перерахунку на CaO за формулою:

$$m(\text{CaO}) = \frac{C(\text{ТБ}) \cdot V_B(\text{ТБ}) \cdot M(\text{CaO}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000},$$

де: $m(\text{CaO})$ і $M(\text{CaO})$ – маса в суміші (г) й молярна маса еквіваленту (г/моль) CaO; V_B (ТБ) – об'єм (мл) розчину трилону Б, використаного на титрування з мурексидом.

В. Визначення вмісту магнію

Розраховують кількість магнію в перерахунку на MgO за формулою:

$$m(\text{MgO}) = \frac{C(\text{ТБ}) \cdot [V_A(\text{ТБ}) - V_B(\text{ТБ})] \cdot M(\text{MgO}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000}, \text{ де:}$$

$m(\text{MgO})$ і $M(\text{MgO})$ – маса в розчині (г) й молярна маса еквіваленту (г/моль) оксиду магнію; V_A (ТБ) – об'єм (мл) розчину трилону Б, використаного на титрування з індикатором ЕХЧ-Т.

Визначення сульфат-іону

Метод комплексонометричного титрування використовується також для кількісного визначення деяких аніонів, наприклад, сульфат-іону.

Спочатку сульфат-іони осаджують у вигляді $BaSO_4$, додаючи розчин $BaCl_2$ відомої концентрації у надлишку. Осад не відокремлюють. Надлишок $BaCl_2$ відтитровують трилоном Б в присутності трилонату магнію з індикатором еріохром чорний Т.

Іони Ba^{2+} з ЕХЧ-Т забарвлених комплексів не утворює, але витісняє магній з його комплексу з трилоном Б. При цьому утворюється комплексна сполука магнію з індикатором винно-червоного кольору. Наприкінці титрування розчин забарвлюється в синій колір, який відповідає кольору вільного індикатору.

Реагенти: Трилон Б, 0,05 М; $BaCl_2$ 0,05 М; HCl 2 М; Амоніачний буфер, який містить трилонат Mg^{2+} ; Еріохром чорний Т, індикатор (суха суміш з $NaCl$ (1:100)).

До 10 мл розчину, що аналізують і відбирають мірною піпеткою в колбу для титрування, додають 0,5-1,0 мл розчину HCl і 15 мл $BaCl_2$ (1,5-ний надлишок). Кип'ятять 15-20 хв, охолоджують і додають 10 мл амоніачного буферу, якій містить трилонат магнію та 30-40 мг індикатору ЕХЧ-Т. При цьому розчин забарвлюється в червоний колір. Титрують розчином трилону Б до зміни забарвлення розчину в

синій колір. Проводять обчислення кількості сульфат-іону $m(\text{SO}_4^{2-})$ за формулою:

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{[C(\text{TБ}) \cdot V(\text{TБ}) - C(\text{BaCl}_2) \cdot V(\text{BaCl}_2)] \cdot M(\text{SO}_4^{2-}) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} \quad (\text{г}),$$

де: $C(\text{TБ})$ і $V(\text{TБ})$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) й об'єм (мл) розчину трилону Б, який пішов на титрування;

$C(\text{BaCl}_2)$ і $V(\text{BaCl}_2)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) й об'єм (мл) розчину BaCl_2 ;

$M(\text{SO}_4^{2-})$ – молярна маса еквіваленту сульфат-іону, г/моль.

2.4. МЕТОДИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ

В основу методів осаджувального титрування покладені реакції утворення важкорозчинних сполук. Таких реакцій існує велика кількість, але тільки деякі з них можна використовувати в титриметричному аналізі. Це пояснюється тим, що утворення важкорозчинного осаду утруднює спостереження за зміною забарвлення індикаторів, осад утворюється повільно, особливо при досягненні к. т. т. Крім цього, осад здібні адсорбувати своєю поверхнею іони, які присутні в розчині, що аналізується.

Кінець титрування у методах осаджувального титрування можливо фіксувати за допомогою індикаторів або без них. Якщо індикатор не застосовують, то титрують до закінчення утворення осаду (або помутніння) в місці падіння краплі титранту. Слід визначити, що в цих методах немає загальних індикаторів; в кожному

випадку вибирають індикатор в залежності від реакції, умов її проведення та порядку титрування.

