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

Гузенко О. М., Щербакова Т.М.,
Рахлицька О.М., Чеботарьов О. М.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
Ч. 2. ХІМІЧНІ МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт для студентів ІІ курсу
факультету хімії та фармації

ОДЕСА
ОНУ
2021

УДК 543.061
Г937

Рецензенти:

Тимчук А. Ф. кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Снігур Д. В. кандідат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано вченою радою
факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 10 від 11.05.2021 р.

Гузенко О. М.

Г937 Аналітична хімія. Ч. 2. Хімічні методи кількісний аналізу : методичні вказівки для студентів ф-ту хімії та фармації другого (магістерського) рівня освіти / О. М. Гузенко, Т. М. Щербакова, О. М. Рахлицька, О. М. Чеботарьов. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. – 66 с.

Методичні вказівки складено відповідно до програми курсу «Аналітична хімія». Вони містять відомості щодо теоретичних та практичних основ методів кількісного аналізу, наведено прописи методик хімічних методів кількісного аналізу, контрольні питання та список рекомендованої літератури.

Рекомендовані для студентів природничих факультетів при підготовці до занять, які навчаються за спеціальностями 226 «Фармація, промислова фармація».

УДК 543.061

© Гузенко О. М., Щербакова Т.М., Рахлицька О.М., Чеботарьов О. М., 2021
© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2021

ЗМІСТ

ВСТУП …….. 6
<u>РОЗДІЛ І. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ</u> …….. 7
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА ……... 7
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА ……. 10
1. Визначення кристалізаційної води в барію хлориді …….. 10
<u>РОЗДІЛ ІІ. ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ</u> …… 12
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА ……... 12
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА ……. 14
1. Приготування вторинного стандартного розчину хлороводневої кислоти ……. 14
2. Приготування стандартного розчину тетраборату натрію …. 15
3. Приготування вторинного стандартного розчину гідроксиду натрію ……...… 16
4. Приготування первинного стандартного розчину щавлевої кислоти …… 17
5. Приготування вторинного стандартного розчину перманганату калію ……... 17
6. Приготування і стандартизація розчину трилону Б ……. 18
<u>РОЗДІЛ ІІІ. КИСЛОТНО-ЛУЖНЕ ТИТРУВАННЯ</u> ……. 19
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА ……... 19
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА ……. 20
1. АЛКАЛІМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ ……..…… 20
1.1.Стандартизація розчину гідроксиду натрію за щавлевою кислотою ……... 20
1.2. Стандартизація розчину гідроксиду натрію хлористоводневою кислотою ……. 21
1.3. Визначення оцтової кислоти ……..….
1.4. Визначення ортофосфорної кислоти ……. 22
1.5. Визначення аміаку в амонійних солях формальдегідним методом ……...… 23
2. АЦИДИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ ……... 24
2.1. Стандартизація розчину хлороводневої кислоти …….. 25
2.2. Визначення карбонатної (тимчасової) твердості води …. 27

2.3. Визначення соди ……... 28
<u>РОЗДІЛ IV. МЕТОДИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ</u> …… 30
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА ……... 30
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА ……. 33
1.1. Стандартизація розчину трилону Б ……... 34
1.2. Визначення загальної твердості води ……... 34
1.3. Визначення кальцію та магнію при їх одночасній присутності ……... 34
1.4. Визначення сульфат–іону ……. 36
<u>РОЗДІЛ V. МЕТОДИ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ</u> ……...……. 37
1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ ……. 37
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА ……... 37
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА ……. 38
1.1. Стандартизація робочого розчину $KMnO_4$ ……... 38
1.2. Перманганатометричне визначення ферума(II) …… 38
1.3. Перманганатометричне визначення нітритів …….. 40
2. ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ …… 41
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА ……... 41
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА ……. 44
2.1. Стандартизація робочого розчину тіосульфату натрію діхроматом калію ……... 44
2.2. Йодометричне визначення купруму ……..…… 45
3. ДІХРОМАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ ……... 47
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА ……... 47
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА ……. 48
3.1. Діхроматометричне визначення ферума(II) ……..... 48
<u>РОЗДІЛ VI. МЕТОДИ ОСАДЖУВАЛЬНОГО ТИТРУВАННЯ</u> ……..…… 49
1. АРГЕНТОМЕТРІЯ …….. 51
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА ……... 51
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА ……. 51
1.1. Визначення хлоридів у воді за Мором ……. 51

1.2.Визначення хлоридів у воді за Фаянсом ……... 54
1.3. Визначення хлоридів в воді за Фольгардом …… 56
2. МЕРКУРОМЕТРІЯ ……. 57
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА ……... 57
ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА ……. 59
2.1. Визначення хлоридів у воді з тіоціанатом заліза(III) як індикатором …… 59
2.2. Визначення хлоридів у воді з індикатором дифенілкарбазоном ……... 60
КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ……..…. 62
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ……... 63

ВСТУП

Аналітична хімія – це наука, яка розробляє теоретичні основи й методи хімічного аналізу. Практичним завданням аналітичної хімії є встановлення хімічного складу речовин або їх сумішей. В свою чергу, аналітична хімія, як одна з провідних дисциплін, останнім часом зазнала значних змін. Постійне зростання вимог до якості промислових матеріалів та продукції сільського господарства, розвиток науки поряд з необхідністю посилення контролю за станом навколишнього середовища, покращення діагностики захворювань людини та тварин – все це викликало появу та розробку цілого ряду прикладних завдань, які вимагають використання методів аналітичної хімії. Таким чином, знання методів аналітичної хімії необхідні практично у всіх сферах діяльності, а дисципліна «Аналітична хімія» в тому, чи іншому об'ємі має місце в навчальному процесі на різних природничих факультетах закладів вищої освіти.

Серед численних методів сучасної аналітичної хімії особливе місце посідають хімічні методи аналізу, які дозволяють з високою точністю, швидко та за допомогою простого обладнання встановити кількість речовини у досліджуваному обїєкті.

В даних методичних вказівках викладено короткі теоретичні відомості стосовно основних хімічних методів аналізу, а також методики відповідних лабораторних робіт, які пропонуються до виконання студентам II курсу факультету хімії та фармації Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Після кожного блоку подано контрольні питання, робота над якими сприятиме глибшому засвоєнню навчального матеріалу.

Методичні вказівки складені для студентів природничих факультетів для підготовки до лабораторних занять з дисципліни «Аналітична хімія», а також стануть у нагоді при опануванні дисциплін: «Аналітична хімія довкілля з основами броматології», «Токсикологічна хімія», «Фізико-хімічні методи аналізу», «Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі».

РОЗДІЛ І. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Сутність гравіметричного аналізу складається в точному визначенні маси речовини, яку виділяють в хімічно чистому вигляді або в вигляді речовини точно відомого складу. В гравіметричному аналізі розрізняють методи відгонки та методи осадження.

В гравіметричних методах відгонки компонент, якій визначають, виділяють з проби і кількісно відганяють у вигляді леткої сполуки. При цьому можна визначати: 1) масу речовини, що відганяють (наприклад, масу CO_2 в $CaCO_3$, після поглинання CO_2 трубкою з NaOH) – прямий метод відгонки; 2) масу речовини, що залишилась після відгонки леткої сполуки (масу компонента знаходять за різницею між масами проби до та після відгонки) – непрямий метод відгонки (наприклад, визначення кристалізаційної води).

Гравіметричні методи осадження засновані на виділенні із системи певного елемента у вигляді важкорозчинної сполуки точно відомого складу (осаджувана форма), яку після фільтрування, промивання, висушування або прожарювання зважують (вагова, гравіметрична форма). До осаджуваної та гравіметричної форм пред'являють вимоги, які наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вимоги до осаджуваної та гравіметричної форм

№	Осаджувана форма	Гравіметрична форма
1.	Осад повинен бути практично нерозчинним (ДР $\leq 10^{-8}$)	Склад вагової форми повинен точно відповідати хімічній формулі
2.	Осад повинен займати певний об’єм	Вагова форма має бути хімічно стійкою, не реагувати з киснем, вуглекислим газом та водою
3.	Осад повинен швидко фільтруватися, добре промиватися, мало забруднюватися – тобто бажано бути кристалічним	Зручно, щоб вміст визначуваного елементу у ваговій формі був, як можна меншим, через те що при цьому менша помилка результату експерименту

Основними *етапами гравіметричного аналізу* вважають:

1. *Зважування:* маса наважки залежить від вмісту компонента, який визначається та структури осаду (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність маси вагової форми від характеру осаду

Структура осаду	Маса вагової форми, г
Аморфний легкий	0,07...0,10
Кристалічний легкий	0,10...0,30
Кристалічний важкий	0,30...0,50

Через те, що осаджувана форма відрізняється масою від вихідної наважки, необхідно робити розрахунок наважки аналізованого матеріалу. Розрахунок ведуть за рівнянням реакції:

$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HNO_3$$

визначувана речовина — *реагент* — *осаджувана форма, співпадає з ваговою формою* — *інші продукти реакції*

У випадку, коли склад осаджуваної форми і гравіметричної форми відрізняються, розрахунок ведуть за схемою перетворення, наприклад:

$$2FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow \rightarrow Fe_2O_3$$

визначувана речовина — *осаджувана форма* — *вагова форма*

У випадку виконання серії однотипних аналізів використовують ***гравіметричний фактор (F)*** – відношення молярних мас визначуваної речовини і вагової форми (з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції чи схемі перетворення):

$$F = \frac{2 \cdot M(FeSO_4)}{M(Fe_2O_3)}.$$

За масою гравіметричної форми $m(Fe_2O_3)$ можна обчислити масу аналізованої речовини:

- для аморфних осадів маса визначуваної речовини $m = \frac{0{,}1 \cdot F \cdot 100}{W}$;

- для кристалічних осадів $m = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{W}$,

де m – маса наважки речовини, г; F – гравіметричний фактор; W – приблизний склад визначаємої речовини, %.

Спочатку на технічних терезах відважують необхідну масу речовини з точністю ±0,01 г, яку потім уточнюють на аналітичних терезах (з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г).

2. *Розчинення наважки*

3. *Осадження*

Правильність і точність аналізу залежать від раціонального вибору осаджуваної форми, осаджувача, вагової форми й умов осадження (концентрації розчинів, кислотності, температури, іонного складу системи тощо). Всі зазначені фактори впливають на повноту осадження й чистоту осаду, що виділяється. В аналітичній практиці в залежності від природи речовин та умов осадження можна отримати кристалічні та аморфні осади. В гравіметрії перевагу віддають кристалічним осадам, тому що вони швидко фільтруються, мало забруднюються, добре промиваються та не утворюють колоїдних розчинів.