Важливими умовами використання реакцій утворення важкорозчинних осадів є такі:

1. осад повинен бути практично нерозчинним;
2. осадження важкорозчинної сполуки повинно проходити достатньо швидко; утворення пересичених розчинів небажано;
3. результати титрування не повинні викривлятися явищем співосадження;
4. можливість фіксування кінцевої точки титрування (к. т. т.).

Назва методів осаджувального титрування виникає від назви робочих розчинів, які використовують. К ним відносяться аргентометрія, тіоціанатометрія (роданометрія), меркуро- і меркуриметрія.

2.4.1. АРГЕНТОМЕТРІЯ

Метод аргентометричного титрування ґрунтується на реакціях утворення важкорозчинних сполук срібла: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \Leftrightarrow \text{AgX}\downarrow$, де X галогенід- або тіоціанат-іони і широко використовуються для їх визначення, особливо при аналізі природних і технічних вод. В залежності від природи індикатора, який застосовують, методи аргентометрії поділяються на способи Мора, Фаянса і Фольгарда.

Спосіб МОРА. Ідея визначення хлоридів прямим та іонів срібла зворотнім титруванням оснований на утворенні в к. т. т. цегляно-червоного осаду хромату срібла. Точну концентрацію робочого розчину AgNO_3 встановлюють титруванням первинного стандартного розчину NaCl з індикатором – насиченим розчином хромату калію.

Спосіб Мора неможна застосовувати у присутності аніонів, які реагують в нейтральному середовищі з іонами срібла (наприклад, карбонатів, фосфатів, сульфатів, сульфідів, ціанідів та ін.), а також в присутності іонів, які реагують з хромат-іонами (барію, свинцю та ін.).

Визначення хлоридів виконують при рН 6,6-10,0. В присутності вільної кислоти червоний осад хромату срібла розчиняється, що заважає встановленню к. т. т. Заважають також солі алюмінію та заліза, які внаслідок гідролізу надають розчину кислу реакцію. Заважають фіксуванню к. т. т. забарвлені іони нікелю, міді, кобальту.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Визначення хлоридів у воді за Мором

Реагенти: Хлорид натрію, 0,05 моль/л розчин; Нітрат срібла, ~0,05 моль/л розчин; Дихромат калію, 5 % або насичений водний розчин.

А. Стандартизація розчину нітрату срібла

До колби для титрування піпеткою додають 20 або 25 мл первинного стандартного розчину хлориду натрію, 20 мл дистильованої води, 5-7 крапель розчину індикатора і повільно

додають з бюретки невеликими порціями при енергійному перемішуванні (збовтуванні) робочий розчин нітрату срібла. Титрування закінчують, коли спостерігається зміна кольору розчину з осадом AgCl від жовтого до цегляно-червоного при додаванні однієї краплі титранту. Визначають об'єм $V(\text{AgNO}_3)$ і обчислюють молярну концентрацію еквіваленту робочого розчину нітрату срібла за формулою:

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)} \text{ моль/л,}$$

де: $C(\text{NaCl})$ і $V(\text{NaCl})$ молярна концентрація еквіваленту (моль/л) та об'єм (мл) первинного робочого розчину хлориду натрію;

Б. Визначення хлорид-іонів у воді

Пробу води, що аналізують, розводять дистильованою водою до позначки та добре перемішують. Аліквотну частину розчину за допомогою піпетки та 5-7 крапель розчину індикатору K_2CrO_4 додають до колби для титрування і повільно титрують додаванням робочого розчину AgNO_3 до зміни кольору розчину з осадом від жовтого до цегляно-червоного. Визначають $V(\text{AgNO}_3)$. Обчислюють масу хлоридів $m(\text{Cl})$ за формулою:

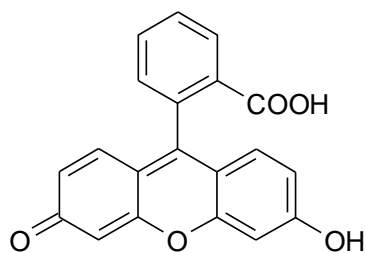
$$m(\text{Cl}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl}^-) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}, \text{ г, де}$$

$M(\text{Cl}^-)$ – молярна маса еквіваленту (моль/л) хлорид-іонів; $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл, $V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, що аналізують, мл.