Кристалічні осади слід виділяти з розведених гарячих розчинів при перемішуванні. Кристалічні осади, як правило, відстоюються в розчині, з якого осаджувалися, протягом 4–24 год., аморфні – не відстоюються. Для деяких аморфних осадів виділення рекомендується проводити при високому перенасиченні (швидке зливання нагрітих концентрованих розчинів), з негайним наступним розведенням системи з осадом водою для зменшення адсорбції домішок.

Подальша обробка осадів зводиться до:

4. *Фільтрування осаду*

5. *Промивання осаду*

6. *Переводу осаду в потрібну вагову форму* шляхом висушування в сушильній шафі (t = 110 ºС ÷ 120 ºС) або прожарювання в муфельній печі (t ≥ 800 ºС).

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

1. Визначення кристалізаційної води в барію хлориді

Склад кристалогідратів виражають за формулою речовини та кількості молекул кристалізаційної води, які відповідають одній молекулі речовини. Наприклад, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ і т. д. Вміст кристалізаційної води у різних солях визначають за втратою маси солі при нагріванні. Для кожного кристалогідрату підбирають таку температуру, при якій не відбувається розклад або розкладання солі, і кристалізаційна вода повністю випаровується. Барію хлорид повністю втрачає кристалізаційну воду при нагріванні до температури 120÷125 °С.

Реактиви та обладнання:

1. Сіль кристалогідрату $BaCl_2 \cdot nH_2O$;
2. Металічний бюкс;
3. Аналітичні та технічні ваги;
4. Ексикатор;
5. Сушильна шафа.

Методика визначення

Ретельно очищений бюкс висушують у сушильної шафі при температурі 120÷125 °С на протязі 20÷25 хвилин (при цьому кришка бюкса повинна бути відкрита та поставлена на ньому ребром). Після проходження цього часу, бюкс поміщують в ексикатор для охолодження. Через 20÷30 хвилин бюкс разом з кришкою зважують на аналітичних вагах та записують результат зважування у робочий зошит. У підготовлений таким чином бюкс насипають від 1 до 1,6 г солі $BaCl_2$, зачиняють його кришкою та зважують на аналітичних вагах. Потім бюкс з сіллю поміщують у сушильну шафу, де витримують на протязі 2 годин при температурі 120 ÷ 125 °С. При цьому кришку бюкса відкривають (водяні пари повинні вільно випаровуватися з солі). Після висушування бюкс поміщують в ексикатор для остигання на 20÷25 хвилин, а потім знову зважують на аналітичних вагах. Процедуру висушування повторюють доки маса бюкса з сіллю не буде від-

різнятися від попереднього зважування не більше, ніж на 0,0002 г. Видалення кристалізаційної води вважають повним, якщо в результаті двох послідовних зважувань бюкса з сіллю, його маса залишається незмінною.

Усі результати зважувань та відповідних розрахунків записують у наступному вигляді:

1. Маса бюкса без речовини, г	$m_б =$
2. Маса бюкса з сіллю, г	$m_{б+с} =$
3. Маса наважки речовини, г	$m_н =$
4. Маса бюкса з сіллю після прокалювання, г:	
– перше зважування	$m_{1(б+с)} =$
– друге зважування	$m_{2(б+с)} =$
– трете зважування	$m_{3(б+с)} =$
*Середнє значення результатів зважування після прокалювання, г	$m_{сер} = \frac{m_{2(б+с)} + m_{3(б+с)}}{2}$
Вміст кристалізаційної води у солі, %	$\omega_{H_2O} = \frac{m_{б+с} - m_{сер}}{m_н} \cdot 100$

*$m_{сер}$ розраховують тільки за результатами останніх двох зважувань.

РОЗДІЛ ІІ. ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Концентрація розчинів – це величина, яку вимірюють масою або об'ємом розчиненої речовини, що міститься у певній масі або об'ємі розчину або розчинника.

В аналітичній практиці використовують розчини точної та приблизної концентрації. Найчастіше використовують такі способи вираження концентрації: масова частка, молярна, моляльна концентрація, молярна концентрація еквівалента, молярна частка, об'ємна частка та титр.

Для приготування розчинів відповідної концентрації використовують різноманітний хімічний посуд: мірні колби, стакани, мірні циліндри, мірні піпетки, мензурки тощо.

Найчастіше *розчини приблизної концентрації* готують шляхом розведення концентрованих розчинів відповідних речовин або взяттям наважки на техничних вагах; *розчини точної концентрації* – розведенням точної наважки речовини, яку зважують тільки на аналітичних вагах або використовуючи, так звані, фіксанали.

Фіксанал (англ. Standard titres — стандарт-титри) — це речовини в точно визначеній кількості в сухому вигляді або розчині, що містяться в запаяних скляних ампулах, виготовлених промисловим способом, і використовуються для швидкого приготування розчинів з точно відомою концентрацією.

Масову частку речовини X (w_X) розраховують за формулою:

$$w_X = \frac{m_X}{m_{р-ну}} \cdot 100\%,$$

де m_X – маса розчиненої речовини X (в кг, г); $m_{р-ну}$ – маса розчину (в кг, г). w_X виражають у частках одиниці або в %.

Масову частку у відсотках називають масовим відсотком (маса речовини в г у 100 г розчину).

Молярну концентрацію речовини X ($C_{м(X)}$) виражають кількістю розчиненої речовини n_X, яка міститься у певному об'ємі розчину (моль/м^3, моль/дм^3, моль/см^3, моль/л, моль/мл).

В аналітичній хімії найбільш часто використовують одиниці моль/л. Молярну концентрацію розраховують за формулою:

$$C_{м(X)} = \frac{n_X}{V} = \frac{m_X}{V \cdot M_X},$$

де n_X — кількість речовини X, моль; m_X — маса розчиненої речовини, г; M_X — молярна маса розчиненої речовини, г/моль; V — об'єм розчину, дм^3.

Молярна маса еквівалента речовини X ($C_{н(X)}$) виражають відношенням кількості речовини еквівалента у системі (наприклад, розчину) до обєму цієї системи (розчину).

$$C_{н(X)} = \frac{n_{екв(X)}}{V} = \frac{m_X}{V \cdot M_{екв(X)}},$$

де $n_{екв(X)}$ — еквівалентна кількість речовини X, моль; m_X — маса розчиненої речовини, г; $M_{екв(X)}$ — молярна маса еквіваленту розчиненої речовини, г/моль; V — об'єм розчину, дм^3.

Хімічний еквівалент – це умовні частинки речовини у Z разів (еквівалентне число) менші, ніж відповідні формульні одиниці.

Еквівалентне число Z_X показує, яке число еквівалентів речовини (X) умовно міститься в одній формульній одиниці цієї речовини. Еквівалентне число Z може бути приписане речовині, якщо відомо, в якій конкретній хімічній реакції вона бере участь (воно може бути постійним або змінюватися залежно від типу реакції). Наприклад, залежно від умов $KMnO_4$ може відновлюватися до солей Mn^{2+} ($MnSO_4$) або до MnO_2. У першому випадку Z буде дорівнювати 5, а в другому – 3.

Титр (T) – це відношення маси розчиненої речовини в розчині до об'єму розчину. Одиницями вимірювання можуть бути: кг/м^3, г/см^3,г/л, г/мл.

$$T = \frac{m_X}{V},$$

де m_X — маса розчиненої речовини, г; V - об'єм розчину, дм^3.

Моляльна концентрація (моляльність) (B_X) - це відношення кількості речовини (моль) до маси розчинника, або кількість молів речовини в 1000 г розчинника (найчастіше H_2O).

$$B_X = \frac{n_X \cdot 1000}{m_{H_2O}} = \frac{\frac{m_X}{M_X} \cdot 1000}{m_{H_2O}},$$

де B_X - моляльна концентрація речовини X в моль/кг; m_x – маса речовини в г; M_X – молярна маса речовини x, г/моль; m_{H_2O} - маса розчинника в г.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Приготування розчинів різної концентрації

1. 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 хлори-стоводневої 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.

2. Приготування стандартного розчину тетраборату натрію

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

а) при 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

$$M(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{M}{2} = \frac{381{,}42}{2} = 190{,}71 \text{ г/моль}$$

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 чистого 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.

3. Приготування вторинного стандартного розчину гідроксиду натрію.

Гідроксид натрію не відповідає вимогам щодо первинного стандарту: він гігроскопічен, легко реагує з вуглекислим газом із повітря, його гранули покриті тонким шаром соди. Це заважає взяти точну наважку. Його розчини не зберігають постійну концентрацію. Тому спочатку готують приблизно 0,1 М розчин NaOH із насиченого розчину, в якому домішок Na_2CO_3 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 Na_2CO_3. 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 = 40г/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.

4. Приготування первинного стандартного розчину щавлевої кислоти

Для стандартизації розчинів лугів найчастіше застосовують, як первинний стандарт, щавлеву кислоту. Відповідно до рівняння:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

Молярна маса еквіваленту щавлевої кислоти дорівнює:
$M(1/2\ H_2C_2O_4) = 1/2\ M(H_2C_2O_4\ 2H_20) = 126{,}07/2 = 63{,}04$ 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.

5. Приготування 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 $KMnO_4$ впливає також світло, що прискорює розклад солі:

$$4MnO_4^- + 2H_2O = 4MnO_2 + 4OH^- + 3O_2$$

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 сифоном зливають розчин з осаду (або фільтрують через скляний фільтр). В день роботи розчин $KMnO_4$ стандартизують за первинном стандартом.

Для встановлення точної концентрації розчину $KMnO_4$ використовують оксалатну кислоту ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) або оксалат натрію ($Na_2C_2O_4$).

1. Оксалат натрію обов'язково перекристалізовують з водного розчину і сушать при *200-250^{0}C.* Перед тим, як взяти точну наважку, сіль сушать протягом *1* години при *110-120^{0}C.*
2. Оксалатну (щавлеву) кислоту також перекристалізовують 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 0,10 еквівалентної маси щавлевої кислоти або оксалату натрію розраховану точну наважку беруть на аналітичних терезах, кількісно переносять до мірної колби, розчинюють у невеликій кількості дистльованої води, доводять до позначки та добре перемішують (див. розділ I, п. 1.4).