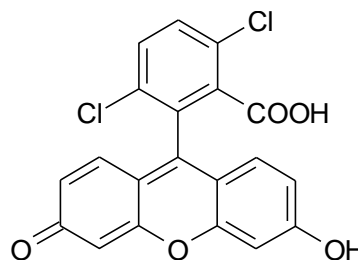
Спосіб ФАЯНСА. Цей спосіб ґрунтується на використанні адсорбційних індикаторів – сполук, аніони яких мають різний колір в розчині та на поверхні осаду. В основу визначення покладені колоїдні властивості осадів галогенідів срібла, які утворюються за реакцією: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}\downarrow$. При цьому утворюється колоїдна частинка важкорозчинного галогеніду срібла, яка володіє дуже високою адсорбційною здібністю. Однак, у першу чергу вона адсорбує ті іони, з яких сама складається. До точки стехіометричності в розчині буде надлишек хлорид-іонів, тому колоїдна частинка хлориду срібла буде адсорбувати хлорид-іони і здобуде негативний заряд: $[(\text{AgCl})_n \cdot m\text{Cl}^-]^-$. В точці стехіометричності колоїдна частинка втрачає заряд: $[(\text{AgCl})_n]$. Це так звана ізоелектрична точка. Одна-дві краплини надлишку нітрату срібла призводить до надлишку в розчині іонів срібла, які колоїдна частинка і адсорбує на своїй поверхні, здобуваючи позитивний заряд: $[(\text{AgCl})_n \cdot m\text{Ag}^+]^+$. Тепер позитивний заряд дозволяє колоїдній частинці адсорбувати аніон барвника на своїй поверхні, яка забарвлюється при цьому в певний колір.

Адсорбційні індикатори

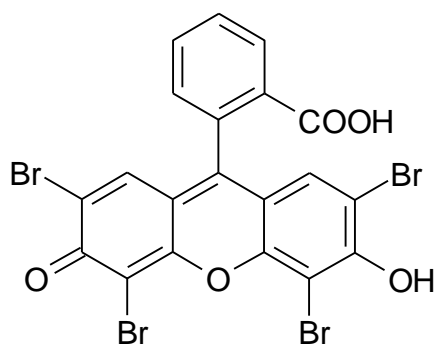
Як індикатори використовують флуоресцеїн (I), 3,6-дихлорфлуоресцеїн (II) і еозин (III):



I - ФЛУОРЕСЦЕЇН



II-3,6-ДИХЛОРФЛУОРЕСЦЕЇН



III – ЕОЗИН

Титрування з флуоресцеїном треба проводити у нейтральному середовищі. При збільшенні кислотності концентрація аніонів флуоресцеїну стає настільки незначною, що вони не адсорбуються на поверхні осаду. Присутність вільного луку заважає визначенню, внаслідок утворення бурого осаду оксиду срібла. Дихлорфлуоресцеїн є більш сильною кислотою ($pK = 4$), ніж флуоресцеїн ($pK = 8$), що дає можливість визначати хлориди у присутності солей алюмінію, заліза, цинку. Титруванню заважають усі іони, які перелічено при застосуванні способу Мора, за винятком Ba^{2+} і Pb^{2+} .

Флуоресцеїном та дихлорфлуоресцеїном можна також користуватись для визначення бромідів, йодидів та тіоціанатів. Але у цьому випадку краще користуватись еозином ($pK = 2$), так як цей індикатор дає більш різкий перехід забарвлення і може застосовуватись у більш широкому інтервалі концентрацій іонів водню (pH 3-10).

Примітка: Титрування має проводитись при розсіяному освітленні, тому що при прямому сонячному світлі осад хлориду срібла швидко темніє і к. т. т. визначається нечітко. Належить додавати як можна меншу кількість адсорбційного індикатора,

інакше в розчині залишиться багато неадсорбованого індикатора і тому зміна кольору буде значно менш різкою.

Визначення хлоридів у воді за Фаянсом

Реагенти: нітрат срібла – стандартний розчин; флуоресцеїн, 0,25 % спиртовий розчин.

А. Стандартизація розчину нітрату срібла

Проводиться методом Мора.

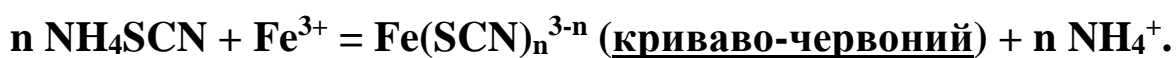
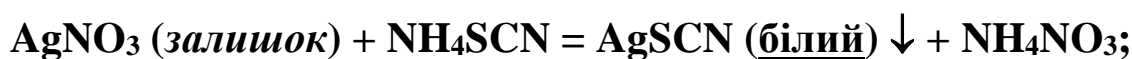
Б. Визначення хлоридів у воді

Пробу води, що аналізують, розводять дистильованою водою до позначки та добре перемішують. Аліквотну частину розчину (20 або 25 мл) за допомогою піпетки, 20 мл дистильованої води та 2 краплі розчину індикатора додають до колби для титрування і повільно титрують розчином AgNO_3 до появи блідо-рожевого забарвлення осаду. Визначають об'єм $V(\text{AgNO}_3)$ і обчислюють масу хлоридів за формулою:

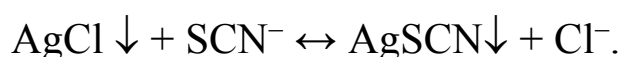
$$m(\text{Cl}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl}^-) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000},$$

де: $m(\text{Cl})$ – маса хлоридів, г; $M(\text{Cl}^-)$ – молярна маса еквіваленту хлорид-іонів, г/моль; $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл; $V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, що аналізують, мл.

Спосіб ФОЛЬГАРДА. Цей метод ґрунтується на титруванні іонів срібла стандартним розчином тіоціанату калію або амонію у присутності іонів заліза(III) як індикатора. Для визначення хлоридів, бромідів, ціанідів, карбонатів, хроматів, фосфатів, сульфідів користуються зворотнім титруванням. До розчинів, що аналізують, додають надлишок робочого стандартного розчину нітрату срібла, а потім залишок іонів срібла титрують тіоціанатом калію (або натрію чи амонію). Після досягнення точки стехіометричності з'являється надлишок тіоціанат-іонів, які утворює з іонами індикатора сполуку криваво-червоного кольору. Рівняння хімічних реакцій при цьому будуть такі:



При титруванні залишку іонів срібла у присутності осаду AgCl виникають деякі утруднення. Порівняння значень констант розчинності хлориду та тіоціанату срібла ($K^s_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$ і $K^s_{\text{AgSCN}} = 10^{-12}$) показує, що розчинність тіоціанату срібла менша, тому надлишок тіоціанат-іонів може дуже повільно реагувати з осадом хлориду срібла:



В кінці титрування деякий надлишок тіоціанатів утворює забарвлений комплекс з іонами заліза (3+). Це забарвлення не є стійким і зникає при струшуванні, оскільки осад тіоціанату срібла містить, зазвичай, деяку кількість адсорбованих іонів срібла. Одночасно може проходити вказана вище реакція, що утруднює точне встановлення к. т. т. Щоб запобігти похибці, можна

попередньо відфільтрувати осад хлориду срібла, а потім аналізувати фільтрат. Значно простіший наступний засіб: перед титруванням до розчину додають 1-2 мл CCl_4 (чотирихлористий вуглець) або CHCl_3 (хлороформ). Ці важкі органічні розчинники, що не змішуються з водою, змочують поверхню осаду AgCl та заважають взаємодії осаду з тіоціанат-іонами.