6. Приготування і стандартизація розчину трилону Б

Для приготування 200-250 мл 0,05М розчину трилону Б беруть відповідну наважку на технічних терезах. Хімічна формула – $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ (молярна маса дорівнює 372,2 г/моль). Отриману наважку розчиняють в гарячій дистильованій воді, охолоджують і доводять до вказаного об’єму.

РОЗДІЛ ІІІ. КИСЛОТНО-ЛУЖНЕ ТИТРУВАННЯ
(метод нейтралізації)

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Сутність методу виражається реакцією: $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$.

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.* Для фіксації точки стехіометричності додають до розчину, який титрують, певний індикатор. *Індикаторами* в методі кислотно-лужного титрування служать речовини, забарвлення яких змінюється в залежності від зміни значення pH розчину. Момент зміни кольору індикатору від однієї краплини розчину, який додають з бюретки, має назву *кінцева точка титрування.* 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 іонізації, яких не занадто малі ($K > 10^{-6}$).

Пряме титрування солей можливо, якщо вони утворені досить слабкими кислотами або лугами: $10^{-6} \geq \frac{K_1}{K_2}$; $K \leq \frac{10^{-14}}{10^{-6}}$; $K \leq 10^{-8}$

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

Розчини, концентрація яких відома з точністю до четвертого знаку після коми, мають назву *стандартні*. Вони поділяються на *первинні* та *вторинні.*

Первинними стандартами – називають розчини, які можливо приготувати з точністю до четвертого знаку після коми, та які не змінюють свою концентрацію довгий час. *Вторинні стандарти* це розчини, які не відповідають хоч одній з двох згаданих умов. Їх готують приблизно, а потім встановлюють точну концентрацію, тобто стандартизують, по відповідному первинному стандарту.

Додаток: Перед початком роботи бюретку та мірну піпетку ретельно миють дистильованою водою, а потім обполіскують тим робочим розчином, яким мають намір їх заповнити. 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.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

1. АЛКАЛІМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

1.1. Стандартизація розчину гідроксиду натрію за щавлевою кислотою

Реагенти: *NaOH х.ч.; $H_2C_2O_ч$ $2H_20$ х.ч.; HCl – стандартизований розчин,0,1моль/л; фенолфталеїн, метиловий оранжевий – індикатори.*

Приготування вторинного стандартного розчину гідроксиду натрію та первинного стандартного розчину щавлевої кислоти див. розділ I.

Методика

В точці стехіометричності pH розчину розраховують за формулою для солі,яка гідролізує за аніоном $Na_2C_2O_4$:

$$pH = 7 + 1/2\ pK_2 + 1/2\ lgC_{солі} = 7 + ½\ 4,3 + ½\ lg\ 0,1 = 8,65$$

pK_2 ($H_2C_2O_4$) = 4,3. *Висновок:* найбільше підходить індикатор фенолфталеїн (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 встряхуванні на протязі 1-2 хвилин малинового кольору. Визначають об єм NaOH і розраховують його концентрацію за формулою:

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

де $V(H_2C_2O_4)$ і $M(1/2\ H_2C_2O_4)$ - об'єм (мл) й молярна маса еквіваленту (г/моль) первинного стандартного розчину щавлевої кислоти; C(NaOH) і V(NaOH) - молярна концентрація (моль/л) і об'єм (мл) вторинного стандартного розчину NaOH.

1.2. Стандартизація розчину гідроксиду натрію хлористоводневою кислотою

Методика

У колбу для титрування поміщають 20 або 25 мл розчину HCl, додають 1-2 краплі метилового оранжевого або фенолфталеїну (pH у точці стехіометричності дорівнює 7) і титрують розчином NaOH із бюретки до переходу рожевого кольору в жовтий або безбарвного в малиновий. Визначають об'єм розчину NaOH, витраченого на титрування, розраховують молярну концентрацію еквіваленту NaOH за формулою:

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

1.3. Визначення оцтової кислоти

Вміст оцтової кислоти визначають титруванням стандартним розчином гидроксида натрію.

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

У точці еквівалентності розчин містить ацетат натрію, що, у результаті гідролізу, обумовлює слабощелочную реакцію середовища.

У точці еквівалентності pH розраховують за формулою:

$$pH = 7 + ½\, pK_{кисл} + ½\, lgC_{солі}$$

Так як для оцтової кислоти pK = 4,76, а вміст ацетату натрію наприкінці титрування приблизно $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, отже:

$$pH = 7 + 2{,}38 - 0{,}7 = 8{,}68$$

Висновок: найбільше підходить індикатор фенолфталеїн (pT = 9,0).

Реагенти: *NaOH 0,1 н розчин; індикатор - фенолфталеїн, 0,1 % спиртовий розчин.*

Методика

Аналізований розчин оцтової кислоти, який знаходится у мірної колбі місткістю 100 мл, розбавляють дистильованою водою до мітки та перемішують. З отриманого розчину відбірають аліквотний об′єм 20-25 мл розчину, переносять його у колбу для титрування, додають 2 - 3 краплі розчину фенолфталеїну й тируют стандартним розчином NaOH до появи рожевого забарвлення.

Масу оцтової кислоти $m(CH_3COOH)$ знаходять за формулою:

$$m(CH_3COOH) = \frac{V(NaOH) \cdot N(NaOH) \cdot Э(CH_3COOH) \cdot V_{м.к.}}{V_{ал.} \cdot 1000} \text{ (г)},$$

де C(NaOH) - молярна концентрація еквіваленту NaOH (моль/л); $M(CH_3COOH)$ - молярна маса еквіваленту CH_3COOH (г/моль); $V_{м.к.}$ і $V_{ал.}$ - об'єм мірної колби та аліквотної частини розчину, що аналізують, мл.

1.4. Визначення ортофосфорної кислоти

Визначення ортофосфорної кислоти проводиться титруванням стандартним розчином гідроксиду натрію:

$$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$
$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$
$$HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$$

На кривій титрування H_3PO_4 є три точки стехіометричності. Значення pH у цих точках, розраховані за формулами відповідно до хімічних рівнянь:

$$pH_1 = \frac{1}{2}pK_1 + \frac{1}{2}pK_2$$
$$pH_2 = \frac{1}{2}pK_2 + \frac{1}{2}pK_3$$
$$pH_3 = 7 + \frac{1}{2}pK_3 + \frac{1}{2}\lg C_{Na_3PO_4}$$

(pK_1= 2,12, pK_2= 7,21, pK_3= 12,36, C(Na_3PO_4) = 0,1 моль/л)

і відповідно дорівнюють: pH_1 = 4,66; pH_2 = 9,79; pH_3 = 12,68.

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

Безпосередньо титрування H_3PO_4 як трехосновної в присутності індикатора неможливо.

Реагенти: *H_3PO_4, молярна концентрація еквіваленту 0,05 моль/л; стандартизований розчин NaOH 0,1 моль/л; NaCl, кристалічний; індикатори - метиловий оранжевий, фенолфталеїн.*

Методика

Розчин H_3PO_4, поміщають у мірну колбу на 100 мл, доводять об’єм до позначки дистильованою водою і ретельно перемішують. У

колбу для титрування переносять піпеткою 20 або 25 мл розчину, добавляють 1-2 краплі метилового оранжевого і титрують стандартним розчином NaOH із бюретки до переходу кольору розчину з рожевого 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 $m(H_3PO_4)$ знаходять за формулами:

$$m_1\,(H_3PO_4) = \frac{C(NaOH)\cdot V_1(NaOH)\cdot M(H_3PO_4)\cdot V_{м.к.}}{V_{ал.}\cdot 1000}\ (г);$$

$$m_2\,(H_3PO_4) = \frac{C(NaOH)\cdot V_2(NaOH)\cdot M(1/2H_3PO_4)\cdot V_{м.к.}}{V_{ал.}\cdot 1000}\ (г),$$

де C(NaOH) - молярна концентрація еквіваленту (моль/л); $M(H_3PO_4)$ - молярна маса еквіваленту H_3PO_4 при титруванні з метиловим оранжевим (98 г/моль); $M(1/2H_3PO_4)$ - молярна маса еквіваленту H_3PO_4 при титруванні з фенолфталеіном (49 г/моль); $V_{м.к.}$ і $V_{ал.}$- об'єм мірної колби та аліквотної частини розчину, що аналізують, мл.

1.5. Визначення аміаку в амонійних солях формальдегідним методом

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

$$6CH_2O + 2(NH_4)_2SO_4 = (CH_2)_6N_4 + 2H_2SO_4 + 6H_2O.$$

Кількість кислоти, що утворюється в реакції, еквівалентна вмісту солі в досліджуваному розчині. Наприклад: титруючи H_2SO_4 стандартним розчином $NaOH$, визначають вміст $(NH_4)_2SO_4$, та відповідно

NH_3. Формальдегід містить також мурашину (форміатну) кислоту *HCOOH*, яку спочатку нейтралізують в присутності фенолфталеїну.

<u>Реагенти:</u> *стандартизований розчин NaOH 0,1 моль/л; HCOOH, 40% розчин (формалін); індикатор - фенолфталеїн.*

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 слабкорожевого забарвлення розчину.

$$m\,(NH_3) = \frac{C(NaOH) \cdot V\,(NaOH) \cdot M(NH_3) \cdot V_{м.к.}}{V_{ал.} \cdot 1000}\ (г),$$

де $M(NH_3)$ і $m(NH_3)$ - молярна маса еквіваленту NH_3 (17 г/моль) й маса аміаку,г; C(NaOH) і V (NaOH) - молярна концентрація еквіваленту NaOH (моль/л) і середнє значення об'єму розчину NaOH, витраченого на титрування, мл.

2. АЦИДИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

2.1. Стандартизація розчину хлороводневої кислоти

Правила вибору індикатору:

1. Написати хімічне рівняння:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl.$$

2. Визначити речовину, від якої залежить pH в точці стехіометричності:

це H_3BO_3 – слабка кислота;

3. Обчислити значення pH в точці стехіометричності за відповідною формулою:

$$pH = ½\ pK(H_3BO_3) – ½\ lgC(H_3BO_3);$$
$$pH = ½\ 9,2 – ½\ 0,1 = 5,1;$$

4. Вибирають індикатор таким чином, щоб pH ~ pT індикатору; або входило в інтервал переходу забарвлення індикатору $pH_{Інд} = pT_{Інд}- + 1$;

pT метилового червоного дорівнює 5,2; $pH_{м.ч.}$=4,2 – 6,2;

pT метилового оранжевого дорівнює 4,0; $pH_{м.о.}$= 3,0 –5,0;

Висновок: для даного випадку найкращим буде індикатор метиловий червоний.