Титрування за Фольгардом не можна проводити у присутності катіонів, які осаджуються тіоціанатами (Cu^{2+} , Hg^{2+} та інші), а також сполук, які спроможні окислювати іони CNS^- . Титр тіоціанатів встановлюють за стандартним розчином нітрату срібла.

Визначення хлоридів у воді за Фольгардом

***Реагенти:** Нітрат срібла – стандартний розчин; Тіоціанат калію або амонію – робочий розчин, 0,05 моль/л; $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, індикатор – 0,05 моль/л ; хлороформ.*

А. Стандартизація розчину тіоціанату

До колби для титрування додають 20 або 25 мл стандартного розчину нітрату срібла, 20 мл дистильованої води, додають 2 мл розчину індикатора, 2 мл хлороформу та повільно титрують розчином тіоціанату малими порціями з бюретки та добре перемішуючи. Титрування закінчують після появи слабкого рожевого забарвлення розчину над осадом, який не зникає при струшуванні. Визначають об'єм розчину тіоціанату $V(\text{KCNS})$ та розраховують молярну концентрацію еквіваленту тіоціанату за формулою:

$$C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$C(\text{KCNS}) = \frac{\dots}{V(\text{KCNS})},$$

де: $C(\text{KCNS})$ – молярна концентрація еквіваленту тіоціанату калію, моль/л;

$V(\text{AgNO}_3)$ – об'єм розчину нітрату срібла, мл.

В. Визначення хлоридів у воді

Отриману в мірній колбі пробу води розводять до мітки дистильованою водою та добре перемішують. Аліквотну частину цього розчину (20 мл) піпеткою переносять до колби для титрування і додають з бюретки 30 мл стандартного розчину нітрату срібла. Через деякий час до розчину, що аналізують, додають 2 мл розчину індикатору, 2 мл органічного розчинника, повільно титрують розчином тіоціанату малими порціями та добре перемішують. Титрування закінчують після появи слабкого рожевого забарвлення розчину над осадом, який не зникає при енергійному струшуванні. Визначають об'єм тіаціанату та розраховують вміст хлоридів за формулою:

$$m(\text{Cl}) = \frac{([C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C(\text{KCNS}) \cdot V(\text{KCNS})] \cdot M(\text{Cl}^-) \cdot V_{\text{МК}})}{V(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000},$$

де: $m(\text{Cl})$ – маса хлоридів в пробі, що аналізують, г;

$C_{\text{M}}(\text{AgNO}_3)$ і $V(\text{AgNO}_3)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) та об'єм (мл) стандартного розчину нітрату срібла;

$C(\text{KCNS})$ і $V(\text{KCNS})$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) та об'єм (мл) робочого розчину тіоціанату калію;

$M(\text{Cl}^-)$ – молярна маса еквіваленту хлориду, г/моль;

$V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – аліквотна частина проби, мл.

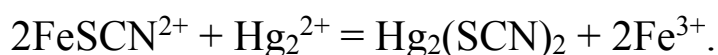
2.4.2. МЕРКУРОМЕТРІЯ

При застосуванні методу меркурометричного титрування необхідно дотримуватись обережності: солі ртуті (I) отруйні!

Метод ґрунтується на утворенні малорозчинних солей ртуті(I) з галогенідами та деякими іншими аніонами: $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{X}^- = \text{Hg}_2\text{X}_2\downarrow$. Робочим є розчин нітрату ртуті(I), який готують з препарату $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, наважку якого розчиняють у 0,2 моль/л розчині HNO_3 . У нітраті ртуті(I) можуть знаходитись домішки ртуті(II). З метою вилучення цих іонів з розчину додають трохи металічної ртуті та збовтавши, залишають на добу. При цьому протікає реакція: $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+}$.

Розчин стандартизують за стандартним розчином хлориду або броміду калію. Розчин хлориду натрію іноді використовують з метою визначення солей Hg_2^{2+} за принципом реверсивного титрування. Як індикатор найчастіше застосовують тіоціанатні комплекси заліза(III) або дифенілкарбазон.

При використанні першого з названих індикаторів спостерігається знебарвлення тіоціанатного комплексу заліза(III) під дією іонів ртуті(I), внаслідок утворення осаду:



Малорозчинний тіоціанат ртуті(I) утворюється одночасно з хлоридом ртуті(I) і знебарвлення розчину має місце в області стрибку титрування. Тіоціанат заліза(III) одержують безпосередньо в розчині, який аналізують, додаючи до нього 1 мл 0,05 М розчину NH_4SCN та 2 мл концентрованого розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Дифенілкарбазон вважається адсорбційним індикатором, тому у к. т. т. він забарвлює суспензію Hg_2Cl_2 в синьо-фіолетовий колір. Індикатор (2-3 краплі 1-2 % спиртового розчину) додають перед закінченням титрування. При появі надлишку нітрату ртуті(I) протікає окислення Hg_2^{2+} до Hg^{2+} з одночасним відновленням діфенілкарбазона до дифенілкарбазиду. На поверхні осаду при цьому утворюється забарвлений дифенілкарбазид ртуті(I). Передчасне додавання індикатору може призвести до передчасного утворення іонів ртуті(II) та виникненню забарвлення до к. т. т. Використання дифенілкарбазону дозволяє визначати галогеніди у сильнокислому середовищі від 0,2 до 5,0 М за нітратною кислотою, та в каламутних і забарвлених розчинах.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Визначення хлоридів у воді

з тіоціанатом заліза(III) як індикатором

Реактиви: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ – робочий розчин; KCl (NaCl) – стандартний розчин, 0,05 моль/л; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – 20 %-ний розчин; NH_4SCN – 0,05 моль/л; HNO_3 – 0,2 моль/л

А. Стандартизація розчину нітрату ртуті(I)

У колбу для титрування за допомогою піпетки відміряють 20 або 25 мл стандартного розчину хлориду калію (натрію), додають точно 1 мл розчину тіоціанату амонію, 2-3 мл розчину нітрату заліза(III) та перемішують. Розчин забарвлюється в інтенсивно червоний колір. Титрування азотнокислою ртуттю проводять при постійному перемішуванні до зникнення червоного забарвлення. Визначають об'єм (V_A) розчину нітрату ртуті(I), який було витрачено на титрування стандартної проби. Одночасно проводять контрольний дослід. До 25 мл дистильованої води додають точно 1 мл розчину тіоціанату амонію, 2-3 мл розчину нітрату заліза(III) і титрують до зникнення червоного забарвлення (титрант додають по краплям і ретельно перемішують кожну порцію наданого розчину). Записують об'єм (V_K) розчину нітрату ртуті(I), який було витрачено на контрольне титрування. Розраховують молярну концентрацію еквіваленту $C(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$ робочого розчину за формулою:

$$C(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{V(\text{KCl}) \cdot C(\text{KCl})}{V_A(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) - V_K(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)} \quad (\text{моль/л}),$$

де: $V(\text{KCl})$ – об'єм стандартного розчину, мл;

$C(\text{KCl})$ – молярна концентрація еквіваленту стандартного розчину, моль/л;

Б. Визначення хлоридів у воді

У колбу для титрування за допомогою піпетки відміряють 20 або 25 мл розчину, що аналізують, додають точно 1 мл розчину тіоціанату амонію, 2-3 мл розчину нітрату заліза(III) та ретельно

перемішують. Робочий розчин нітрату ртуті(І) додають невеликими порціями, постійно перемішуючи до зникнення інтенсивно червоного забарвлення. Вимірюють об'єм (V_A) розчину нітрату ртуті(І), який було витрачено на титрування проби. Одночасно проводять контрольний дослід, як це робилось при стандартизації розчину нітрату ртуті(І) та записують об'єм (V_K) розчину нітрату ртуті(І), який було витрачено на контрольне титрування. Розраховують вміст хлоридів $m(\text{Cl}^-)$ в пробі, що аналізують за формулою:

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{C(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)[V_A(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) - V_K(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)]M(\text{Cl}^-) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V(\text{Cl}^-) \cdot 1000} (\Gamma),$$

де: $M(\text{Cl}^-)$ – молярна маса еквіваленту хлорид-іону, г/моль;

$V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл.