<u>Реагенти</u>: *HCl - концентрована, 37%, (густина 1,19 г/см^3); $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, х.ч.; Метиловий червоний – індикатор, 0,1%.*

Приготування вторинного стандартного розчину хлористоводневої кислоти та стандартного розчину тетраборату натрію (див. розділ I).

<u>Методика</u>

Бюретку наповнюють розчином HC1. 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 HCI.

Розрахунок молярної концентрації еквіваленту розчину хлористоводневої кислоти проводять за формулою:

$$C(HCl) = \frac{C(1/2\ Na_2B_4O_7)\ V(Na_2B_4O_7)}{V(HCl)}, \text{ де}$$

$C(1/2\ Na_2B_4O_7)$ - молярна концентрація еквіваленту $Na_2B_4O_7$, моль/л; $V(Na_2B_4O_7)$ - аліквотна частина розчину $Na_2B_4O_7$, мл; V(HCl) - середній об'єм розчину хлористоводневої кислоти, витрачений на титрування, мл.

2.2. Визначення карбонатної (тимчасової) твердості води

Твердість води обумовлена присутністю розчинних солей кальцію і магнію. Розрізняють постійну, усувну 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 $Ca(HCO_3)_2$ і $Mg(HCO_3)_2$ випадають в осад відповідно до реакції:

$$Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

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):

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

<u>Реагенти:</u> *стандартизований розчин HCl - 0,1 моль/л; метиловий оранжевий – індикатор, 0,1%.*

<u>Методика</u>

Для цього 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:

$$T = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л,}$$

де Т - карбонатна твердість води, C(HCl) - молярна концентрація еквіваленту HCl, моль/л; V(HCl) - об'єм HCl, витрачений на титрування, мл; $V(H_2O)$ - об'єм води, що аналізували, мл;

2.3. Визначення соди

Вміст соди визначають титруванням її стандартним розчином HCl.

При цьому протікає реакція в дві стадії:

1) $Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$;

2) $NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + NaCl$.

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

$$pH_1 = 1/2(pK_1 + pK_2) = 1/2(6,35 + 10,32) = 8,34;$$

де K_1 і K_2 - константи іонізації вугільної кислоти. Найбільше підходить для цього випадку індикатор фенолфталеїн (pT = 9,0).

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

$$pH_2 = 1/2\ pK_1 - 1/2\ lgC_{кисл.} = ½\ 6,35 - ½\ lg0,1 = 3,67$$

Тому для фіксування другої точки стехіометричності застосовують індикатор метиловий оранжевий (pT = 4,0).

<u>Реагенти:</u> *стандартизований розчин HCl - 0,1моль/л; індикатори - фенолфталеїн, метиловий оранжевий*

<u>Методика</u>

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 з до зникнення рожевого кольору розчину. Визначають V_1 (HCl).

Потім у колбу для титрування вносять 1-2 краплі метилового оранжевого і титрують кислотою до переходу жовтого кольору розчину в рожевий. Визначають $V_2(HCl)$. Розраховують масу соди $m(Na_2CO_3)$ за формулами:

$$m_1\,(Na_2CO_3) = \frac{C(HCl) \cdot V_1(HCl) \cdot M(Na_2CO_3) \cdot V_{м.к.}}{V_{ал.} \cdot 1000}\ (г),$$

де - C(HCl) - молярна концентрація еквіваленту HCl (моль/л); $M(Na_2CO_3)$ - молярна маса еквіваленту соди складає 106 г/моль при титруванні в присутності фенолфталеіну; $m_1\,(Na_2CO_3)$ - маса соди при титруванні з фенолфталеіном; $V_{м.к.}$ і $V_{ал.}$- об'єм мірної колби та аліквотної частини розчину, що аналізують.

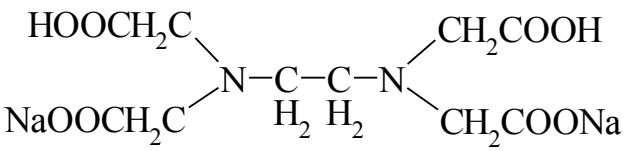
$$m_2(Na_2CO_3) = \frac{C(HCl) \cdot V_2(HCl) \cdot M(1/2Na_2CO_3) \cdot V_{м.к.}}{V_{ал.} \cdot 1000}\ (г),$$

де $M(1/2Na_2CO_3)$ - молярна маса еквіваленту соди складає 53 г/моль при титруванні в присутності метилового оранжевого.

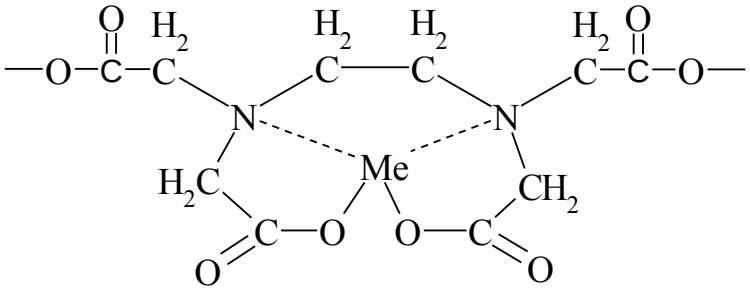
РОЗДІЛ IV. МЕТОДИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Розділ титриметрії, в якому як титранти використовуються комплексони, має назву - комплексонометрія 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 двунатрієву 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 угрупувань ЕДТА, одночасно утворюючи координаційний зв'язок з азотом аміногруппи. 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 вступати во взаємодію (реакція комплексоутворення) 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 від-

ношення металу до ліганду дорівнює 1:1. Це відрізняє ЕДТА від більшості інших комплексоутворювачів.

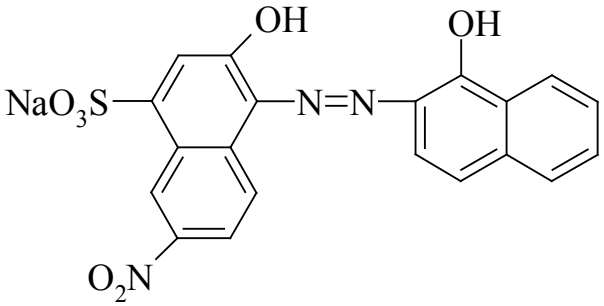
Індикатори методу комплексонометрії

Кінцеву точку титрування в методі комплексонометрії визначають за допомогою индикаторів, які утворюють з іонами металлів розчинні забарвлені комплексні сполуки – хелати. Такі індикатори мають назву “металохромні”. Ін-дикатори та відповідні їм хелати відрізняються по кольору. При додаванні трилону Б кольоровий комплекс металу з індикатором руйнується внаслідок утворення безбарвного трилонату металу, який є більш стійким. При цьому виділяється індикатор іншого кольору, тобто ми бачимо зміну забарвлення:

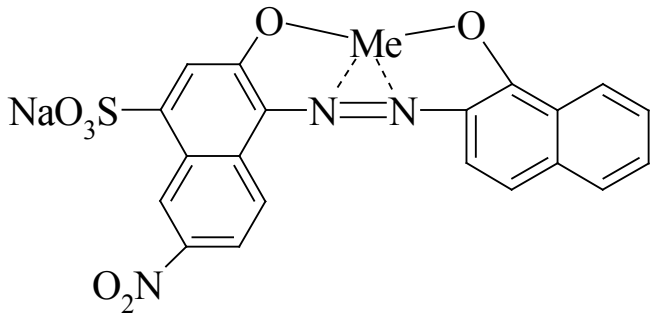
$$\underset{забарвл.1}{\left[MeInd\right]^{-}} + \underset{безбарвн.}{H_2Y^{2-}} \leftrightarrow \underset{безбарвн.}{\left[MeY\right]^{2-}} + \underset{забарвл.2}{HInd^{2-}} + H^{+}$$

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

<u>Еріохром чорний Т (ЕХЧ-Т)</u>

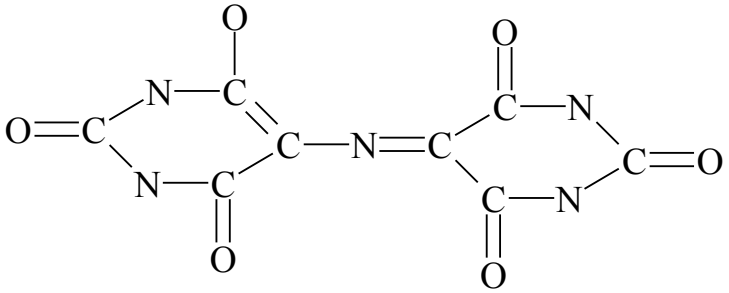


ЕХЧ-Т (натрієва сіль 1-оксі-2-нафтілазо-6-нафтол-4-сульфокислоти), як і більшість металохромних індикаторів, має кислотно-основні властивості, і в залежності від pH середовища може існувати в трьох різнокольорових формах: при pH < 7 вино-червоній, при pH 7-11 синій, а при pH 11,5 оранжево-жовтий. В слаболужному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



При додатку ЕДТА іони металу утворюють з ним більш стійкі комплексні сполуки і в точці еквівалентності розчин набуває синього кольору, відповідно до кольору ЕХЧ-Т при pH 7-11.

<u>Мурексид (ПК)</u>



Мурексид (амонійна сіль пурпурової кислоти) в залежності від pH розчину існує також в разокольорових формах: при pH < 9 червоно - фіолетовій , при pH 9-10 – фиолетовій, и при pH > 10 синє-фіолетовій .З іонами кальцію, нікелю, ко-бальту та іншіх металів він утворює червоні або жовті комплексні сполуки, які при додатку ЕДТА перетворюються на більш стійкі трилонати.

Вплив pH середовища на комплексонометричне титрування

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

Треба також брати до уваги, що внаслідок утворення комплексу в розчин поступають іони водню і pH знижується. Щоб підтримати необхідне значення pH найчастіше додають буферну суміш (NH_4Cl, NH_4OH), pH якої 8-9. Для упередження утворення осадів та для мас-

кування окремих катіонів одночасно, в розчин вводять сполуки, які утворюють безбарвні комплекси: тартрати, оксалати, фториди та ін.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

1.1. Стандартизація розчину трилону Б

Реагенти: *трилон Б; аміачний буферний розчин (pH 8-9); первинний стандартний розчин $MgSO_4$, 0,05 або0,1 моль/л, готують по точній наважці, яку беруть на аналітичних терезах і розчиняють в мірній колбі ємністю 100 мл дистильованою водою; індикатор - еріохром чорний Т (суха суміш з NaCl 1:100).*

Методика

Точну концентрацію трилону Б встановлюють титруванням первинного стандарту 0,05 М розчину $MgSO_4$ з індикатором ЕХЧ-Т при pH 8-9 в присутності аміачного буферу.

До колби для титрування піпеткою додають 20 або 25 мл розчину $MgSO_4$, 10 мл аміачного буферного розчину, 20-30 мг індикатору і титрують розчином трилону Б до переходу вино-червоного кольору розчину в синій. Визначають об'єм –V(тБ) розчину трилону Б, витраченого на титрування, знаходять його середнє значення та розраховують молярну концентрацію еквіваленту трилону Б – С(тБ) за формулою:

$$C(тБ) = \frac{C(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)}{V(тБ)} \text{ (моль/л), де}$$

$C(MgSO_4)$ і $V(MgSO_4)$ - молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) розчину $MgSO_4$.

1.2. Визначення загальної твердості води

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

Реагенти: *трилон Б 0,05М; аміачний буферний розчин (pH 8-9); індикатор - еріохром чорний Т (суха суміш з NaCl 1:100).*

Методика

За допомогою мірної піпетки відбирають 100 мл води, додають 10 мл аміачного буферу і 20-30 мг індикатору ЕХЧ Т. При цьому розчин забарвлюється в вино-червоний кольор. Його титрують з бюретки розчином трилону Б до зміни кольору на синій від однієї краплини розчину.

Обчислення загальної твердості води (Т) проводять за формулою:

$$T(H_2O) = \frac{C(тБ) \cdot V(тБ) \cdot 1000}{V(H_2O)} \text{ (ммоль/л)},$$

де С(тБ)іV(тБ)– молярність розчину (моль/л) й об'єм (мл) розчину трилону Б, використованого на титрування; $V(H_2O)$ – об'єм води, що аналізували, мл.

1.3. Визначення кальцію та магнію при їх одночасній присутності

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

Реагенти: *трилон Б, 0,05М; аміачний буфер pH 8-9; NaOH,2М; індикатори: ЕХЧ Т і мурексид – сухі суміші з NaCl 1:100.*

А. **Визначення сумарного вмісту кальцію та магнію.**

20-25 мл розчину, який аналізують, відбирають за допомогою мірної піпетки, переносять до конічної колби для титрування, додають 10 мл аміачного буферу, 25 мл дистильованої води, 30-40 мг эріохрому чорного Т. Розчин набуває вино-червоного кольору. Титрують розчином трилону Б з бюретки до зміни забарвлення від однієї краплини в синю. Визначають об'єм трилону Б (V_A).

Б. **Визначення вмісту кальцію.**

20-25 мл розчину відбирають мірною піпеткою, переносять в колбу для титрування, додають 5 мл 2М розчину NaOH, 30 мл дистильованої води та 20-30 мг мурексида. Розчин при цьому набуває червоного кольору. Титрування проводять бюретки розчином трилону Б до зміни забарвлення на фіолетове. Визначають об'єм трилону Б ($V_Б$).

Більшість металів реагує з трилоном Б в молекулярному співвідношенні 1:1, в зв'язку з цим для розрахунків використовують молярну концентрацію розчину трилону Б - С(тБ):

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

де m(CaO) і M(CaO) - маса в суміші (г) й молярна масса еквіваленту (г/моль) CaO.

В. **Визначення вмісту магнію.**

$$m(MgO) = \frac{C(тБ)\cdot[V_A(тБ) - V_Б(тБ)]\cdot M(MgO)\cdot V_{м.к.}}{V_{ал.}\cdot 1000} \text{ (г)},$$

де m(MgO) і M(MgO)- маса в розчині (г) й молярна маса оксиду магнію; V_A(тБ) і $V_Б$(тБ) - об'єм (мл) розчину трилону Б, використованого на титрування з індикатором ЕХЧ-Т й мурексидом, відповідно.

1.4. Визначення сульфат-іону

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

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.

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

Реагенти: *трилон Б 0,05М; $BaCl_2$ 0,05М; HCl 2М; аміачний буфер, який містить іони Mg^{2+}; еріохром чорний Т – суха суміш з NaCl 1: 100.*

Методика

До 10 мл розчину, що аналізують, і відбирають мірною піпеткою в колбу для титрування, додають 0,5-1,0 мл 2М розчину HCl і 15 мл 0,05М $BaCl_2$ (1,5-ний надлишок). Кип'ятять 15-20 хв, охолоджують і додають 10 мл аміачного буферу, якій містить іони магнію, та індикатор на кінці – ЕХЧ Т. При цьому розчин забарвлюється в червоний колір. Титрують з бюретки розчином трилону Б до зміни забарвлення розчину в синій колір. Проводять обчислення кількості сульфат-иону – m (SO_4^{2-}) за формулою:

$$m(SO_4^{2-}) = \frac{[C(тБ)\cdot V(тБ)-C(BaCl_2)\cdot V(BaCl_2)]\cdot M(SO_4^{2-})\cdot V_{м.к.}}{V_{ал.}\cdot 1000} \text{ (г)},$$

де C(тБ) і V(тБ) – молярна концентрація (моль/л) й об'єм (мл) розчину трилону Б, який пішов на титруваня; $C(BaCI_2)$ і $V(BaCI_2)$ молярна концентрація (моль/л) й об'єм (мл) розчину $BaCl_2$; $M(SO_4^{2-})$ - молярна маса сульфат-іону, г/моль.

Розділ V. МЕТОДИ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Метод перманганатометрії грунтується на реакціях окислення відновників перманганат-іоном. Окислення можна проводити в кислому або лужному (нейтральному) середовищі. В сильнокислому розчині марганець (VII) в складі $KMnO_4$ відновлюється до Mn^{+2}:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{+2} + 4H_2O,$$

Молярна маса еквіваленту $KMnO_4$ $M(1/5\ KMnO_4) = M(KMnO_4)/5 = 158{,}03/5 = 31{,}61$ г.

При окисленні в лужному або нейтральному середовищі марганець(VII) відновлюється до марганцю (IV), при цьому утворюється диоксид марганцю MnO_2, точ-ніше його гідрат $MnO(OH)_2$, який випадає у вигляді бурого осаду:

$$MnO_4^- + 3H_2O + 3e = MnO(OH)_2 + 4OH^-.$$

Отже, величина молярної маси еквіваленту дорівнює $M(1/3\ KMnO_4) = M(KMnO_4)/3 = 158{,}03/3 = 52{,}68$ г.

Стандартний потенціал пари $E^0(MnO_4^-/Mn^{+2})$= *+1,51 В* вищий від $E^0(MnO_4^-/\ MnO_2)$ = *+0,59 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 в присутності 1М H_2SO_4 В присутності хлористоводородної кислоти (або хлоридів) можливе окислення хлорид-іонів перманганатом. Для зменшення дії супряженого окислення хлорид-іонів додають солі Mn^{+2}. Нітратна кислота непридатна, оскільки може спричинити ряд побічних процесів.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

1.1.Стандартизація робочого розчину $KMnO_4$

Реакція між оксалат-іоном і перманганат-іоном проходить складно і в першому наближенні може описуватися рівнянням:

$$5C_2O_4^{-2} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{+2} + 8H_2O + 10CO_2$$

Для прискорення реакції розчин нагрівають до *60-80°С*.

Реагенти: *стандартний розчин $Na_2C_2O_4$ або $H_2C_2O_4$ - 0,05 або 0.1 моль/л; H_2SO_4 - 2 моль/л;*

Методика

Піпеткою відбирають *20* або *25 мл* розчину щавлевої кислоти (або оксалату натрію), переносять в конічну колбу для титрування місткістю *250 мл*, додають *30 мл 2М* сірчаної кислоти і нагрівають до *80-85°С*. Розчин не слід нагрівати до кипіння, оскільки можливий термічний розклад щавлевої кислоти. Гарячий розчин титрують з бюретки стандартним розчином *$KMnO_4$* поволі, краплями, при постійному перемішуванні до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом майже *30 с*. Результати обчислюють за формулою:

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

де $C(1/5KMnO_4)$ 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 розчину щавлевої кислоти, взятий для титрування.

1.2. Перманганатометричне визначення ферума(II)

В основі методу лежить реакція:

$$5Fe^{+2} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

Якщо в розчині солі ферума(II) знаходиться ферум(III), то його спочатку відновлюють до Fe^{+2}. Для цього використовують сірководень, різні метали, хлорид станому(II). Титрування в сірчанокислому 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^- індуцірує реакцію між MnO_4^- і Cl^- -іонами:

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{+2} + 5Cl_2 + 8H_2O,$$

а хлор, в свою чергу, окислює ферум(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} перешкоджує окисленню Cl^- - іонів, фосфорна кислота зв'язує іони Fe^{+3} в безбарвний комплекс, а сірчана кислота створює потрібну концентрацію іонів H^+.

Реагенти: *стандартизований розчин $KMnO_4$, 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/см^3) і 140 мл концентрованої H_2SO_4 (густина – 1,84 г/см^3), після чого доводять до 1 л дистильованою водою).*

Розчин задачі підкислюють сірчаною кислотою *(1:4)* 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 ферума(III), що утворюються в процесі титрування, в безбарвний комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$. Вміст ферума m(Fe) розраховують за формулою:

$$m(Fe) = \frac{C(1/5\ KMnO_4)\cdot V(KMnO_4)\cdot M(Fe)\cdot V_{м.к.}}{V_{ал.}\cdot 1000}\ (г),$$

де M(Fe) - молярна маса еквіваленту ферума, г/моль; $V_{м.к.}$ і $V_{ал.}$ - об'єм мірної колби і аліквотної частки розчину, що аналізують, мл.

1.3. Перманганатометричне визначення нітритів

Перманганатометричне визначення нітритів грунтується на реакції:

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{+2} + 3H_2O$$

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

$$NO_2^- + H_2O - 2e = NO_3^- + 2H^+,$$

то молярна маса еквіваленту нітриту, наприклад, $NaNO_2$, дорівнює: M(1/2 $NaNO_2$) = *69,0/2 = 34,50 г/моль*

Безпосередньо титрувати нітрити перманганатом не можна, бо в кислому середо-вищі вони легко розкладаються:

$$2NO_2^- + 2H^+ = 2HNO_2 = NO+NO_2+H_2O.$$

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

Реагенти: *стандартні розчини* $Na_2C_2O_4$ *та* $KMnO_4$ *з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 або 0,05 моль/л;* H_2SO_4, *2 моль/л.*

Методика

Розчин задачі в мірній колбі на *100 мл* доводять дистильованою водою до позхначки і перемішують. Піпеткою переносять в колбу для титрування *20* або *25 мл* задачі, додають *20 мл 2М* розчину сірчаної кислоти і надлишок *50 мл,* (за допомогою мірної піпетки) стандартного розчину перманганату калію, розбавляють *100 мл* дистильованої води, нагрівають до *40-50°С* і титрують з бюретки (краплинами при постійному перемішуванні) стандартним розчином оксалату натрію до зникнення рожевого забарвлення. Вміст $m(NO_2^-)$ нітритів розраховують за формулою:

$$m(NO_2^-) = \frac{[C(1/5KMnO_4)\cdot V(KMnO_4) - C(1/2Na_2C_2O_4)\cdot V(Na_2C_2O_4)]\cdot M(1/2NO_2^-)\cdot V_{м.к.}}{V_{ал.}\cdot 1000} \text{ (г)},$$

де $C(1/5KMnO_4)$ і $V(KMnO_4)$ - молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) стандартного розчину перманганату калію; $C(1/2Na_2C_2O_4)$ і $V(Na_2C_2O_4)$ - молярна концентрація еквіваленту (моль/л) і об'єм **(**мл) стандартного розчину оксалату натрію, витрачений на титрування надлишку перманганату калію; $M(1/2NO_2^-)$ - молярна маса еквіваленту нітриту (г/моль);

3. ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

<u>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</u>

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

Стандартний потенціал пари $J_2/2J^-$ невеликий *(E^0 = +0,54 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 $E^o < +0,54$ *В*). Звідсі виникає можливість двоякого використання окислювально-відновних властивостей пари $J_2/2J^-$ в титриметрії: для визначення відновників і для визначення окисників.

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

Йод – речовина летка, тому титрують при кімнатній температурі. Йод погано розчиняється у воді (1,18 10^{-3} моль/л при 25 ^{0}C), але добре розчінюється у йодиді калію:

$J_2 + J^- = J_3^-$, тобто реально застосованою на практиці окислювально-відновною парою є: $J_3^- + 2e = 3J^-$, стандартний потенціал якої $E^0 = + 0,54$ *В*.

Трийодид-іон і молекулярний йод поводяться 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 $C(J_2) = 2\ 10^{-7}$ 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, бо 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:

$$2S_2O_3^{-2} + J_2 = 2J^- + S_4O_6^{-2}.$$

$$2S_2O_3^{-2} - 2e = S_4O_6^{-2} \ (E^o = +\ 0{,}09\ В)$$

$$J_2 + 2e = 2J^- \ (E^o = +\ 0{,}535\ В)$$

Отже, молярна маса еквіваленту тіосульфату натрію дорівнює: $M(1/2\ Na_2S_2O_3) = 248{,}2$ г (відповідно до формули $Na_2S_2O_3\ 2H_2O$). Молярна маса еквіваленту йоду дорівнює 1/2 його молярної маси (тобто 126,9 г). При титруванні розчину $Na_2S_2O_3$ 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 $Na_2S_2O_3$.

ВИЗНАЧЕННЯ ОКИСНИКІВ

Пряме титрування окисників робочим розчином KJ провести неможливо, оскільки неможливо зафіксувати точку еквівалентності, тобто мить, коли закінчилося виділення J_2. Наприклад, при титруванні розчину біхромату калію. В таких випадках використовують непрямий метод - *метод заміщення*. Він полягає у 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, відтитровують робочим розчином тіосульфату натрію. При цьому число витрачених молей-еквівалентів ті-

осульфату натрію дорівнює числу молей-еквівалентів йоду і відповідно взятій кількості біхромату. Тому для обчислення користуються формулою:

$$C(1/2\ Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) = C(1/6\ K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7).$$

В загальному вигляді схема йодометричного титрування окисників така:

а) визначуваний окисник, виміряний піпеткою (або наважка) + кислота + *KJ* (надлишок) в колбі для титрування = виділення J_2 (в темряві на протязі 5 хв.);

б) титрування J_2 тіосульфатом.

Якщо іони H^+ не приймають участі в реакції, то підкислювати розчин на стадії *(а)* не потрібно. Надлишок KJ, потрібний для розчинення J_2 і попередження його летючості. За цією схемою 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.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.1. Стандартизація робочого розчину тіосульфату натрію діхроматом калію

Безпосередня реакція між діхроматом калію і тіосульфатом натрію протікає нестехіометрічно, тому застосовують метод заміщення. Спочатку використовують реакцію:

$$Cr_2O_7^{-2} + 6J^- + 14H^+ = 3J_2 + 2Cr^{+3} + 7H_2O,$$

а потім йод, який виділився, відтитровують робочим розчином тіосульфтау натрію $2S_2O_3^{-2} + J_2 = 2J^- + S_4O_6^{-2}$.

Реагенти: *діхромат калію 0,05 М розчин; 2М розчин сірчаної кислоти; 10%-ий розчин йодиду калію; тіосульфат натрію, 0,05 М робочий розчин; 1%-ий розчин крохмалю.*

Методика

Бюретку для титрування заповнюють робочим розчином тіосульфату натрію. В титрувальну колбу ємкістю 200-250 мл вносять мірним циліндром 10 мл 2 М розчину сірчаної кислоти, 10 мл розчину йодиду калію (розчин не повинен забарвлюватися) і мірною піпеткою 10 мл 0,05 М розчину діхромату калію. Колбу закривають годинниковим склом, премішують 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 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 премішують.

2.2. Йодометричне визначення купруму

Йодометричне визначення купруму базується на реакціях:

$$2Cu^{+2} + 4J^- = 2CuJ\downarrow + J_2$$

$$J_2 + 2S_2O_3^{-2} = 2J^- + S_4O_6^{-2}$$

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

Порівнюючи значення стандартних потенціалів пари E^oCu^{+2}/Cu^+ = +0,15В і пари $E^oJ_2/2J^-$ = +0,54В можна було б очікувати окислення іо-

нів Cu^+ розчином J_2. Але це не трапляється. Причина полягає в малій розчинності CuJ, 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: $E = E^o + 0{,}058 \lg [Cu^{+2}]/[Cu^+]$.

Припустимо, що початкова концентрація іонів Cu(I) дорівнює $[Cu^+] = 0{,}1$ М і що до розчину додано йодиду калію, концентрація якого також дорівнює 0,1 М. Якщо утворилась деяка незначна кількість осаду CuJ, то концентрація $[Cu^+]$ в насиченому розчині йодиду міді в присутності 0,1 М розчину йодиду калію можна розрахувати з добутку розчинності відповідного осаду: $ДР_{CuJ} = [Cu^+]\,[J^-] = 1{,}1\ 10^{-12}$. Звідки $[Cu^+] = 10^{-12}/10^{-1} = 10^{-11}$моль/л . Тоді $E = 0{,}15 + 0{,}058 \lg 10^{-10}/10^{-11} = 0{,}15+0{,}59 = +\ 0{,}74$ В. Тобто ця величина більш від стандартного потенціалу пари $J_2/2J^-$(+0,535 В). і таким чином реакція протікає тільки зліва направо.

<u>Реагенти:</u> *тіосульфат натрію, титрований 0,05 М розчин; 10% розчин йодиду калію; розчин 2 М сірчаної кислоти; 1%-ий розчин крохмалю.*

<u>Методика</u>

В мірній колбі місткістю 100 мл пробу, що аналізують, розбавляють дистильованою водою, доводять до мітки і перемішують. Мірною піпеткою переносять в колбу для титрування 10 або 20 мл задачі, додають (за допомогою мірного циліндра) 2 мл сірчаної кислоти, 10-20 мл розчину йодиду калію, накривають колбу годинниковим склом і залишають стояти в темному місці для завершення реакції на 5 хвилин. Після цього титрують з бюретки робочим розчином тіосульфату натрію. Крохмаль (1-2 мл) додають перед кінцем титрування, коли розчин з скаламученим осадом буде мати ясно-жовте забарвлення. Синє забарвлення рідини повинно зникнути від однієї краплі титран-

ту і не появлятися декілька хвилин, а осад йодиду міді мусить мати колір слонової кістки. Масу купруму обчислюємо по формулі:

$$m(Cu) = \frac{C(1/2\ Na_2S_2O_3)\ V(Na_2S_2O_3)\ M(Cu)\ V_{м.к.}}{V_{ал.}\ 1000}, г$$

де $C(1/2Na_2S_2O_3)$ та $V(Na_2S_2O_3)$ – молярна концентрація еквіваленту, моль/л, та об'єм тіосульфату натрію; M(Cu) – молярна маса еквіваленту купруму.

3. ДІХРОМАТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

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

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{+3} + 7H_2O.$$

З цієї реакції видно, що молярна маса еквіваленту $K_2Cr_2O_7$ дорівнює $1/6M(K_2Cr_2O_7)$,тобто 49,03 г.Окислювально-відновний потенціал пари $Cr_2O_7^{-2}/2Cr^{+3}$ в значній мірі залежить від кислотності розчину. Згідно з наведеним рівнянням формулу Нернста можна записати:

$$E = E^o + 0{,}058/6\ lg\ [Cr_2O_7^{-2}]\ [H^+]^{14} / [Cr^{+3}].$$

Стандартний потенціал пари $Cr_2O_7^{-2}/2Cr^{+3}$ дорівнює +1,33В, тобто біхроматом можна титрувати в сильно кислому середовищі і хлорид-іони (Cl^-) не будуть окислюватися, оскільки стандартний потенціал пари $Cl_2/2Cl^-$ дорівнює +1,36 В і практично дорівнює потенціалу пари $Cr_2O_7^{-2}/2Cr^{+3}$. Але при концентрації HCl більше як 2М, а також при кип'ятінні біхромат окислює Cl^- до Cl_2.

Ще однією перевагою діхромату калію в порівнянні з перманганатом, як окислювачем, є те, що його перекристалізацією з водного розчину і висушуванням при 200^oC легко отримати хімічно чистий

препарат, який точно відповідає формулі $K_2Cr_2O_7$. Тому розчин біхромату калію відносять до первинних стандартів.

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

Як індикатори рекомендуються діфеніламін, діфенілсульфонова кислота (натрієва або барієва сіль) і фенантранілова кислота. Найбільш важливим є застосування діхроматометрії для визначення заліза в сплавах, рудах, шлаках та іншіх об'єктах.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

3.1. Діхроматометричне визначення феруму(II)

В основі діхроматометричного визначення феруму(II) лежить реакція: $6Fe^{+2} + Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ = 6Fe^{+3} + 2Cr^{+3} + 7H_2O$.

В процесі титрування збільшується концентрація іонів Fe^{+3} і зростає потенціал системи Fe^{+3}/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 дифеніламіну (0,73-0,79 В). Щоб запобігти цьому, до розчину перед титруванням додають фосфорну кислоту, яка зв'язує іони ферума(III) в комплексну сполуку $[Fe(PO_4)_2]^{-3}$ і зменшує потенціал пари Fe^{3+}/Fe^{2+}. Крім того, необхідно досягнути високої кислотності розчину. Для досягнення цього к розчину, який досліджують, додають суміш сірчаної та ортофосфорної кислот.

Реагенти: *стандартний розчин $K_2Cr_2O_7$ - 0,05 або 0,1 ($1/6K_2Cr_2O_7$) моль/л; суміш H_2SO_4 + H_3PO_4: обережно змішують 150мл H_2SO_4(пл.1,84 г/см^3) з 500 мл дистильованої води. Після охолодження додають 150 мл H_3PO_4 (густина 1,70 г/см^3) і робавляють суміш водою до 1л.; діфеніламін - 1%-ий розчин в концентрованій H_2SO_4).*

Методика

Пробу, що аналізують, в мірній колбі доводять до позначки дистильованою водою. Піпеткою відбирають її аліквотну частину (20-25 мл), переносять в колбу для титрування, додають 25мл суміші сірчаної та ортофосфорної кислот, 1-2 краплі діфеніламіну (не більше, бо може виникнути зелене забарвлення). Титрують з бюретки стандартним розчином діхромату калію краплями, добре перемішуючи (особливо в кінці титрування) до появи синьо-фіолетового забарвлення розчину. Вміст ферум(II) розраховують за формулою:

$$m(Fe) = \frac{C(1/6\ K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(Fe) \cdot V_{м.к.}}{V_{ал.} \cdot 1000}\ (г),$$

де $C(1/6K_2Cr_2O_7)$ і $V(K_2Cr_2O_7)$ - молярна концентарція еквіваленту (моль/л) і об'єм (мл) стандартного розчину діхромата калію; M(Fe) - молярна маса еквіваленту феруму, г/моль.

РОЗДІЛ VI. 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, осади утворюються повільно, особливо при досягненні кінцевої точки титрування. Крім цього, осади 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 реакций 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 меркуріметрія.

1. АРГЕНТОМЕТРІЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Метод аргентометричного титрування грунтується на реакції утворення важкорозчинних сполук срібла: $Ag^+ + X^- \Leftrightarrow AgX \downarrow$, де X – галогенід-іони або SCN^-. і широко використовуються для їх визначення, особливо при аналізі природних і технічних вод.

В залежності від природи індикатора, який застосовують, методи аргентометрії поділяються на методи Мора, Фаянса і Фольгарда.

Метод МОРА. Ідея визначення хлоридів прямим та іонів срібла зворотнім титруванням основана на утворенні в к.т.т. цегляно-червоного осаду хромату срібла.

Точну концентрацію робочого розчину $AgNO_3$ встановлюють титруванням первинного стандартного розчину NaCI 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, сульфітів, ціанідів та ін,), а також в присутності іонів, які реагують з хромат-іонами (барію, свинцю та ін.).

Визначення хлоридів виконують при pH 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.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

1.1. 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 індикатору і повільно додають з бюретки невеликими порціями при енергійному перемішуванні (збовтуванні) робочий розчин нітрату срібла. Титрування закінчюють коли спостерігається зміна кольору розчину з осадом AgCI від жовтого до цегляно-червоного при додаванні однієї краплі титранту. Визначають об'єм $V(AgNO_3)$ і обчислюють молярну концентрацію еквіваленту (C_M) робочого розчину нітрату срібла за формулою:

$$C_M(AgNO_3) = \frac{C_M(NaCl) \cdot V(NaCl)}{V(AgNO_3)}, \text{ моль/л}$$

де C_M(NaCI) та V(NaCI) молярна концентрація еквіваленту (моль/л), та об'єм первинного робочого розчину хлориду натрію, мл;

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, додаючи робочий розчин $AgNO_3$ з бюретки до зміни кольору розчину з осадом від жовтого до цегляно-червоного. Визначають $V(AgNO_3)$. Обчислюють масу хлоридів за формулою:

$$m(Cl) = \frac{C_M(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot M(Cl^-) \cdot V_{м.к.}}{V(H_2O) \cdot 1000}, \text{ г},$$

де $M(Cl^-)$ – молярна маса еквіваленту хлорид-іонів, Vм.к. - об'єм мірної колби, мл, $V(H_2O)$ - об'єм води, що аналізують, мл.

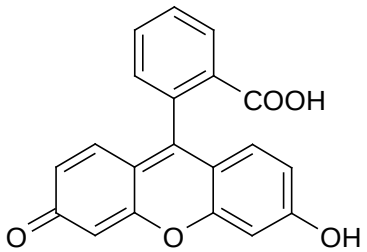
<u>Метод Фаянса.</u> Цей метод грунтується на використанні адсорбційних індикаторів – сполук, аніони яких мають різний колір в розчині та на поверхні осаду. В основу визначення покладені колоїдні властивості осадів галогенідів срібла ,які утворюються за реакцією:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \Leftrightarrow AgCl \downarrow.$$

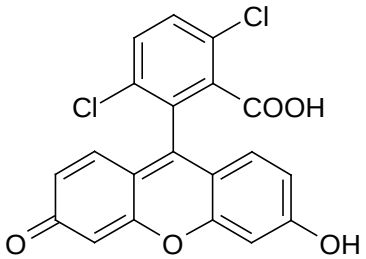
При цьому утворюється колоїдна частинка важкорозчинного галогеніду срібла, яка володіє дуже високою адсорбційною здібністю. Однак в першу чергу вона адсорбує ті іони, з яких сама складається. До точки стехіометричності в розчині буде надлишек хлорид-іонів, тому колоїдна частинка хлориду срібла буде адсорбувати хлорид-іони і здобуде негативний заряд: $\mathbf{[(AgCl)_n \cdot mCl^{-}]^{-}}$. В стехіометричній точці колоїдна частинка втрачає заряд: $\mathbf{[(AgCI)_n]}$. 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: $\mathbf{[(AgCI)_{n\ m}Ag^{+}]^{+}}$. Тепер позитивний заряд дозволяє колоїдній частинці адсорбувати аніон барвника на своїй поверхні, яка забарвлюється при цьому в певний колір.

АДСОРБЦІЙНІ ІНДИКАТОРИ

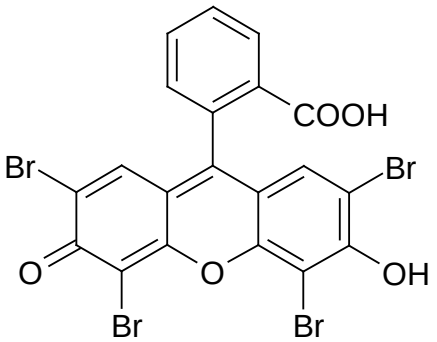
Як індикаторіи використовують флуоресцеїн (I), 3,6-дихлорфлуоресцеїн (II) і еозин (III):



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 лугу заважає визначенню, внаслідок утворення бурого осаду оксиду срібла. Діхлорфлуоресцеїн є більш сильною кислотою (рК=4), ніж флуоресцеїн (рК=8), що дає можливість визначати хлориди у присутності солей алюмінію, заліза, цинку. Титруванню заважають усі іони, які перелічено при застосуванні методу Мора, за винятком Ba^{2+} і Pb^{2+}.

Флуоресцеїном та діхлорфлуоресцеїном можна також користуватись для визначення бромідів, йодидів та тіоціанатів. Але у цьому випадку краще користуватись еозином (рК=2), так як цей індикатор дає більш різкий перехід забарвлення і може застосовуватись у більш широкому інтервалі концентрацій іонів водню (рН 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 додовати як можна меншу кількість адсорбційного індикатора, інакше в розчині залишиться багато неадсорбованого індикатора і тому зміна кольору буде значно менш різкою.

1.2. Визначення хлоридів у воді за Фаянсом

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

А.Стандартизація розчину нітрату срібла

Проводиться за 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 індикатору додають до колби для титрування і повільно титрують роз-

чином $AgNO_3$ до появи блідо-рожевого забарвлення осаду. Визначають об'єм $V(AgNO_3)$ і обчислюють масу хлоридів за формулою:

$$m\,(Cl^-) = \frac{C_M\,(AgNO_3)\cdot V(AgNO_3)\cdot M(Cl^-)\cdot V_{м.к.}}{V(H_2O)\cdot 1000}\text{, (г)}$$

де $M_e(Cl^-)$ – молярна маса еквіваленту хлорид-іонів, Vм.к. - об'єм мірної колби, мл, $V(H_2O)$ - об'єм води, що аналізують, мл.

<u>Метод Фольгарда.</u> Цей метод грунтується на титруванні іонів срібла стандартним розчином тіоціанату калію або амонію у присутності іонів заліза(III) як індикатора. Для визначення хлоридів, бромидів, ціанидів, карбонатів, хроматів, фосфатів, сульфідів користуються зворотнім титруванням. К розчину що аналізують додають надлишок робочого стандартного розчину нітрату срібла, а потім залишок іонів срібла титрують тіоціанатом калію (або натрію чі амонію). Після досягнення точки стехіометричності з'являється надлишок тіоціанат-іонів, якій утворює з іонами індикатора сполуку криваво-червоного кольору. Рівняння хімічних реакцій при цьому будуть такі:

$AgNO_3$(*надлишок*) + NaCI =↓AgCI(<u>білий</u>) + $NaNO_3$ +$AgNO_3$(*залишок*);

$AgNO_3$ (*залишок*) + NH_4SCN = ↓AgSCN (<u>білий</u>) + NH_4NO_3 ;

n NH_4SCN + Fe^{3+} = $Fe(SCN)_n^{3-n}$ (<u>кроваво-червоний</u>) + n NH_4^+.

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

$$AgCI\downarrow + SCN^- \Leftrightarrow AgSCN\downarrow + Cl^-$$

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

хлориду срібла, а потім аналізувати фільтрат. Значно простишій 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.

1.3. Визначення хлоридів в воді за Фольгардом

Реагенти: *Нитрат срібла - стандартний розчин; Тіоціанат калію або амонію - робочий розчин, 0,05 моль/л; $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 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 закінчюють після появи слабкого рожевого забарвлення розчину над осадом, який не зникає при струшуванні. Визначають об'єм розчину тіоціанату V(KCNS) та розраховують молярну концентрацію еквіваленту тіоціанату за формулою:

$$C_M(KCNS) = \frac{C_M(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3)}{V(KCNS)},$$

де $C_M(KCNS)$ – молярна концентрація еквіваленту тіоціанату калію, моль/л; $V(AgNO_3)$ - об'єм розчину нітрату срібла, мл.

В. Визначення хлоридів в 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 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 енергійному струшуванні. Визначають об'єм тіаціанату та розраховують вміст хлоридів за формулою:

$$m(Cl^-) = \frac{[C_M(AgNO_3)\cdot V(AgNO_3) - C_M(KCNS)\cdot V(KCNS)]\cdot V_{м.к.}}{V(H_2O)\cdot 1000},$$

де $m(Cl^-)$ – маса хлоридів в пробі, що аналізують, г; $C_M(AgNO_3)$ і $V(AgNO_3)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) та об'єм стандартного розчину нітрату срібла, мл; $C_M(KCNS)$ і $V(KCNS)$ – молярна концентрація еквіваленту (моль/л) та об'єм (мл) робочого розчину тіоціанату калію; $M(Cl^-)$ – молярна маса еквіваленту хлориду, г/моль; Vм.к. - об'єм мірної колби, мл; $V(H_2O)$ - аліквотна частина проби, мл.

2. МЕРКУРОМЕТРІЯ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

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

Метод грунтується на утворенні малорозчинних солей ртуті (I) з галогенідами та деякими іншими аніонами:

$$Hg_2^{2+} + 2X^- = Hg_2X_2\downarrow.$$

Робочим є розчин нітрату ртуті (I), якій готують з препарату $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, 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 взбовтавши, залишають на добу. При цьому протікає реакція:

$$Hg^{2+} + Hg = Hg_2^{2+}.$$

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

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

$$2FeSCN^{2+} + Hg_2^{2+} = Hg_2(SCN)_2 + 2Fe^{3+}.$$

Малорозчинний тіоціанат ртуті (I) утворюється одночасно з хлоридом ртуті (I) і знебарвлення розчину має місцє в області стрибку титрування. Тіоціанат заліза (III) одержують безпосередньо в розчині, який аналізують, додаючи до нього 1 мл 0,05 моль/л розчину NH_4SCN та 2 мл концентрованого розчину $Fe(NO_3)_3$.

Дифенілкарбазон вважається адсорбційним індикатором, тому у к.т.т. він забарвлює суспензію Hg_2CI_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 дифенілкарбазіду. На поверхні осаду при цьому утворюється забарвлений дифенілкарбазід 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 моль/л за нітратною кислотою, та в каламутних і забарвленних розчинах.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.1. Визначення хлоридів у воді з тіоціанатом ферума(III) як індикатором.

Реактиви: *$Hg_2(NO_3)_2$ - робочий розчин; KCl (NaCl) – стандартний розчин, 0,05 моль/л ; $Fe(NO_3)_3$ - 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 аммонію, 2-3 мл розчину нітрату ферума(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 меркурію(I), який було витрачено на титрування стандартної проби. Одночасно проводять контрольний дослід. До 25 дистильованої води додають точно 1 мл розчину тіоціанату аммонію, 2-3 мл розчину нітрату ферума(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 меркурію(I), який було витрачено на контрольне титрування. Розраховують молярну концентрацію еквіваленту $C_M(Hg_2(NO_3)_2)$ робочого розчину за формулою:

$$C_M(Hg_2(NO_3)_2) = \frac{V(KCl) \cdot C_M(KCl)}{V_A(Hg_2(NO_3)_2) - V_K(Hg_2(NO_3)_2)} \text{ (моль/л)},$$

де: V(KCl) - об'єм стандартного розчину, мл; $C_M(KCl)$ – концентрація стандартного розчину, моль/л;

Б. Визначення хлоридів у воді

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

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

$$m(Cl^-) = \frac{C_M(Hg_2(NO_3)_2)\,[V_A(Hg_2(NO_3)_2)-V_K(Hg_2(NO_3)_2)]\,M(Cl^-)\cdot V_{м.к.}}{V(Cl^-)\cdot 1000}\ (г),$$

де $M(Cl^-)$ – молярна маса еквіваленту хлорид-іону, г/моль; $V_{м.к.}$ – об'єм мірної колби, мл.

2.2. Визначення хлоридів у воді з індикатором дифенілкарбазоном

Реагенти: *$Hg_2(NO_3)_2$ - робочий розчин; HNO_3 - розчин, 25 %; Дифенілкарбазон – 1 %-ний спиртовий розчин.*

Методика

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 отриманного 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. Титру-

вання проводять при постійному і ретельному перемішуванні. Розраховують вміст хлоридів (%) за формулою:

$$\omega(Cl^-) = \frac{C_M(Hg_2(NO_3)_2) \cdot V_A(Hg_2(NO_3)_2) \cdot M_e(Cl^-) \cdot V_{м.к.}}{g(NaCl) \cdot V(Cl^-) \cdot 1000} \ (\%),$$

де g(NaCl**)** – наважка хлориду натрію, г.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Гравіметричний метод аналізу. Суть гравіметричного аналізу та межі його застосування. Прямі та непрямі методи аналізу.
2. Найважливіші неорганічні та органічні осаджувачі. Загальна схема визначення. Величина наважки, об'єм розчину. Вимоги до гравіметричної форми.
3. Основні принципи кількісного аналізу. Методи кількісного аналізу й основні умови його проведення. Хімічні методи.
4. Теоретичні основи титриметричного методу аналізу.
5. Вимоги до реакцій, що застосовуються у титриметрії.
6. Класифікація титриметричних методів.
7. Теоретичні основи кислотно-основного титрування. Індикатори методу. Теорії індикаторів. Побудова кривих титрування. Точка еквівалентності та кінцева точка титрування. Помилки титрування.
8. Методи окислювально-відновного титрування. Індикатори методу. Криві титрування, фактори, що впливають на характер кривих титрування: комплексоутворення, pH, іонна сила розчину.
9. Методи редокс-титрування: перманганатометрія, йодометрія, броматометрія, діхроматометрія.
10. Методи осаджувального титрування. Теоретичні основи методів осаджувального титрування. Методи Мора, Фаянса, Фолгарда. Індикатори.
11. Побудова кривих осаджувального титрування. Вплив розчинності сполук, концентрації іонів, що визначаються, температури, адсорбції на характер кривих титрування.
12. Комплексометричне титрування. Криві титрування й фактори, що впливають на характер кривих й величину стрибка титрування.
13. Металоіндиктори та вимоги до них. Неорганічні та органічні реагенти в комплексометрії. Переваги полідентатних лігандів.
14. Застосування комплексометричного титрування. Помилки титрування.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Основна

1. Зінчук В. К., Гута О. М. Хімічні методи якісного аналізу: Навч. посібник. - Львів : Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2006. – 152 с.
2. Болотов В. В. Аналітична хімія: Навч. посібник для студ. вузів / Нац. фармацевт. ун-т. Харків : Оригінал, 2004. – 479 с.
3. Золотов Ю.А. (ред.) Основы аналитической химии. Том 1. Общие вопросы. Методы разделения. Учебник для вузов в 2-х томах. - М.: Высшая школа, 2002. – 351 с.
4. Золотов Ю.А. (ред.) и др. Основы аналитической химии. Кн. 2: Методы химического анализа. Учебник для вузов в 2-х томах. - М.: Высшая школа, 2002. – 494 с.
5. 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.
6. Кельнер Р., Мерме Ж. и др. (ред.) Аналитическая химия. Проблемы и подходы. – М: Мир, 2004. Том 1. – 608 с.; Том 2. – 768 с.
7. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). - Москва: Техносфера, 2003. – 416с. ISBN 5-94836-014-8.
8. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн. 1.Титриметрические и гравиметрический методы анализа: учеб. – М: Дрофа, 2002. – 368 с.
9. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х томах. – М.: Химия, 1990.– Т.1. – 480 с; Т. 2. – 846 с.
10. Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Практическое руководство. – Москва: Высшая школа, 2003. – 432 с.
11. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Высшая школа, 2001. – 604 с.
12. 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.
13. Основы аналитической химии. Под ред. Ю. А. Золотова. Задачи и вопросы: Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е. – М. : Высшая школа, 2004. – 412 с.

14. Васильев В. П., Кочергина Л. А., Орлова Т. Д. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. – М. : Дрофа, 2006. – 318 с.
15. Основы аналитической химии. Практическое руководство. / Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2003. – 464 с.
16. Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. А. Аналитическая химия. Лабораторний практикум. Серия Высшее образование. – М. : Дрофа, 2006. – 416 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. Навчальна платформа факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова. URL : http://fcfmoodle.onu.edu.ua
2. Учбові та методичні матеріали факультету хімії та фармації. URL : http://lib.onu.edu.ua/himicheskij-fakultet/
3. Основні підручники, практикуми та довідники з хімії. URL : http://chemistry-chemists.com/Uchebniki.html
4. Хімічний каталог. Підручники з хімії. URL : http://www.ximicat.com/ebook.php
5. Книги та підручники з хімії. URL : https://obuchalka.org/knigi-po-himii/ Все для студента. URL : https://www.twirpx.com/
6. Книги та підручники з хімії. URL: https://www.rulit.me/tag/chemistry
7.

Навчальне видання

Гузенко Олена Михайлівна

Щербакова Тетяна Михайлівна

Рахлицька Олена Михайлівна

Чеботарьов Олександр Миколайович

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
Ч. 2. ХІМІЧНІ МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

для студентів ф-ту хімії та фармації

другого (магістерського) рівня освіти

В авторській редакції

Підп. до друку 8.11.2021. Формат 60х84/16.
Ум. друк. арк. 3,78. Тираж 14 пр.
Зам. № 2324.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет

імені І. І. Мечникова

Україна, 65982, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048)723 28 39,E-mail: druk@onu.edu.ua