Визначення хлоридів у воді з індикатором дифенілкарбазоном

***Реагенти:** $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ – робочий розчин; HNO_3 – розчин, 25 %;
Дифенілкарбазон – 1%-ний спиртовий розчин.*

За допомогою аналітичних терезів зважують біля 0,3 г хімічно чистого препарату хлориду натрію. Наважку кількісно переносять до мірної колби місткістю 100 мл, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, доводять до позначки та ретельно перемішують. За допомогою піпетки відбирають 10 мл отриманого розчину та переносять до колби для титрування, куди додають 1-2 мл нітратної кислоти і титрують, додавши спочатку 7-8 мл робочого розчину,

потім вносять 7-8 крапель індикатору і продовжують титрування до появи синьо-фіолетового забарвлення. Це титрування є орієнтовним. Повторюють титрування з новою порцією розчину, що аналізують, при якому індикатор додають не раніше, ніж за 0,5-1 мл до к. т. т. Титрування проводять при постійному та ретельному перемішуванні. Розраховують вміст хлоридів за формулою:

$$\omega (\text{Cl}^-) = \frac{C(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot V_{\text{A}}(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\text{Cl}^-) \cdot V_{\text{м.к.}}}{m(\text{NaCl}) \cdot V(\text{Cl}^-) \cdot 1000} (\%),$$

де $m(\text{NaCl})$ – наважка хлориду натрію, г.

Рекомендована література

1. Зінчук В. К., Гута О. М. Хімічні методи якісного аналізу: навч. посібник. – Львів : Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2006. – 152 с.
2. Зінчук В. К., Левицькі Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. – 2008. – 362 с.
3. Болотов В. В., Свечнікова О. С., Голік М.В. та ін. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз: навчальний конспект лекцій / Під ред. проф. В. В. Болотова. – Вінниця: Нова книга, 2011. – 424 с.
4. Болотов В. В. Аналітична хімія: навч. посібник для студ. вузів. – Нац. фармацевт. ун-т. Харків: Оригінал, 2004. – 479 с.
5. Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О. Практичний курс аналітичної хімії. Нав. посібник. Ч. 1 / Волинський ун-т ім. Лесі Українки, Ужг. нац. ун-т. – Луцьк: Вежа, 2004. – 256 с.
6. Болотов В. В., Сич Ю. В., Свечникова О. М. та ін. Практикум з аналітичної хімії: навч. посібник для студ. вузів / Нац. фармацевт. ун-т. Харків: Золоті сторінки, 2003. – 239 с.
7. Циганок Л. П., Бубель Т. О., Вишнікін А. Б., Вашкевич О. Ю. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник / За ред. проф. Л.П. Циганок. – Дніпропетровськ: ДНУ ім. О. Гончара, 2014. – 252 с.
8. Рева Т. Д., Чихало О. М., Зайцева Г. М. та ін. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навчально-методичний посібник (ВНЗ III—IV р. а.) – Всеукраїнське спеціалізоване видавництво «Медицина», 2017. – 280 с.

9. Габ А. І., Шахнін Д. Б., Малишев В. В. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу. Для студентів природничих та інженерних спеціальностей. – Видавництво «Україна», 2018.–358 с.
10. Кичкирук О. Ю., Шляніна А. В., Кусяк Н. В. Аналітична хімія: навчальний посібник. – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2022. – 242 с.
11. Кичкирук О. Ю. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз. Курс лекцій для студентів природничих факультетів. – Житомир: Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2018. – 160 с.

Навчальне видання

Чеботарьов Олександр Миколайович
Рахлицька Олена Михайлівна
Гузенко Олена Михайлівна
Щербакова Тетяна Михайлівна
Снігур Денис Васильович
Хома Руслан Євгенійович

Хімічні методи кількісного аналізу

ПРАКТИКУМ

з дисципліни «Аналітична хімія»
для студентів факультету хімії та фармації
першого (бакалаврського) рівня освіти

В авторській редакції

Підп. до друку 19.10.2021. Формат 60x84/16.
Ум.-друк. арк. 5,78. Наклад 18 пр.
Зам. № 2516.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua