

ISSN 2309-1487

Теорія та методика навчання фундаментальних дисциплін у вищій школі

Том XIII

Випуск 1 (13):

спецвипуск «Методичний посібник у журналі»

П. П. Нечипуренко, Т. О. Шенаєва

ОБ'ЄМНИЙ МЕТОД ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Методичний посібник

Видання друге, виправлене і доповнене

Кривий Ріг
Видавничий центр
Криворізького національного університету
2018

Нечипуренко П. П. Об'ємний метод хімічного аналізу : методичний посібник / П. П. Нечипуренко, Т. О. Шенаєва // Теорія та методика навчання фундаментальних дисциплін у вищій школі. – Видання друге, виправлене і доповнене. – Кривий Ріг : Видавничий центр Криворізького національного університету, 2018. – Том XIII. – Випуск 1 (13) : спецвипуск «Методичний посібник у журналі». – 106 с.

Спецвипуск «Методичний посібник у журналі» містить посібник П. П. Нечипуренка та Т. О. Шенаєвої з виконання лабораторних робіт з об'ємного методу кількісного хімічного аналізу. У посібнику наведено основні теоретичні відомості про сутність методів титриметричного аналізу, їх особливості та межі застосування; відібрано окремі методики проведення титриметричного аналізу різними методами та детально описано усі етапи їх здійснення.

Для студентів хімічних спеціальностей педагогічних ЗВО, учителів та учнів профільних класів та класів з поглибленим вивченням хімії.

Науковий журнал заснований у 2003 році. **Засновник і видавець:** Державний вищий навчальний заклад «Криворізький національний університет». Затверджено до друку і поширення через мережу Інтернет (<http://ccjournals.eu/ojs/index.php/fund>) за рекомендацією Вченої ради (протокол № 5 від 26.12.2018 р.).

Редакційна колегія: *В. Й. Засельський*, д. т. н., проф. (Криворізький металургійний інститут Національної металургійної академії України); *О. Д. Учитель*, д. т. н., проф. (Криворізький металургійний інститут Національної металургійної академії України); *В. М. Соловійов*, д. ф.-м. н., проф. (Криворізький державний педагогічний університет); *М. І. Жалдак*, д. пед. н., проф., дійсний член НАПН України (Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова, м. Київ); *В. І. Клочко*, д. пед. н., проф. (Вінницький національний технічний університет); *С. А. Раков*, д. пед. н., проф. (Український центр оцінювання якості освіти, м. Київ); *Ю. В. Триус*, д. пед. н., проф. (Черкаський державний технологічний університет); *П. С. Атаманчук*, д. пед. н., проф. (Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка); *В. Ю. Биков*, д. т. н., проф., дійсний член НАПН України (Інститут інформаційних технологій і засобів навчання НАПН України); *С. О. Семеріков*, д. пед. н., проф. (Криворізький державний педагогічний університет) – відповідальний редактор.

Рецензенти:

В. С. Толмачова, к. х. н., доц., завідувач кафедри хімії Національного педагогічного університету імені М. П. Драгоманова

Т. В. Старова, к. х. н., доц., завідувач кафедри хімії та методики її навчання Криворізького державного педагогічного університету

Адреса редакції: а/с 4809, м. Кривий Ріг, 50086, Україна

ЗМІСТ

Передмова.....	5
Розділ I Сутність титриметричного аналізу	8
Розділ II Розрахунки у титриметричному аналізі	13
Розділ III Приготування робочих розчинів та робота з посудом у титриметрії	17
Розділ IV Методи нейтралізації.....	24
<i>Лабораторна робота № 1. Встановлення концентрації робочого розчину хлоридної кислоти та визначення вмісту натрій гідроксиду у технічному каустику</i>	27
Розділ V Методи окисно-відновного титрування (редоксиметрії).....	35
<i>Лабораторна робота № 2. Встановлення концентрації розчину калій перманганату та визначення за його допомогою вмісту Феруму (II) в солі Мора.....</i>	38
<i>Лабораторна робота № 3. Визначення вмісту манган (IV) оксиду в технічному піролюзиті</i>	48
<i>Лабораторна робота № 4. Визначення концентрації робочого розчину натрій тіосульфату та визначення вмісту Купруму(II) у мідному купоросі методом йодометрії.....</i>	51
Розділ VI Методи осадження	62
<i>Лабораторна робота № 5. Визначення масової частки хлоридів у кам'яній солі</i>	64
Розділ VII Комплексонометричне титрування.....	71
<i>Лабораторна робота № 6. Визначення вмісту катіонів Купруму (II) та Мангану (II) у сумісній присутності</i>	76
Розділ VIII Аналіз реальних об'єктів.....	82
<i>Лабораторна робота (варіант 1). Визначення вмісту солей амонію у азотних добривах формаліновим методом.....</i>	82
<i>Лабораторна робота (варіант 2). Визначення йодного числа жирів методом Маргошіеса</i>	87
<i>Лабораторна робота (варіант 3). Комплексонометричне визначення твердості води</i>	93
Перелік джерел, використаних при створенні посібника і рекомендованих для більш ґрунтовного вивчення титриметричного методу аналізу	98
Додаток А Інтервали переходу деяких кислотно-основних індикаторів	102
Додаток Б Крива титрування 0,1 моль/дм ³ розчину солі Феруму (II) 0,1 моль/дм ³ розчином калій перманганату	103

Додаток В Константи у комплексонометричному титруванні розчинами ЕДТА	104
Додаток Г Залежність мінімального значення рН для комплексонометричного визначення катіонів від стійкості їх комплексів з ЕДТА	105

ПЕРЕДМОВА

Шановні читачі!

Вашій увазі представлено методичний посібник до проведення лабораторних робіт з аналітичної хімії, а саме об'ємного (титриметричного) методу аналізу. Автори сподіваються, що даний посібник стане в нагоді як для тих, хто прагне опанувати практичне застосування титриметрії, так і для тих, хто бажає більш детально розібратись у теоретичному матеріалі, пов'язаному із вивченням об'ємного методу кількісного хімічного аналізу.

Для кожної лабораторної роботи було створено декілька нетривіальних змістових частин, кожна з яких виконує свою функцію:

«Приготування розчинів» – розділ, що потрібен не лише лаборантам, які будуть готувати необхідні розчини для проведення роботи, але і слугує яскравим прикладом того, з якою ретельністю необхідно проводити усі етапи хімічного аналізу, починаючи з підготовки необхідних реактивів. Хімік-аналітик працює з дуже дрібними порціями речовин, але дрібниць в його роботі немає. Відомості розміщені в даному розділі не обов'язкові для запам'ятовування, але необхідні для ознайомлення з метою кращого розуміння специфіки роботи хіміка-аналітика.

«Теоретичні відомості» – розділ, в якому розглядається теоретичне підґрунтя тих операцій, що становлять сутність окремої методики аналізу. Дуже часто в підручниках теоретичний матеріал подається у загальному вигляді, без детального розгляду його практичного застосування. Натомість, методичні рекомендації до лабораторних робіт містять лише перелік необхідних до виконання дій, але не відповідають на питання «чому ці дії треба виконувати саме так, а не інакше?», тобто не пояснюють логіку відбору умов, засобів та прийомів здійснення хімічного аналізу. Ми вирішили не бути лаконічними, а навпаки дати якомога більш розширені пояснення, щодо причин виконання тих чи інших практичних дій з точки зору хімії. Ми сподіваємось, що змогли відповісти на велику кількість ваших «чому?» і «навіщо?», ще до того, як вони виникли у вас в процесі роботи і підготовки до її проведення.

«Примітки» – розділ, в якому зібрані суто практичні поради і спостереження на той випадок, коли «щось піде не за планом», або коли певні дрібниці можуть викликати сумніви у правильності проведення аналізу. Це саме той розділ, який читач може і сам доповнювати в процесі практичного застосування наведених у посібнику методик.

Часто буває так, що навіть найбільш ретельно розписана методика аналізу дає необ'єктивні результати, або взагалі не може бути здійснена

(на сленгу хіміків – «не йде»). Людина, що може лише кваліфіковано виконувати практичні операції аналізу, буде безпорадною. Щоб з'ясувати причини виникнення ускладнень, зробити припущення щодо можливостей їх усунення і, зрештою, практично їх втілити, необхідно мати не стільки великий практичний досвід, скільки глибокі знання хімічної складової усіх операцій, навіть найдрібніших тонкощів. Такий фахівець здатен ефективно впоратись з нештатними ситуаціями. Ми сподіваємось, що наша праця стане у нагоді усім, хто хоче стати справжнім фахівцем в області хімічного аналізу і робить для цього перші, але такі важливі кроки.

І пам'ятайте: справжній хімік повинен мати вправні руки, гострий розум і глибокі знання!

З повагою, автори.

P. S. Автори вдячні фахівцям кафедри хімії Національного педагогічного університету імені М. П. Драгоманова за фахове рецензування, дружні поради та влучні зауваження, які автори спробували максимально врахувати у даному виданні.

Передмова до другого видання

У другому виданні посібник було виправлено та розширено розділом «Аналіз реальних об'єктів» у складі трьох лабораторних робіт («Визначення вмісту солей амонію у азотних добривах формаліновим методом», «Визначення йодного числа жирів методом Маргошеса», «Комплексонометричне визначення твердості води»), які спрямовані на застосування набутих навичок титриметричного аналізу в умовах, що імітують реальні хімічні дослідження у промислових та виробничих лабораторіях. Сюжетною основою цих робіт стала книга 2014 року «Цивілізація з нуля» Льюїса Дартнелла, цитату з якої ми із задоволенням наводимо: Світ, яким ми його знали, зник. Новий, небувало вірулентний штам пташиного грипу один раз подолав видовий бар'єр і перескочив на людину, або, наприклад, його навмисно поширили терористи. В епоху густонаселених міст і трансконтинентальних авіалайнерів епідемія поширилася в одну мить, люди не встигли ні розробити вакцину, ні навіть оголосити карантин, як вірус уже забрав більшу частину населення планети.

Світ, яким ми його знали, зник. Тепер головне питання: що робити?

Коли ті, хто пережили апокаліпсис, звикнуться зі своїм тяжким становищем – повним крахом світового господарства, яке задовольняло їх життєві потреби, – що зможуть вони зробити, як їм піднятися з попелу і

вивести людство на тверду дорогу в майбутнє? Які знання потрібні, щоб швидше відродити цивілізацію? ...

Ще до того, як людство перейшло до осілості і заснувало в Месопотамії перші міста, виживання людини залежало від цілеспрямованого пошуку, обробки та застосування природних хімічних сполук. За сторіччя ми придумали чимало способів перетворення речовин: ті, що легко видобуваються на місці, перетворюємо на ті, що потрібніше, отримуючи сировину, з якого будується цивілізація. Еволюційний успіх нашого виду пояснюється не тільки винаходом землеробства і тваринництва або застосуванням знарядь і машин, що полегшують працю, але ще й умінням добувати і створювати матеріали і речовини, що володіють потрібними властивостями. ...

Жителі розвинених країн відірвалися від господарських і суспільних процесів, що забезпечують добробут людства. Пересічний обиватель на диво недосвідчений в найелементарніших речах, які стосуються продовольства, житла, одягу, медицини, життєво важливих хімічних речовин та матеріалів. ... Сучасне індустріалізоване сільське господарство надзвичайно продуктивне – у наші дні з кожного гектару використовуваних земель ми отримуємо у 2-4 рази більше продовольства, ніж 100 років тому. Але єдиний спосіб ... вирощування монокультур на одному і тому ж полі і отримання з року в рік стабільно високих врожаїв – це розсіювання сильних гербіцидів і пестицидів, що створюють свого роду залізну завісу навколо поля, і рясне застосування хімічних добрив.

Багаті азотом речовини, що містяться в штучних добривах, створюються промислово із застосуванням процесу Габера-Боша. ... Урожайність поля не зростає, якщо аміак або азотну кислоту вилити на поле в чистому вигляді: перший занадто лужної, друга занадто кисла. Але якщо їх перемішати, вони нейтралізуються, утворивши сіль, нітрат амонію. Вона являє собою просто чарівне добриво, оскільки містить подвійну дозу доступного азоту. ... Процес Габера-Боша допоможе постапокаліптичному суспільству дорости до індустріальної цивілізації, позбавить вас від необхідності збирати заради життєво важливого азоту гній і пташиний послід, розводити у воді деревне вугілля або копати в пустелі селітру, а замість цього відкриє можливість брати азот з практично невичерпного атмосферного запасу. У наші дні за допомогою процесу Габера-Боша щорічно отримують близько 100 млн т аміаку, а виготовлені з нього добрива годують третина населення планети – близько 2,3 млрд голодних ротів насичуються завдяки цій хімічній реакції. А оскільки речовини, що містяться в їжі, асимілюються нашими клітинами, приблизно половина білків в нашому тілі побудована з азоту, штучно пов'язаного за допомогою технологій, винайдених людьми. В якомусь сенсі ми усі частково виготовлені на заводах.

РОЗДІЛ I

СУТНІСТЬ ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Об'ємним або волюмометричним (від лат. volumen – об'єм і metreo – вимірюю) методом кількісного хімічного аналізу називається метод, який ґрунтується на вимірюванні об'єму реагенту або реактиву, що були витрачені для завершення реакції з певною кількістю речовини, яку визначають. Найчастіше на практиці доводиться вимірювати об'єм розчину певного реагенту. Основною операцією об'ємного методу аналізу, в ході якої отримують необхідні для одержання результатів дані, є операція титрування. **Титрування** – це процес контрольованого поступового змішування реагенту або його розчину відомої концентрації з речовиною, яку аналізують, або її розчином, концентрація якого невідома (або навпаки).

Оскільки основною операцією в об'ємному методі аналізу є титрування, то цей метод дуже часто також називають титриметричним.

Розчин, який поступово додають до речовини, яку аналізують, називається **робочим розчином (титрантом)**.

Розчин реагенту з точно відомою концентрацією, який використовується при титруванні, називають **стандартним (титрованим) розчином**.

У процесі титрування при змішуванні розчинів досліджуваної речовини і реагенту відбувається хімічна взаємодія між ними. Хімічні реакції, що відбуваються між речовиною, яку визначають, і реагентом, для використання їх у об'ємному методі кількісного хімічного аналізу повинні задовольняти ряду вимог:

- реакції повинні відбуватись достатньо швидко і бути практично необоротними (бажано за стандартних умов);

- речовини повинні реагувати у чітко визначених кількісних співвідношеннях (стехіометричних співвідношеннях);

- перебіг побічних реакцій, в які можуть вступати речовина, яку визначають, або реагент для її визначення, має бути практично виключений;

- сторонні компоненти, що можуть бути присутніми в пробі, яку досліджують, не повинні заважати перебігу основної хімічної реакції між реагентом та речовиною, яку визначають, і фіксуванню точки еквівалентності;

- точка еквівалентності повинна чітко і точно фіксуватись тим або іншим способом.

Точкою еквівалентності (TE) або точкою стехіометричності називається такий стан системи при титруванні, коли речовина, яку

визначають, і реагент прореагували у строго еквівалентних (стехіометричних) співвідношеннях.

Для визначення моменту досягнення ТЕ використовують три способи:

Індикаторний – точка еквівалентності фіксується за допомогою спеціальних речовин – індикаторів, які зазнають хімічних перетворень, що супроводжуються зміною забарвлення за умов, що створюються в розчині при досягненні точки еквівалентності. Як правило, індикатори представляють собою яскраво забарвлені речовини, або речовини, що перетворюються на яскраво забарвлені сполуки при взаємодії з надлишком титранту або речовиною, яку визначають (аналітом). Для чіткого визначення зміни забарвлення зазвичай достатньо незначних концентрацій індикатору: у межах $10^{-4} - 10^{-5}$ моль/дм³.

Безіндикаторний – точка еквівалентності фіксується за зміною забарвлення розчину, яке відбувається при додаванні однієї надлишкової (у порівнянні з еквівалентною кількістю) краплі розчину реагенту, який має власне яскраве забарвлення.

Інструментальний – точка еквівалентності встановлюється за допомогою спеціальних приладів, які фіксують зміну умов середовища у момент досягнення точки еквівалентності.

На практиці дуже рідко вдається зафіксувати досягнення точки еквівалентності з великою точністю. У зв'язку з цим виділяють **кінцеву точку титрування (КТТ)**. За допомогою індикаторного і безіндикаторного способів фіксують, зазвичай, КТТ, а не ТЕ. Кінцева точка титрування в більшості випадків не співпадає з точкою еквівалентності, що призводить до виникнення систематичної похибки, величину якої можна оцінити і врахувати при оформленні результатів аналізу.

Оскільки в процесі будь-якого титрування відбувається певна хімічна реакція, що має свої особливості і закономірності перебігу, усі методи об'ємного аналізу класифікують за типом реакції, що лежить в їх основі. Таким чином, виділяють наступні групи методів об'ємного аналізу:

- методи нейтралізації (або кислотно-основного титрування);
- методи осадження (або осаджувального титрування);
- методи окисно-відновного титрування (або методи редоксиметрії);
- методи комплексоутворення (або комплексометричного титрування).

До кожної групи методів входять окремі методи, назва яких походить від реагенту, розчин якого є робочим.

Окрім того, за наслідками проведення реакцій та їхньою

послідовністю розрізняють також **способи титрування**:

- пряме титрування;
- зворотне титрування (або спосіб залишків);
- титрування за способом заміщення.

Спосіб **прямого титрування** полягає в тому, що до певного об'єму розчину речовини, яку визначають, додають краплями титрант до досягнення кінцевої точки титрування. Пряме титрування застосовується у тих випадках, коли хімічна реакція між титрантом і речовиною, що визначають, відповідає усім вимогам до реакцій об'ємного методу аналізу.

Сутність способу **зворотного титрування** (титрування за залишком) полягає в тому, що до розчину досліджуваної речовини додають точно вимірний надлишок допоміжного титранту, який взаємодіє з речовиною. Після завершення реакції надлишок титранту, що не прореагував, визначають прямим титруванням іншим титрантом. Метод використовують у випадках, коли досліджувана речовина безпосередньо не взаємодіє з титрантом, або реакція між ними відбувається повільно, досліджувана речовина летка або неможливо підібрати індикатор для прямого титрування.

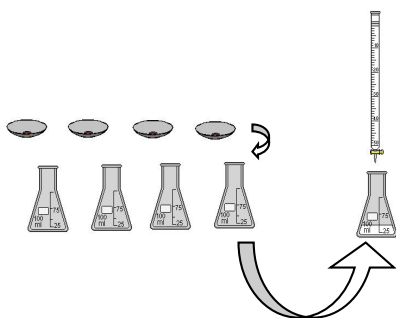
Наприклад, концентрацію розчину амоніаку визначають зворотним титруванням через його леткість – якщо проводити аналіз способом прямого титрування розчином хлоридної кислоти, то за той час, що буде відбуватись титрування, певна кількість амоніаку встигне звітритись. А так, до відповідного об'єму розчину амоніаку додають надлишок титрованого розчину хлоридної кислоти, реакція між амоніаком і хлоридною кислотою відбувається миттєво в розчині, а залишок хлоридної кислоти потім відтитровують розчином натрій гідроксиду.

Сутність способу **титрування за способом заміщення** полягає в тому, що до розчину досліджуваної речовини додають допоміжний реагент, з яким вона утворює нову сполуку (замісник) у кількості, еквівалентній досліджуваній речовині. Концентрацію речовини-замісника, що утворився, визначають потім прямим титруванням. За визначеною кількістю речовини-замісника знаходять кількість речовини, яку визначають. Цей метод використовують тоді, коли речовина, яку визначають, не реагує безпосередньо з титрантом, або реагує нестехіометрично.

Наприклад, солі Хрому (II) нестійкі у розчинах, оскільки є сильними відновниками і легко окиснюються киснем повітря та іншими речовинами. За час титрування велика кількість Хрому (II) буде витрачена на побічні реакції. Тому до розчину солі Хрому (II), який аналізують, додають певну (не обов'язково точно відому, але надлишкову у порівнянні з кількістю

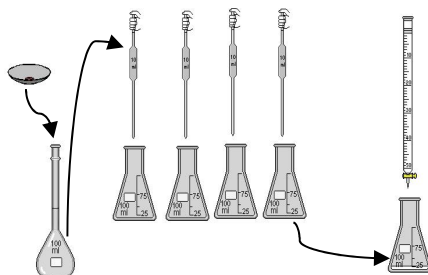
компоненту, який визначають) кількість реагенту, наприклад, розчину солі Феруму (III). Миттєво відбувається реакція: $Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$. Йони Fe^{2+} , що утворились, більш стійкі до дії окисників і їх можна легко відтитрувати в кислому середовищі робочим розчином калій перманганату або калій дихромату. Кількість утворених Fe^{2+} еквівалентна кількості іонів Cr^{2+} , вміст яких визначається, і за нею можна провести усі необхідні розрахунки. А утворені йони Cr^{3+} і надлишок іонів Fe^{3+} з робочим розчином не взаємодіють.

За прийомами титрування розрізняють метод піпеткування та метод окремих наважок.



Схематичне зображення аналізу за методом окремих наважок

За методом піпеткування наважку речовини, яку визначають, розчиняють у мірній колбі певного об'єму. Піпеткою Мора відбирають окремі порції розчину з точно відомим об'ємом – **аліквоти**, які, відповідно, містять певну однакову частку розчиненої наважки і титрують їх.



Схематичне зображення аналізу за методом піпеткування

За методом окремих наважок беруть декілька близьких за розмірами наважок речовини, яку визначають, і, розчинивши кожен з них в окремій конічній колбі у довільному (бажано приблизно однаковому) об'ємі дистильованої води, титрують розчини, що утворились.

Питання до розділу I

1. Який з методів аналізу – гравіметричний чи титриметричний – є більш точним?
2. Чому до хімічних реакцій, що лежать в основі методів титриметричного аналізу, пред'являються більш суворі вимоги щодо повноти їхнього перебігу?
3. Чи обов'язково стандартний розчин є робочим? Обґрунтуйте свою думку.

4. Чим можна пояснити таку вимогу до хімічних реакцій, що використовуються в титриметрії, як висока швидкість їхнього перебігу?

5. Наскільки справедливим є твердження, що метод окремих наважок призводить до одержання більш точних результатів аналізу в порівнянні з методом піпеткування?

РОЗДІЛ II

РОЗРАХУНКИ У ТИТРИМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ

Усі обчислення, що проводяться для інтерпретації результатів об'ємного аналізу, базуються на законі еквівалентів. Закон еквівалентів стверджує, що хімічні елементи і речовини вступають між собою у реакцію у чітко визначених масових співвідношеннях, що відповідають їхнім молярним масам хімічних еквівалентів. У спрощеному вигляді цей же закон можна сформулювати так: *один еквівалент речовини завжди вступає в реакцію з одним еквівалентом іншої речовини.*

Тобто для реакції $aA + bB = cC + dD$, де a , b , c і d – коефіцієнти, буде справедливим такий вираз: $n_{\text{екв}}(A) = n_{\text{екв}}(B)$. Або в більш розширеному вигляді: $n_{\text{екв}}(A) = n_{\text{екв}}(B) = n_{\text{екв}}(C) = n_{\text{екв}}(D)$.

Таким чином, для одержання результатів об'ємного методу аналізу треба знати:

- рівняння реакції між речовиною, яку визначають, і реагентом;
- значення молярних мас еквівалентів даних сполук;
- об'єми (рідше – маси) цих речовин або їх розчинів;
- концентрацію хоча б одного з цих розчинів.

Для обчислення результатів титриметричного методу аналізу використовують декілька способів вираження концентрації розчинів: молярну концентрацію еквівалентів розчиненої речовини, титр і титр за речовиною, яку визначають.

Молярна концентрація еквівалентів речовини – це спосіб вираження концентрації, що показує, яка кількість речовини еквівалентів даного реагенту міститься в 1 дм³ його розчину:

$$C_{\text{екв}} = \frac{n_{\text{екв}}}{V_{\text{розчину}}} = \frac{m_{\text{речовини}}}{M_{\text{екв}} \cdot V_{\text{розчину}}} \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{ДМ}^3} \right)$$

Молярна концентрація еквівалентів розчиненої речовини пов'язана з молярною концентрацією речовини простим співвідношенням: $C_{\text{екв}} = cz$, де z – еквівалентне число даної сполуки, або $C_{\text{екв}} = c/f$, де f – фактор еквівалентності. Тому молярну концентрацію речовин також можна застосовувати у розрахунках, але з обов'язковим урахуванням фактору еквівалентності.

Запис $c(1/2, \text{H}_2\text{SO}_4)$ означає молярну концентрацію еквівалентів сульфатної кислоти, а $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярну концентрацію даної сполуки у розчині.

Молярну концентрацію еквівалентів речовини також називають **нормальністю розчину** і записують концентрацію, наприклад, таким чином – 0,1 н. або 0,1 N. Це означає, що розчин має концентрацію $C_{\text{екв}} = 0,1$ моль/дм³. У сучасній науковій мові використовувати термін

«нормальність» не рекомендується.

Враховуючи, що $C_{\text{екв}} = n_{\text{екв}} / V_{\text{розчину}}$, то $n_{\text{екв}} = C_{\text{екв}} \cdot V_{\text{розчину}}$. Тоді закон еквівалентів може бути виражений таким чином:

$$C_{\text{екв}}(\mathbf{A}) \cdot V_{\text{розчину}}(\mathbf{A}) = C_{\text{екв}}(\mathbf{B}) \cdot V_{\text{розчину}}(\mathbf{B}).$$

Цей вираз є основним у розрахунках результатів титриметричного методу аналізу.

Більш правильною є форма запису $c(f, A_x B_y)$, де f – фактор еквівалентності, $A_x B_y$ – умовна формула сполуки.

Приклад. На титрування 25,0 см³ розчину натрій гідрогенкарбонату було витрачено 23,7 см³ розчину хлоридної кислоти з концентрацією еквівалентів 0,105 моль/дм³. Знайти концентрацію NaHCO₃ в його розчині.

Розв'язок:

За законом еквівалентів:

$$C_{\text{екв}}(\text{NaHCO}_3) \cdot V_{\text{розчину}}(\text{NaHCO}_3) = C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{розчину}}(\text{HCl}).$$

$$\text{Звідси: } C_{\text{екв}}(\text{NaHCO}_3) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{розчину}}(\text{HCl})}{V_{\text{розчину}}(\text{NaHCO}_3)} = \frac{0,1050 \cdot 23,7}{25,0} = 0,0995 \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right).$$

Титр – це такий спосіб вираження концентрації речовини, який показує яка її маса міститься в 1 см³ розчину:

$$T = \frac{m_{\text{речовини}}}{V_{\text{розчину}}} \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right).$$

Знаючи титр розчину реагенту і його об'єм, що був витрачений на реакцію з певною кількістю визначуваної речовини, можна знайти масу реагенту. А знаючи масу реагенту, за рівнянням реакції можна знайти і масу визначуваної речовини.

Приклад. Титр розчину калій гідроксиду становить 0,028 г/см³. На титрування 20,0 см³ розчину хлоридної кислоти було витрачено 23,5 см³ розчину калій гідроксиду. Обчисліть масу гідроген хлориду, що містилась в порції його розчину.

Розв'язок:

Знаходимо масу калій гідроксиду, що була витрачена на титрування: $m(\text{KOH}) = T \cdot V = 0,028 \cdot 23,5 = 0,658$ (г).

За рівнянням реакції між KOH та HCl складаємо пропорцію і знаходимо масу гідроген хлориду, що вступив у реакцію (містився у 20,0 см³ кислоти):

$$\begin{array}{r} 0,658 \quad x \\ \text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \\ 56 \quad 36,5 \\ x = \frac{0,658 \cdot 36,5}{56} = 0,429 \text{ (г)} \end{array}$$

Знаючи масу гідроген хлориду (0,429 г), що міститься у 20,0 см³

його розчину, за необхідності можна обчислити і його концентрацію.

Умовний титр (титр за речовиною, яку визначають) є величиною, що позначає масу компоненту, вміст якого визначають, який відповідає 1 см³ даного робочого розчину. Якщо титр хлоридної кислоти за натрій гідроксидом становить 0,0064 г/см³, це означає, що 1 см³ даного робочого розчину хлоридної кислоти відповідає 0,0064 г натрій гідроксиду у розчині, який досліджують.

Умовний титр позначається $T(A/B)$, де А – речовина, розчин якої є робочим; В – речовина, яку визначають:

$$T(A/B) = \frac{C_{\text{екв}}(A) \cdot M_{\text{екв}}(B)}{1000}, \text{ або } T(A/B) = T(A) \cdot \frac{M_{\text{екв}}(B)}{M_{\text{екв}}(A)}.$$

Титр за речовиною, яку визначають, зручний тим, що для одержання маси компоненту, що містилась у пробі, достатньо помножити величину даного титру на об'єм робочого розчину, який було витрачено на титрування.

Приклад. Визначте масову частку розчину калій гідроксиду, якщо на титрування аліквоти 20,0 см³ цього розчину, в середньому, було витрачено 23,43 см³ робочого розчину сульфатної кислоти з титром за калій гідроксидом 0,0035 г/см³. Густина розчину калій гідроксиду вважайте рівною 1 г/см³.

Розв'язок:

Маса калій гідроксиду, що міститься у аліквоті його розчину:
 $m(\text{KOH}) = T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}) \cdot V_{\text{розчину}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0035 \cdot 23,43 = 0,082$ (г).

Маса аліквоти становить 20 г, оскільки густина = 1 г/см³. Тоді $\omega(\text{KOH}) = 0,082/20 = 0,0041$ або 0,41%.

Слід зазначити, що основними одиницями вимірювання об'єму розчинів, як це видно з вище наведених формул, є сантиметр кубічний (см³) і дециметр кубічний (дм³). Замість них часто вживаються такі одиниці виміру, як мілілітр (мл) та літр (л). Хоча ці одиниці виміру і не є тотожними одна одній, але невеликими розбіжностями у їхніх величинах можна знехтувати і тоді можна стверджувати, що 1 см³ = 1 мл, а 1 дм³ = 1 л.

У випадку розрахунків результатів титрування за методом окремих наважок, закон еквівалентів можна інтерпретувати таким чином:

$$n_{\text{екв}}(A) = n_{\text{екв}}(B)$$
$$n_{\text{екв}}(A) = \frac{m(A)}{M_{\text{екв}}(A)}; n_{\text{екв}}(B) = C_{\text{екв}}(B) \cdot V_{\text{розчину}}(B)$$

Приклад. Наважку суміші солей калій нітрату і калій хлориду масою 0,2667 г розчинили у певній кількості дистильованої води і відтитрували розчином аргентум нітрату концентрацією 0,1 моль/дм³ (0,1 н). На титрування було витрачено 25,6 см³ робочого розчину.

Обчисліть масову частку калій хлориду в суміші.

Розв'язок:

Виходячи із закону еквівалентів $n_{\text{екв}}(\text{KCl}) = n_{\text{екв}}(\text{AgNO}_3)$, або

$$\frac{m(\text{KCl})}{M_{\text{екв}}(\text{KCl})} = C_{\text{екв}}(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{розчину}}(\text{AgNO}_3).$$

Тоді $m(\text{KCl}) = C_{\text{екв}}(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{розчину}}(\text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{екв}}(\text{KCl}) =$

$$= 0,1 \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,0256 \text{ дм}^3 \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 0,19072 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{KCl}) = 0,1907 / 0,2667 = 0,715 \text{ або } 71,5\%.$$

Питання до розділу II

1. Яка одиниця міжнародної системи одиниць СІ використовується для вимірювання об'єму?

2. У чому полягає розбіжність між величиною літра та дециметра кубічного? Яка її величина?

3. Чому такий спосіб вираження складу розчину як титр, має обмежене використання?

4. Чи може фактор еквівалентності речовини мати різні значення? Від яких умов це залежить?

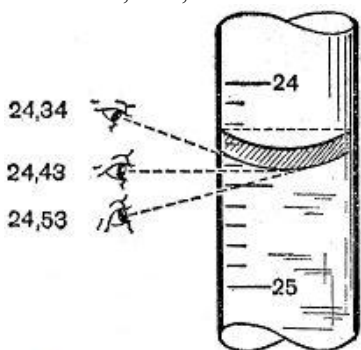
РОЗДІЛ III ПРИГОТУВАННЯ РОБОЧИХ РОЗЧИНІВ ТА РОБОТА З ПОСУДОМ У ТИТРИМЕТРІЇ

Для точного вимірювання об'єму використовують спеціальний хімічний посуд, який називається мірним посудом. Найчастіше використовують наступні види мірного посуду: **піпетки**, **бюретки** і **мірні колби**.

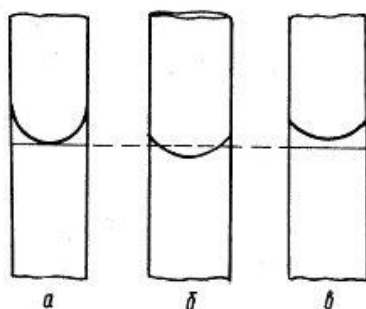
Бюретка являє собою довгу циліндричну градуйовану трубку з краном або іншим затвором. Вона призначена для контрольованого дозованого виливання робочого розчину в процесі титрування і вимірювання точного його об'єму, що було витрачено на титрування. Об'єм вилитого розчину визначається за різницею рівнів рідини у бюретці до і після титрування.

У лабораторній практиці найчастіше використовуються бюретки місткістю 25,00 см³ та 50,00 см³. Бюретки місткістю 5,00 см³ називаються мікробюретками. Ціна великої поділки на бюретці 1 см³, а маленької – 0,1 см³. Нульова поділка знаходиться зверху.

За допомогою бюретки можна оцінити і соті частки см³: відстань між сусідніми малими поділками подумки ділять на 2-5 частин і вираховують за ними рівень рідини – таким чином з'являється можливість вимірювання об'єму рідини, що знаходилась у бюретці, з точністю 0,05-0,02 см³.



Відлік значень бюретки при різних положеннях ока



Положення меніску рідини у бюретці:
а - правильне; б,в - неправильне

Для точних відліків око має знаходитися на рівні меніску рідини (рис. ліворуч). Якщо бюретка містить безбарвний або слабкозабарвлений розчин, то відлік проводиться по нижній межі меніску, якщо інтенсивно забарвлений – по верхній (рис. праворуч, а). Результати відліків об'єму з точністю до сотих частин см³ записують у

лабораторний журнал.

Перед використанням бюретку необхідно ретельно вимити так, щоб при її промиванні вода рівномірно, без залишків крапель змочувала внутрішню поверхню бюретки. Вимиту дистильованою водою бюретку тричі ополіскують невеликою кількістю розчину титранту для видалення залишків води, які змінюють концентрацію розчину титранту за рахунок його розведення.

Після цього бюретку закріплюють в штативі строго вертикально за допомогою держаків, між внутрішньою поверхнею яких і поверхнею бюретки прокладають гумові або паперові прокладки, щоб не пошкодити бюретку.

Перед кожним титруванням бюретку заповнюють розчином до нульової поділки. Необхідно, щоб звужений кінець бюретки не містив бульбашок повітря і був повністю заповнений розчином.

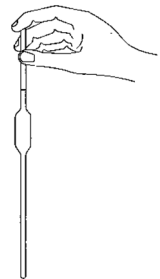
Наповнюють бюретку за допомогою скляної лійки. Рівень рідини встановлюють дещо вище нульової поділки, після чого лійку негайно виймають з бюретки. Потім випускають рідину з бюретки, доки відповідна межа меніску не співпаде з нульовою поділкою.

При титруванні виливати рідину з бюретки треба повільно, а відлік проводити через 20-30 секунд після завершення титрування, що дає можливість усій рідині стекти зі стінок бюретки.

Для запобігання розбризкуванню рідини, що титрують, або втратам робочого розчину кінець бюретки має бути опущений на 1-2 см в шийку конічної колби для титрування.

Об'єм розчину, витраченого на титрування, не повинен бути дуже малим (не менше 20 см³) і не повинен перевищувати місткість бюретки. Титрування проводять кілька разів до одержання відтворених результатів, тобто результатів паралельних визначень, кожен з яких відрізняється один від одного не більше ніж на $\pm 0,05$ см³.

Піпетки. Це вузькі довгі скляні трубки, призначені для відбору чітко визначеного об'єму рідини. Піпетки з розширенням посередині називаються піпетками Мора. На верхній вузькій частині трубки піпетки нанесена риска, що обмежує певний об'єм. На піпетці вказана місткість і температура, при якій проводилось калібрування. Найчастіше використовуються піпетки Мора об'ємом 10,00; 20,00 та 25,00 см³.



Застосовують також циліндричні піпетки, градуйовані так само, як і бюретки. Найчастіше зустрічаються подібні піпетки розраховані на об'єм рідини у 1,00; 2,00; 5,00 та 10,00 см³.

Перед роботою чисту, промиту дистильованою водою піпетку 2-3

рази ополіскують тим розчином, об'єм якого будуть вимірювати. Потім беруть піпетку за верхню частину великим і середнім пальцями правої руки і відтягнутий кінець піпетки занурюють у розчин. Через верхній отвір піпетки обережно зтягують рідину (у випадку отруйних та летких речовин необхідно користуватися гумовою грушею, спеціальною насадкою або шприцом).



Занурювання піпетки проводиться достатньо глибоко, бажано до самого дна, щоб у піпетку не потрапляли бульбашки повітря. Розчин зтягують дещо вище від мітки, а потім верхній отвір піпетки швидко закривають вказівним пальцем (у випадку використання спеціальної насадки це не є обов'язковим).

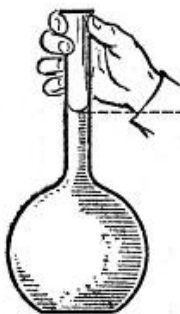
Утримують піпетку вертикально, злегка підіймають вказівний палець і дають рідині повільно стекти до тих пір, поки нижня межа меніску не сягне мітки. При цьому око має бути на рівні мітки.

Щільно закривають верхній отвір піпетки вказівним пальцем, щоб рідина не витікала, переносять піпетку в колбу для титрування. Віднімають палець від верху піпетки і дають рідині вільно витікати; коли вся рідина витече, доторкуються кінцем піпетки до стінки посуду і повільно обертають навколо вісі 10-15 секунд, поки витечуть залишки розчину (див. рис.). Рідину, що залишилася в носіку піпетки, не треба видувати або струшувати. Та крапля, що не вилілась, у розрахунок не береться, бо її об'єм було враховано під час градування піпетки.

Мірні колби. Вони являють собою круглі плоскодонні колби з довгими вузькими шийками. На шийках нанесена кругова риска, до якої треба заповнювати колбу. На колбі вказують її об'єм і температуру, за якої відбувалось її калібрування. Мірні колби розрізняються за місткістю: 10; 25; 50; 100; 200; 250; 500; 1000; 2000 см³.

Слід зазначити, що мірні колби, зазвичай, не калібровані на виливання рідини. Тобто, якщо вилити розчин із заповненої до риски мірної колби певної місткості, то його об'єм буде дещо меншим – після виливання частина рідини залишиться всередині колби, змочуючи її внутрішні стінки. Для виливання певного точного об'єму рідини існують мірні колби з двома поділками на шийці – верхня відповідає об'єму на виливання, або колбу можна самостійно калібрувати на виливання – виміряти масу води, яка виливається з даної мірної колби і перевести вимірну масу у об'єм за даних умов.

Перед застосуванням мірна колба має бути ретельно вимита і ополіснута відповідним розчинником.



Наповнення мірної колби рідиною проводиться за допомогою лійки. Лійку після додавання речовини ретельно обмивають розчинником, змиваючи найменші її частинки у колбу. Якщо розчинена речовина тверда, колбу заповнюють до 1/3 її об'єму водою і ретельно розмішують розчин круговими рухами руки, поки уся речовина не розчиниться. Потім починають додавати розчинник далі. Коли рівень рідини буде на 0,5 см нижчим від мітки, лійку виймають і рідину додають крапельною піпеткою до тих пір, поки нижня межа меніску не буде торкатися мітки колби (око спостерігача повинно знаходитися на тому ж рівні (див. рис.).

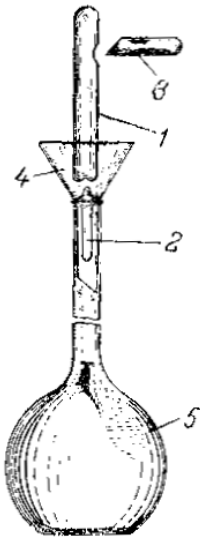
Потім колбу закривають корком і ретельно перемішують розчин, повільно перевертаючи її 15-20 разів.

Нагрівати мірні колби не рекомендується, тому що внаслідок теплового розширення відбувається деформація скла, що призводить до зміни місткості мірної колби. Через цю причину не слід також вимірювати мірною колбою об'єми гарячих або дуже холодних рідин. Тримати колбу слід за шийку, а не за нижню широку частину, оскільки тепло руки може призвести до розширення найбільш місткої частини колби і змінити її ємність.

У мірних колбах не можна зберігати розчини тривалий час.

Отже, за допомогою мірного посуду можна визначити обидва об'єми в формулі $C_{\text{екв}}(A) \cdot V_{\text{розчину}}(A) = C_{\text{екв}}(B) \cdot V_{\text{розчину}}(B)$. Для того, щоб обчислити концентрацію речовини А, яку визначають, необхідно ще знати концентрацію розчину реагенту В. Розчин реагенту В, який також називають титрованим розчином (або робочим розчином), повинен мати точно відому концентрацію. По суті, титрований розчин готують таким чином, щоб одержати розчин з певною концентрацією розчиненої речовини. В залежності від властивостей розчиненої речовини розрізняють такі види титрованих розчинів: **розчини первинного стандарту** (приготовлені або вихідні розчини) і **розчини вторинного стандарту** (встановлені розчини). Готують титровані розчини шляхом розчинення наважки речовини, зваженої з точністю до 0,0001 г, у мірній колбі відповідного об'єму. У деяких випадках титрований розчин виготовляють шляхом розбавлення розчину реагенту у певну кількість разів.

Також робочі розчини можна приготувати використовуючи спеціальні фіксанали. **Фіксанал (стандарт-титр)** – запаяна скляна



ампула, що містить точно відміряну кількість речовини (моль еквівалентів), необхідну для приготування робочого розчину для титриметрії. На кожній ампулі є напис, що показує, яка речовина і в якій кількості знаходиться в ампулі. Наприклад: «HCl 0,1 моль» (у застарілому варіанті 0,1 г-екв). Для приготування розчину з фіксаналу (1) у мірну колбу (5) вставляють ретельно вимиту і ополіснуту дистильованою водою лійку (4), (якщо в ампулі міститься не розчин, а суха речовина, то воронка має бути сухою). Потім у воронку вставляють спеціальний скляний бойок (2) (зазвичай знаходиться у коробці з фіксаналами), що також ополіснутий дистильованою водою. Ампулу протирають спиртом, аби видалити напис і обмивають дистильованою водою. Потім її вставляють у воронку так, щоб вона своїм тонким увігнутих всередину дном дотикалась бойка, підводять її і злегка ударяють об кінець бойка. При цьому вміст ампули потрапляє через воронку в колбу (див. рис.). Збоку або зверху в ампулі є поглиблення, в якому пробивають отвір скляною паличкою із загостреним кінцем (3). Через цей отвір внутрішні стінки ампули промивають дистильованою водою. Промивати потрібно багато разів маленькими порціями розчинника. Після цього споліскують зовнішні стінки ампули і викидають її. Обполіскують воронку і бойок, потім піднімають воронку і обмивають зовнішню частину трубки воронки. Обмивають верхню частину шийки мірної колби. Здійснюючи всі ці операції по промиванню, стежать, аби кількість води в мірній колбі до кінця всіх операцій не перевищила 2/3 об'єму колби. Обережно обертальним рухом перемішують вміст колби. Якщо фіксанал містив суху речовину, перемішують до її повного розчинення.

Потім дистильованою водою доводять вміст колби до мітки. Ретельно закривають колбу корком і перемішують розчин 12-15 разів.

Концентрація утвореного розчину залежить від об'єму колби: якщо у фіксаналі містилось 0,1 моль еквівалентів речовини, то у мірній колбі об'ємом 1 дм^3 ми приготуємо розчин концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.); якщо об'єм колби буде $500,0 \text{ см}^3 = 0,5 \text{ дм}^3$; якщо об'єм колби $100,0 \text{ см}^3 = 0,1 \text{ дм}^3$ тощо.

Приготовлені титровані розчини зберігають у щільно закритих склянках (для запобігання випаровуванню розчинника, взаємодії з компонентами повітря і потраплянню пилу в розчин), часто з темного скла (для захисту розчину від дії світла).

Різниця між титрованими розчинами первинного і вторинного стандарту полягає в тому, що концентрацію розчинів первинного стандарту можна точно обчислити, якщо знати масу розчиненої речовини і об'єм розчинника. Розчини речовин, що використовуються для приготування розчинів вторинних стандартів, мають концентрацію, яка відрізняється від розрахованої за масою розчиненої речовини і об'ємом розчинника або їх концентрація поступово змінюється з часом. Перед використанням розчинів вторинних стандартів їхню точну концентрацію встановлюють за допомогою титрування розчинами первинних стандартів. Порівняльна характеристика речовин, що використовуються для приготування первинних і вторинних стандартів подана у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

**Характеристика речовин, що використовуються
для виготовлення робочих розчинів**

Речовини, що використовуються для приготування розчинів	
<i>первинного стандарту</i>	<i>вторинного стандарту</i>
<ul style="list-style-type: none"> – їхні розчини можуть зберігатись достатньо довго, не змінюючи концентрацію з моменту приготування, якщо не порушуються вимоги щодо їх зберігання; – мають сталий хімічний склад і практично не містять домішок, або легко очищуються перекристалізацією; – мають якомога більшу молярну масу еквівалента; – стійкі до хімічної взаємодії з компонентами навколишнього середовища як у кристалічному стані, так і в розчині. 	<ul style="list-style-type: none"> – часто не мають сталого хімічного складу; – гігроскопічні або змінюють свій хімічний склад внаслідок контакту з повітрям; – є хімічно нестійкими у складі розчинів або леткими сполуками.

Приклад. Концентрація розчинів їдких лугів (KOH або NaOH) з часом зменшується внаслідок поглинання ними карбон (IV) оксиду з повітря та розчинення силіцій (IV) оксиду зі скла. Тому приготовлений за точною наважкою NaOH розчин через декілька діб, або навіть годин, уже має іншу концентрацію. Перед роботою концентрацію такого розчину слід перевірити. Для цього готують розчин оксалатної або бензойної кислот за точною їхньою наважкою і титрують утворений розчин кислоти розчином лугу. Оскільки концентрація розчину кислоти може бути точно вирахована за масою кислоти, яку було взято для приготування розчину, то за результатами титрування обчислюють концентрацію розчину лугу.

Питання до розділу III

1. Ознайомтеся з методикою проведення калібрування мірного посуду. З якою метою проводять калібрування мірного посуду в лабораторії?

2. Обґрунтуйте правило, чому об'єм розчину, витраченого на титрування повинен бути не меншим, ніж 20,00 см³.

3. З якою метою при відборі рідини піпетку занурюють якомога глибше у ємність з розчином?

4. Обґрунтуйте взаємозв'язок специфічної форми мірних колб і їхнього застосування в лабораторній практиці.

5. Які види піпеток застосовуються у практиці титриметричного методу аналізу? Поясніть значення специфічної форми піпеток Мора.

6. Поясніть значення специфічної форми колб Ерленмейера для титрування. Чи можна здійснювати титрування у іншому хімічному посуді?

РОЗДІЛ IV МЕТОДИ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

Титрування йонів Гідрогену або гідроксид-йонів, що вступають між собою у реакцію нейтралізації, називається кислотно-основним (або методом нейтралізації).

В теорії кислотно-основного титрування сучасної аналітичної хімії використовують поняття кислот та основ згідно теорії Бренстеда-Лоурі.

У водних розчинах основою даних методів є реакція:



Кисотно-основне титрування поділяється два основні методи: **ацидиметрія** – визначення основ за допомогою кислот і **алкаліметрія** – визначення кислот за допомогою основ.

Назви «ацидиметрія» і «алкаліметрія» походять від латинських слів «acidum» – кислота і «alkali» – основа (луг).

Найбільш часто у методі нейтралізації використовуються робочі розчини кислот (хлоридної HCl або сульфатної H_2SO_4) та розчини лугів (калій гідроксиду KOH , натрій гідроксиду NaOH , барій гідроксиду $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Внаслідок особливостей хімічних властивостей даних речовин вони не можуть бути використані в якості первинних стандартів: розчини хлоридної і сульфатної кислот готують із розчинів, концентрація яких не завжди відома з достатньою точністю, окрім того, хлоридна кислота є легкою; гідроксиди натрію, калію і барію у кристалічному стані гігроскопічні, а також здатні реагувати як у кристалічному, так і у розчиненому стані з кислотними оксидами (CO_2 , SO_2), що містяться у повітрі. Крім того, розчини лугів здатні реагувати з компонентами скла при тривалому зберіганні їх у скляному посуді. Тому спочатку готують розчини даних речовин приблизної концентрації, а точну концентрацію їх визначають за розчинами речовин-первинних стандартів. Найчастіше використовують розчини кислот та лугів з молярною концентрацією еквівалентів 0,05-0,1 моль/дм³.

В якості первинних стандартів для визначення концентрації робочих розчинів кислот використовують натрій тетраборат у вигляді кристалогідрату ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) або натрій карбонат (Na_2CO_3), а для визначення концентрації розчинів лугів – оксалатну (щавлеву) кислоту у вигляді кристалогідрату ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), бензоатну кислоту ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), бурштинову (сукцинатну) кислоту ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$), гідразин сульфат ($(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4$), калій гідрогендйодат (KH_2O_6 , точніше – $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$) або калій гідрогенфталат ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).

Величина рН у точці еквівалентності в різних випадках титрування

буде різною. Це пов'язано з її залежністю від природи реагуючих речовин (зокрема сили кислот і основ) і від їх концентрації.

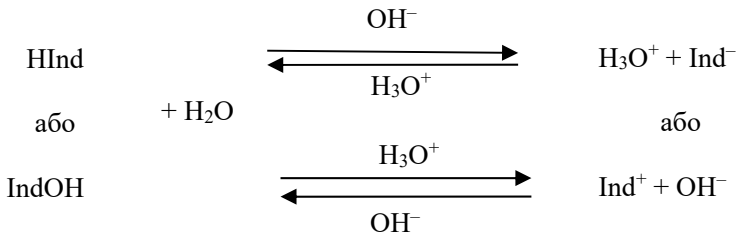
У випадку взаємодії сильних кислот і основ при титруванні, їх взаємодію можна охарактеризувати реакцією $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$; $K_c = 1/K_w = 10^{14}$.

У випадку слабкої кислоти: $\text{HAn} + \text{OH}^- = \text{An}^- + \text{H}_2\text{O}$; $K_c = \frac{[\text{An}^-]}{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w}$. Для перетворення реагентів на 99,9 % (при стехіометричних коефіцієнтах, рівних 1), що відповідає похибці визначення 0,1 %, константа процесу повинна бути $K_c \geq 10^6$. Це означає, що слабку кислоту з $K_a < 10^{-8}$ відтитрувати сильною основою з достатньою точністю вже неможливо, а з урахуванням того, що у розбавлених розчинах стрибок титрування на кривій титрування зменшується, то це обмеження роблять ще більш суворим. Аналогічні міркування застосовуються і щодо слабких основ.

У випадку титрування одного слабого електроліту іншим зазначена величина константи рівноваги взагалі практично ніколи не досягається.

Реакція нейтралізації не супроводжується візуальними змінами, наприклад, зміною кольору розчину, а тому для фіксації точки еквівалентності треба додати до розчину, який титрують, індикатор. Зазвичай для визначення кінцевої точки титрування користуються індикаторним методом.

Індикатори, що використовуються у методі нейтралізації, є слабкими органічними кислотами або основами, молекулярна форма яких має одне забарвлення, а йонна – інше. Зміна концентрації йонів H_3O^+ або OH^- викликає зміщення рівноваги (за принципом Ле-Шательє – Брауна) у бік переважання однієї з форм індикатора:



Тому забарвлення цих індикаторів змінюється в залежності від зміни величини рН. Найбільш поширеними у практиці хімічного аналізу кислотно-основними індикаторами є фенолфталеїн, метиловий оранжевий, метиловий червоний, бромфеноловий синій, лакмус та деякі інші. Колір кожного з індикаторів змінюється в межах певного вузького інтервалу значень рН, який називається *інтервалом переходу*

забарвлення індикатора. До речі, цей інтервал залежить лише від властивостей даного індикатору і зовсім не залежить від природи кислоти і основи, що реагують між собою. Кожен індикатор характеризується власним інтервалом переходу забарвлення (див. Додаток А).

У деяких випадках умовою відбору індикатору є «порядок титрування»: кислоту титрують лугом, чи навпаки. Наприклад, метилоранж краще застосовувати у ацидиметричних визначеннях, аніж у алкаліметричних – перехід забарвлення розчину, що містить метилоранж, із жовтого у червоне, людське око сприймає більш чітко, ніж зворотній перехід із червоного у жовте.

Для отримання точних результатів аналізу необхідно виконувати певні умови при титруванні:

- необхідно встановлювати титр стандартного розчину і використовувати для титрування розчин в присутності одного і того ж індикатору;

- титрування бажано проводити за температур 20-30°C;

- для титрування треба брати завжди одну й ту саму кількість індикатору і повторювати титрування декілька разів до тих пір, поки не будуть отримані щонайменше три подібні за величиною результати;

- необхідно брати, як правило, не більше 1-2 крапель розчину індикатору, не забуваючи про те, що індикатори самі є кислотами або основами, і на їх нейтралізацію також витрачається певна кількість робочого розчину;

- завжди треба титрувати до появи певного забарвлення розчину, використовуючи для титрування по можливості однакову кількість розчину, що досліджують;

- необхідно вибрати такий індикатор, який змінює свій колір поблизу точки еквівалентності.

Також точку еквівалентності кислотно-основного титрування можна фіксувати інструментальними методами: потенціометричним і кондуктометричним.

Сфера використання методів нейтралізації дуже велика. Методи нейтралізації використовуються для визначення вмісту:

- будь-яких сильних кислот та основ;

- слабких кислот або основ з константою іонізації $K \geq 5 \cdot 10^{-7}$, а також органічних сполук, що мають кислотні або основні властивості;

- солей, що гідролізують за катіоном або аніоном, тобто, до складу яких входить залишок слабкої кислоти або основи ($K \leq 5 \cdot 10^{-7}$);

- багатоосновних кислот, сумішей кислот або основ різної сили, якщо різниця між їхніми константами іонізації становить не менше

10^4 разів, а також солей, утворених залишками таких кислот чи основ.

Лабораторна робота № 1. Встановлення концентрації робочого розчину хлоридної кислоти та визначення вмісту натрій гідроксиду у технічному каустику

Обладнання і посуд: аналітичні терези, годинникові скельця, мірні колби на 200,0 (або 250,0) cm^3 , скляні або пластмасові бюкси з кришками, конічні колби, піпетки Мора об'ємом 20,00 (або 25,00) cm^3 , бюретки.

Реактиви: хлоридна кислота, їдкий натр (технічний каустик), натрій тетраборат-вода(1/10) (бура), фенолфталеїн, метиловий червоний, метиловий оранжевий.

Приготування розчинів

Робочий розчин хлоридної кислоти ($c(1, \text{HCl}) = 0,1$ моль/ dm^3).
Робочий розчин готується з фіксаналу, або шляхом розведення концентрованої хлоридної кислоти. Наприклад, для приготування 0,1 н. розчину HCl слід розвести близько 8–8,5 cm^3 концентрованої хлоридної кислоти дистильованою водою об'ємом близько 1 dm^3 у будь-якій посудині, що підходить за розміром. Хлоридна кислота є легкою сполукою, а тому навіть приготовлений з фіксаналу розчин не є первинним стандартом і потребує встановлення точної концентрації перед використанням.

Розчин натрій тетраборату ($c(1/2, \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1$ моль/ dm^3).

Перекристалізація бури. Рекомендовано застосовувати кристалічну буру складу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Для добування чистого препарату даного хімічного складу звичайний препарат натрій тетраборату розчиняють до насичення при температурі 55–60°C. При 60°C в 50 мл води розчиняється 10 г безводної бури або приблизно 23 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Перекристалізація при вищій температурі не проводиться, оскільки при високих температурах з розчину виділяється суміш десятиводного гідрату з п'ятиводним і препарат не матиме певного складу. Насичений при 55–60°C розчин фільтрують і охолоджують. Для прискорення кристалізації розчин помішують скляною оплавленою паличкою. При цьому утворюється велика кількість дрібних кристалів (повільна кристалізація призводить до виділення великих кристалів, які завжди містять оклюдований маточний розчин). Кристали десятиводної бури відфільтровують, промивають 2-3 рази льодяною водою, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і висушують при кімнатній температурі. Висушування вважається закінченим, якщо кристали не пристають до сухої скляної палички при їх перемішуванні. Перекристалізований натрій тетраборату декагідрат зберігають у

склянках з притертими корками.

Приготування розчину. Для приготування 200-250 см³ розчину необхідно зважити на аналітичних терезах наважку бури масою 4-5 г. Зважувати можна у бюксі або на годинниковому склі.

Наважку бури висипають у конічну колбу через воронку. Після цього зважують порожнє годинникове скло (бюкс) і за різницею мас знаходять масу бури, що використана для приготування розчину.

Буру змивають струменем теплої дистильованої води у мірну колбу відповідного об'єму. Коли води в колбі буде трохи більше половини об'єму розчин ретельно перемішують до повного розчинення бури. Після цього доводять розчин до мітки дистильованою водою.

Концентрацію одержаного розчину обчислюють за формулою:

$$C_{\text{екв}}(\text{бури}) = \frac{m(\text{бури})}{M_{\text{екв}}(\text{бури}) \cdot V_{\text{розчину}}}$$

Розчин метилового оранжевого (w = 0,1%). 0,1 г метилового оранжевого розчиняють у 100 см³ дистильованої води.

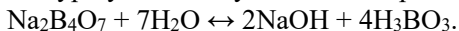
Розчин метилового червоного (w = 0,1%). 0,1 г метилового червоного розчиняють у 60 см³ етанолу і розбавляють дистильованою водою до загального об'єму 100 см³.

Розчин фенолфталеїну (w = 1%). Розчиняють 1 г фенолфталеїну у 60 см³ етанолу і доводять дистильованою водою до об'єму 100 см³.

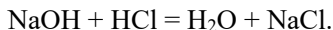
Теоретичні відомості

Розчин хлоридної кислоти є вторинним стандартом. Для встановлення точної його концентрації використовують розчини бури або натрій карбонату. Перший має перевагу в тому, що бура легше очищається перекристалізацією і має велику молярну масу еквіваленту.

При розчиненні бури у воді відбувається її гідроліз:



Це обумовлює використання бури в якості реагенту для визначення концентрації кислоти:



Загальне рівняння процесу, що відбувається при титруванні:



Таким чином, у точці еквівалентності розчин представляє собою суміш натрій хлориду і слабкої боратної кислоти. рН суміші буде визначати боратна кислота, що є слабкою трьохосновною кислотою (рK_{a1} = 9,24; рK_{a2} = 12,4; рK_{a3} = 13,4). Доречно враховувати дисоціацію цієї кислоти лише за першим ступенем: $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$, рK_{a1} = 9,24.

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$$

Оскільки $[H^+] = [H_2BO_3^-]$, а рівноважну концентрацію кислоти можна прийняти рівною загальній її концентрації в розчині, що є в чотири рази більшою за початкову концентрацію бури в її розчині (згідно рівняння реакції). Оскільки $c(\frac{1}{2}, Na_2B_4O_7) = 0,1$ моль/дм³, то $c(Na_2B_4O_7) = 0,05$ моль/дм³, а $c(H_3BO_3) = [H_3BO_3] = 4 c(Na_2B_4O_7) = 0,2$ моль/дм³.

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot [H_3BO_3]}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a1} + \frac{1}{2} pC(H_3BO_3) = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \lg C(H_3BO_3)$$

Тоді рН розчину в області точки еквівалентності буде

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 9,24 - \frac{1}{2} \lg 0,2 = 4,97$$

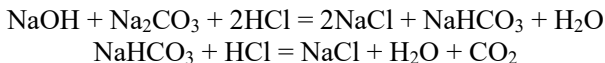
Для визначення ТЕ підходить індикатор метиловий червоний з рТ = 5 (рK_{Ind} = 5,1). Підходить також і метиловий оранжевий, рТ якого приймається за 4 (рK_{Ind} = 3,7) і не виходить за межі стрибка титрування.

Постійними домішками до каустичної соди є натрій карбонат, натрій хлорид і вода, рідше – натрій сульфат, натрій хлорат і солі Феруму. Кількість цих домішок залежить від способу виробництва каустичної соди і методів її очищення, а також від умов її зберігання. Якість каустичної соди визначається вмістом натрій гідроксиду в ній.

Для визначення вмісту натрій карбонату в присутності натрій гідроксиду можна застосувати два способи: перший – фіксування двох точок еквівалентності (спосіб Уордера); другий – титрування розчину після попереднього осадження карбонат-іону CO₃²⁻ за допомогою йонів Ba²⁺ (спосіб Вінклера).

Застосування способу Уордера можливе тільки при порівняно малому вмісті натрій карбонату. Співвідношення кількості натрій карбонату і натрій гідроксиду не повинно перевищувати 1: 3.

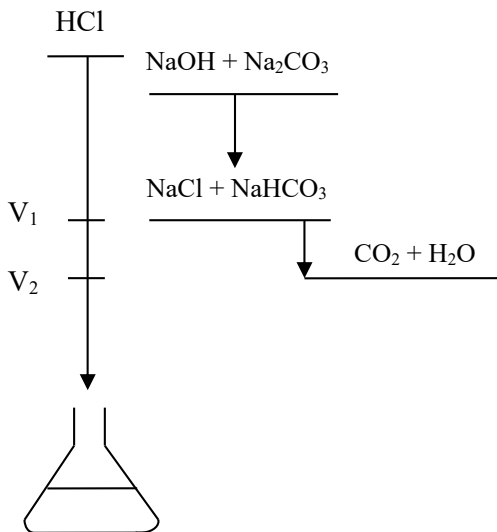
За способом Уордера титрування суміші натрій карбонату та натрій гідроксиду хлоридною (соляною) кислотою виражається такими рівняннями:



Перша фаза титрування закінчується при рН = 8,3 в області переходу забарвлення індикатора фенолфталеїну, а друга – при рН = 3,85 в інтервалі переходу метилового оранжевого. У першій точці еквівалентності буде відтитровано весь натрій гідроксид, а натрій карбонат буде переведено у натрій гідрогенкарбонат (тобто, натрій карбонат буде відтитровано наполовину). При досягненні другої точки еквівалентності натрій карбонат буде відтитровано повністю – до карбонатної кислоти. За допомогою індикаторів фіксують дві КТТ і,

відповідно, два об'єми робочого розчину: перший об'єм характеризує вміст і натрій гідроксиду, і половини кількості натрій карбонату, другий – тільки половину загальної кількості натрій карбонату (або один із двох еквівалентів натрій карбонату). Схематично хід титрування представлено на рисунку.

Метод Уордера характеризується не надто високою точністю, але дозволяє достатньо швидко і зручно отримати дані про вміст одразу двох компонентів у складі їдкого натру.



Хід роботи

1. Бюретку старанно миють, потім 2 рази промивають невеликою кількістю приготовленого розчину HCl, щоб видалити із неї залишок води.

2. Наповнюють бюретку майже до верху робочим розчином HCl; потім, підставивши під неї колбу або стакан і відтуливши затискач, заповнюють відтягнуту трубку бюретки так, щоб в ній не залишалося бульбашок повітря. Якщо бюретка має кран, випускають надлишок робочого розчину до нульової поділки через нього.

3. Двічі ополіскують ретельно вимиту перед цим піпетку Мора розчином бури. У чисту конічну колбу піпеткою Мора переносять аліквотну частину приготовленого титрованого розчину бури.

Користуючись піпеткою, останню в піпетці краплину рідини не видувають, а знімають дотиком кінця піпетки до стінки колби.

4. До розчину бури додають 1-2 краплини розчину метилового червоного.

5. У другій такій же колбі готують розчин-свідок. В конічну колбу

наливають такий об'єм дистильованої води, який об'єм розчину буде в колбі наприкінці титрування (це буде приблизно подвоєний об'єм піпетки Мора, що використовується для відбору аліквоти). В колбу додають 1-2 краплини метилового червоного і одну краплину робочого розчину HCl із бюретки – таким чином отримують зразок відтінку розчину, що спостерігається в КТТ.

6. Колбу з розчином бури ставлять під бюретку на білий папір і титрують робочим розчином HCl. Кінцевою точкою титрування буде момент, коли від однієї краплі розчину HCl жовтий розчин у конічній колбі набуде рожевого відтінку, як у розчину-свідку.

7. Точне титрування треба повторювати щонайменше тричі, кожний раз, відбираючи нову порцію розчину і установлюючи рівень рідини у бюретці на нульову відмітку.

Не забувайте, що очі під час відліку значень об'єму робочого розчину, витраченого на титрування, повинні знаходитись на одному рівні з рідиною у бюретці.

Якщо розбіжність між результатами титрування буде перевищувати $0,1 \text{ см}^3$, титрування повторюють іще декілька разів. Для обчислення використовують середнє значення об'єму титранту, відкинувши ті значення, які можна вважати промахами.

8. Концентрацію робочого розчину хлоридної кислоти обчислюють виходячи із закону еквівалентів і приступають до виконання другої частини роботи.

9. У закритому скляному (або пластмасовому) бюксі (металеві бюкси зазвичай виготовляють із алюмінієвого сплаву, який реагує з лугом) зважують наважку технічного каустику масою $0,8 - 1,2 \text{ г}$ на аналітичних терезах. Після перенесення наважки в мірну колбу, бюкс швидко закривають і знову зважують на аналітичних терезах. За різницею мас бюкса з пробєю речовини і порожнього бюкса знаходять масу наважки речовини, яка була розчинена в колбі. Після цього бюкс мийуть і ставлять у сушильну шафу для висушування.

10. Наважку технічного каустику з бюкса переносять у мірну колбу об'ємом $250,0 \text{ см}^3$. Колбу заповнюють до половини дистильованою водою, з якої видалено карбон діоксид (кип'ятінням, або зберіганням води у ємності з корком, в який було вставлено трубку з паленим вапном або каустиком). Колбу закривають корком, перемішують її вміст до повного розчинення наважки їдконого натру і після цього доводять об'єм розчину в колбі до мітки. Знову закривають колбу корком і перемішують розчин в ній, декілька разів перекиливши колбу догори дном, притримуючи корок великим пальцем руки.

Колбу з розчином каустичної соди тримають закритим,

відкриваючи корок тільки на час відбору аліквоти.

11. Піпеткою Мора відбирають аліквоту розчину, який досліджують, переносять у конічну колбу, додають 4-6 крапель 1% розчину фенолфталеїну і титрують робочим розчином хлоридної кислоти до знебарвлення розчину у конічній колбі. Об'єм робочого розчину, що було витрачено на момент знебарвлення фенолфталеїну, заносять у лабораторний журнал.

12. Потім в ту саму конічну колбу додають 1-2 краплини метилового оранжевого (при цьому розчин повинен набути жовтого забарвлення) і продовжують титрувати робочим розчином хлоридної кислоти до переходу жовтого забарвлення розчину в червоне. В лабораторний журнал заносять об'єм робочого розчину, що був витрачений на досягнення другої КТТ, тобто, від загального об'єму, витраченого на обидві частини титрування, віднімають об'єм робочого розчину, витрачений на першу частину титрування.

13. Титрування повторюють декілька разів, до одержання 3-5 результатів, що різняться не більше ніж на $0,1 \text{ см}^3$.

Увага! Для правильного виконання визначення вмісту натрій гідроксиду і натрій карбонату у технічному каустику, слід звернути увагу на наступні деталі:

1) титрувати аліквоту розчину необхідно негайно після її відбору, щоб звести до мінімуму час контакту розчину з атмосферним повітрям;

2) додавати завжди однакову, але однаково велику (4-6 крапель) кількість розчину фенолфталеїну, оскільки при недостатній кількості його, знебарвлення розчину настає раніше досягнення точки еквівалентності внаслідок великої чутливості індикатора до CO_2 ;

3) першу частину титрування (п. 11) слід виконувати по можливості швидко, але при наближенні до першої точки еквівалентності робочий розчин кислоти додають маленькими порціями аби уникнути місцевого надлишку хлоридної кислоти, оскільки це може призвести до виділення CO_2 іще під час першого титрування;

4) перемішувати розчин під час першого титрування слід ретельно, але уникаючи збовтування, що може призвести до захоплення повітря розчином і перехід з нього карбон діоксиду у розчин;

5) якщо при додаванні метилового оранжевого розчин одразу забарвлюється у рожевий колір, це може означати або відсутність суттєвих кількостей натрій карбонату у зразку каустичної соди, або неправильне виконання першої частини титрування: розчин було перетитровано, або робочий розчин кислоти додавали надто великими порціями при незначному перемішуванні. В будь-якому випадку титрування слід повторити, ретельно виконуючи усі рекомендації.

Оформлення результатів роботи і розрахунки

1. Об'єм аліквоти стандартного розчину бури ($V_{\text{аліквоти}}$) = см^3

Об'єми робочого розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування:

$$V_1 = \text{см}^3$$

$$V_2 = \text{см}^3$$

$$V_3 = \text{см}^3$$

$$V_4 = \text{см}^3$$

$$V_5 = \text{см}^3$$

Середній об'єм робочого розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування:

$$V_{\text{сер}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n} = (\text{см}^3)$$

Концентрація робочого розчину хлоридної кислоти:

$$C_{\text{екв}}(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{бури}) \cdot V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну бури})}{V_{\text{сер}}(\text{р-ну HCl})} = \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)$$

2. Вага бюксу з технічним каустиком, взятим для аналізу ($m_{\text{бюксу з наважкою}}$) = г

3. Вага порожнього бюксу ($m_{\text{бюксу}}$) = г

4. Вага наважки технічного каустику

$$m_{\text{кауст}} = m_{\text{бюксу з наважкою}} - m_{\text{бюксу}} = \text{г}$$

5. Об'єм мірної колби для розчинення каустику ($V_{\text{колби}}$) = см^3

6. Об'єм аліквоти (проби) розчину каустику ($V_{\text{аліквоти кауст}}$) = см^3

Титрування за фенолфталеїном

(1-е титрування)

$$V_{\text{ф1}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{ф2}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{ф3}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{ф4}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{ф5}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{ф сер}} = \text{см}^3$$

Титрування за метиловим

оранжевим (2-е титрування)

$$V_{\text{м1}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{м2}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{м3}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{м4}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{м5}} = \text{см}^3$$

$$V_{\text{м сер}} = \text{см}^3$$

Масова частка натрій гідроксиду в технічному каустику:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{ф сер}} - V_{\text{м сер}}) \cdot M_{\text{екв}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{колби}}}{1000 \cdot V_{\text{аліквоти кауст}} \cdot m_{\text{кауст}}} \cdot 100\% = \%$$

Масова частка натрій карбонату у технічному каустику:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{HCl}) \cdot 2V_{\text{м сер}} \cdot M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{колби}}}{1000 \cdot V_{\text{аліквоти кауст}} \cdot m_{\text{кауст}}} \cdot 100\% = \%$$

Питання до розділу IV

1. Чому кислотно-основне титрування треба здійснювати у температурному інтервалі 20–30°C?

2. Поясніть чому для здійснення титрування бажано використовувати розчини, молярна концентрація яких знаходиться у інтервалі $c_{\text{екв}} = 0,05-0,1$ моль/дм³?

3. Якою має бути константа рівноваги реакції, що відбувається при титруванні, якщо бажана точність визначення становитиме 0,01%?

4. В чому полягає різниця між показником титрування індикатору (pT) і показником дисоціації індикатору (pK_{Ind})? За яких умов можуть змінюватись величини pT і pK_{Ind}?

5. Який висновок можна зробити стосовно забарвлених у різний колір форм індикаторів, якщо відомо, що для метилоранжу (pK_{Ind}=3,6) інтервал переходу становить 3,1-4,4; для хлорфенолового червоного (pK_{Ind}=6,0) інтервал переходу складає 5,0–6,6?

6. Що означають терміни «хромофор» і «ауксохром»?

7. З якою метою в знаменник формули для обчислення масової частки натрій гідроксиду і масової частки натрій карбонату в каустичній соді введено множник 1000?

8. У яких випадках сума масових часток натрій гідроксиду і натрій карбонату у технічному каустику не буде дорівнювати 100%?

9. Чи може їдкий натр містити в якості домішки NaHCO₃? Обґрунтуйте відповідь.

10. Чому наважку каустику необхідно зважувати у закритому бюксі?

11. Якими є причини не дуже високої точності методу Уордера? В чому полягають переваги даного методу перед більш точним методом Вінклера?

РОЗДІЛ V

МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ (РЕДОКСИМЕТРІЇ)

Методи окиснення-відновлення, або Red-Ox-методи (від англ. Reductant – «відновник» та oxidant – «окисник»), ґрунтуються на використанні окисно-відновних реакцій. В якості стандартних (титрованих) розчинів застосовуються розчини різноманітних окисників або відновників. Відповідно розрізняють дві групи методів: **оксидиметрію** – титрування розчинами окисників, і **редуктометрію** – титрування розчинами відновників.

До найпоширеніших в окисно-відновних методах титрування окисників належать: калій перманганат (KMnO_4), калій дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), калій тетраоксоїодат (KIO_4), калій триоксобромат (KBrO_3), калій триоксоїодат (KIO_3), церій (IV) сульфат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ та інші речовини.

Найпоширенішими відновниками в Red-Ox-методах титрування є: ферум (II) сульфат (FeSO_4), титан (III) хлорид (TiCl_3), станум (II) хлорид (SnCl_2), натрій тіосульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), сіль Мора ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), аскорбінова кислота, гідроген пероксид (H_2O_2), оксалатна (щавлева) кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) та деякі інші.

За назвою речовини, яка є титрантом, методи Red-Ox-метрії отримують свої назви: перманганатометрія, дихроматометрія, йодиметрія, тіосульфатометрія, броматометрія і так далі.

Як правило, розчини відновників титрують розчинами окисників, а розчини окисників – розчинами відновників. Але застосовуючи методи непрямого титрування, можливе визначення і тих сполук, які взагалі не проявляють окисно-відновних властивостей.

Точку еквівалентності в методах Red-Ox-метрії можна фіксувати кількома способами:

1) безіндикаторним – за зміною забарвлення розчину, який титрують, що викликається надлишком розчину титранту, який має власне яскраве забарвлення. Тобто індикатором є сама речовина, розчин якої використовується в якості робочого розчину при титруванні. Наприклад, при перманганатометричному титруванні у кислому середовищі забарвлені перманганат-йони переходять у майже безбарвні йони Mn^{2+} , а надлишок перманганат-іонів, що вже не можуть відновитись до Mn^{2+} , забарвлюють розчин.

*Треба мати на увазі, що розчин забарвлюється вже **після** досягнення точки еквівалентності, тобто, тоді, коли розчин трохи перетитрований. Але помилка титрування, як правило, є незначною, і*

нею при акуратному проведенні аналізу можна знехтувати.

Більш точне визначення можна провести **методом “сліпої проби”**. Для цього у конічну колбу наливають дистильовану воду, об'єм якої приблизно однаковий з об'ємом розчину наприкінці титрування, і доливають у неї робочий розчин доти, доки інтенсивність забарвлення в обох колбах не стане однаковою. Об'єм витраченого на сліпу пробу робочого розчину віднімають від об'єму робочого розчину, який був використаний для титрування і, таким чином, вираховують кількість робочого розчину, який був витрачений для досягнення точки еквівалентності.

2) індикаторним. В якості індикаторів окисно-відновного титрування використовуються сполуки, які:

– мають яскраве забарвлення, але руйнуються під впливом надлишку введеного з робочим розчином окисника, внаслідок чого розчин знебарвлюється, що і свідчить про досягнення точки еквівалентності. (Такі індикатори називаються **необоротними**. До таких індикаторів належать: метиловий оранжевий, метиловий червоний, конго червоний та деякі інші);

– окиснюються або відновлюються в ході титрування та мають в окисненій і відновленій формах різне забарвлення. При досягненні певного значення окисно-відновного потенціалу системи відбувається перехід цих сполук із окисненої форми у відновну (або навпаки), що і викликає зміну забарвлення розчину. Red-Ox-індикатори, до яких відносяться дифеніламін, фенілантранілова кислота, метиленовий блакитний тощо, є **оборотними індикаторами**;

– мають здатність випускати промені видимої частини спектру в кінцевій точці титрування внаслідок екзотермічних хімічних процесів, тобто, при досягненні певної величини окисно-відновного потенціалу системи (в присутності сильного окисника) здатні виявляти люмінесценцію. Такі індикатори (флуоресцеїн, люмінол, люцигенін, силуксен, тощо) називаються **хемілюмінесцентними**;

– вступають у специфічні кольорові реакції з речовиною-титрантом. Такі індикатори називають **специфічними**. Наприклад, крохмаль утворює з йодом в присутності йодид-йонів клатрат інтенсивного синього кольору;

3) фізико-хімічними: потенціометричним, амперометричним, кондуктометричним тощо. Перевагами цих методів визначення точки еквівалентності є об'єктивність, висока точність, можливість використання в інтенсивно забарвлених або каламутних середовищах, можливість автоматизації. Недоліком цих методів є їхнє складне апаратурне оформлення, досить висока вартість і, як наслідок,

недоступність для широкого загалу.

Методи редоксиметрії ґрунтуються на використанні окисно-відновних реакцій, термодинамічна можливість перебігу яких визначається величиною електрорушійної сили (ЕРС): $ЕРС = \varphi_{ок} - \varphi_{відн}$, де $\varphi_{ок}$ і $\varphi_{відн}$ – реальні окисно-відновні потенціали пар речовин, що є, відповідно, окисником і відновником у даній окисно-відновній реакції.

Для стандартних умов $K_p = 10^{\frac{(\varphi_{ок} - \varphi_{відн}) \cdot n_e}{0,0591}}$, а $\Delta G = -n_e \cdot F \cdot (\varphi_{ок} - \varphi_{відн})$, де n_e – загальна кількість електронів, що беруть участь у окисно-відновній реакції, а F – стала Фарадея ($F = 96485$ Кл/моль).

Чим більшою є величина ЕРС, тим більш термодинамічно ймовірним є перебіг даної реакції. ЕРС представляє собою різницю реальних потенціалів окисно-відновних пар, які відрізняються від стандартних потенціалів (сталих табличних значень). Потенціали окисно-відновних пар, а отже і ЕРС, залежать від низки факторів: температури, концентрацій окисненої і відновленої форм, рН розчину, присутності речовин, що можуть вступати у побічні (не окисно-відновні) взаємодії з окисником або відновником, йонної сили розчину, тощо. Реальний потенціал може бути обчислений, виходячи із стандартного за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_{ок}}{a_{відн}}$$

Або для стандартних умов:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0591}{n_e} \lg \frac{a_{ок}}{a_{відн}}$$

де φ – реальний потенціал; φ^0 – стандартний потенціал; R – універсальна газова стала; T – температура (К); n_e – кількість електронів, що беруть участь в реакції; F – стала Фарадея; $a_{ок}$ і $a_{відн}$ – активності окисненої і відновленої форм (моль/дм³).

Рівняння наведено у найбільш простому вигляді, коли коефіцієнти біля окисненої і відновленої форм рівні 1, а інші частинки (наприклад, H_3O^+) у реакції участі не приймають.

Таким чином, можливість перебігу окисно-відновних реакцій у певному напрямку суттєво залежить від умов їх здійснення.

У практиці аналізу застосовують ті окисно-відновні реакції, для яких $K_p \geq 10^6$, оскільки в такому випадку ступінь перетворення реагентів складає 99,9% (при рівних стехіометричних коефіцієнтах), тобто, похибка визначення становить 0,1 %. Оскільки $\lg K_p = ЕРС \cdot n_e / 0,059$, то $ЕРС \cdot n_e = \lg K_p \cdot 0,059$. Значить для практичного використання слід застосовувати ті реакції, для яких $ЕРС \cdot n_e \geq 6 \cdot 0,059$; тобто $ЕРС \cdot n_e \geq 0,354$ В.

Але навіть ті реакції, які з точки зору термодинаміки є практично

необоротними за даних умов, можуть відбуватись із дуже маленькою швидкістю. Причинами найчастіше є заряд і зміна будови частинок, що взаємодіють між собою в розчинах, та кількість електронів, які віддає частинка відновника і приймає частинка окисника. Реакції, в яких окисник і відновник є протилежно зарядженими частинками, а також в яких частинка окисника приймає стільки ж електронів, скільки віддає частинка відновника, протікають, як правило, швидко. Якщо частинки однойменно заряджені, зазнають значних змін в процесі окисно-відновної реакції, або кількість електронів, що віддається/приймається частинками відновника/окисника неоднакова – реакція відбувається повільно. В останньому випадку реакція може відбуватись поетапно із залученням інших частинок з розчину, чи у присутності каталізатора, який або є сторонньою речовиною і штучно вводиться у суміш, або виникає сам собою внаслідок перебігу реакції (автокаталітичні реакції).

У процесі титрування постійно змінюється співвідношення концентрацій окиснених і відновлених форм речовин, що призводить до зміни загального окисно-відновного потенціалу системи. Найбільш різкі зміни потенціалу відбуваються поблизу точки еквівалентності, що обумовлює наявність «стрибка титрування» на кривій окисно-відновного титрування. Підбір індикатору та інструментальне визначення точки еквівалентності здійснюються, по суті, аналогічно до таких операцій у методах нейтралізації, але крива титрування будується в координатах, в яких замість рН застосовується потенціал системи (див. Додаток Б).

Оскільки потенціали окисно-відновних пар згідно рівняння Нернста залежать від співвідношення окисненої і відновленої форм речовини, значить розбавлення розчину на величину потенціалу впливати не буде. Тобто, величина стрибка титрування від концентрації розчину не залежить (за виключенням випадків, коли у реакції беруть участь поліядерні частинки: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та інші). Це надає можливість вести редоксиметричне титрування у більш розбавлених розчинах, ніж, наприклад, в методах нейтралізації. А застосування сполук, що можуть зв'язувати одну із форм у міцні комплекси, дозволяє значно збільшити величину стрибка титрування.

Лабораторна робота № 2. Встановлення концентрації розчину калій перманганату та визначення за його допомогою вмісту Феруму (II) в солі Мора

Обладнання і посуд: аналітичні терези, годинникові скельця, електропіч, мірні колби на 200,0 (або 250,0) cm^3 , бюретки, конічні колби, піпетки Мора об'ємом 20,00 (або 25,00) cm^3 .

Реактиви: кристалічний калій перманганат, кристалічна оксалатна кислота або натрій оксалат, сульфатна кислота, сіль Мора.

Приготування розчинів

Стандартний розчин оксалатної кислоти
($c(1/2, H_2C_2O_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$). Стандартний розчин готується з фіксаналу, або шляхом розчинення точної наважки кристалогідрату оксалатної кислоти ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$).

Оксалатну кислоту очищають перекристалізацією з водного розчину. Для цього готують гарячий насичений розчин оксалатної кислоти. Якщо потрібно фільтрують його у гарячому стані і швидко охолоджують. Кристали відфільтровують, промивають льодяною дистильованою водою на фільтрі і віджимають між аркушами фільтрувального паперу. Одержані кристали сушать на повітрі, час від часу перемішуючи склянню паличкою. Ознакою висушування є відсутність прилипання окремих кристалів до скляної палички. Кристали дигідрату оксалатної кислоти зберігають у склянках з притертими корками при кімнатній температурі.

Для приготування 1 дм^3 $0,05 \text{ н}$ розчину оксалатної кислоти на аналітичних терезах у годинниковому склі зважують близько 3 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ і розчиняють їх у мірній колбі на 1000 см^3 . Точну концентрацію розчину обчислюють за формулою:

$$c\left(\frac{1}{2}, H_2C_2O_4\right) = \frac{m(\text{наважки } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{63,04}$$

Перекристалізацію натрій оксалату проводять аналогічно. Для одержання 1 дм^3 $0,05 \text{ н}$ розчину його необхідно зважити близько $3,25 \text{ г}$ кристалічного натрій оксалату і розчинити їх у мірній колбі на 1000 см^3 . Точну концентрацію розчину обчислюють за формулою:

$$c\left(\frac{1}{2}, Na_2C_2O_4\right) = \frac{m(\text{наважки } Na_2C_2O_4)}{67,01}; \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right)$$

Слід зазначити, що натрій оксалат кристалізується безводним і цим вигідно відрізняється від оксалатної кислоти, яка при тривалому зберіганні може втрачати частину кристалізаційної води.

Робочий розчин калій перманганату
($c(1/5, KMnO_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$). Робочий розчин готується з фіксаналу, або шляхом розчинення наважки кристалічного калій перманганату.

Продажна сіль $KMnO_4$ завжди забруднена манган (IV) оксидом, який каталізує реакцію розкладу перманганату водою. Навіть вміст фіксаналу може містити домішки. Крім того, при розчиненні солі ідуть реакції окиснення перманганатом органічних та неорганічних речовин, які присутні у воді; на стійкість розчину також суттєво впливає світло.

Завжди готують розчин калій перманганату приблизної

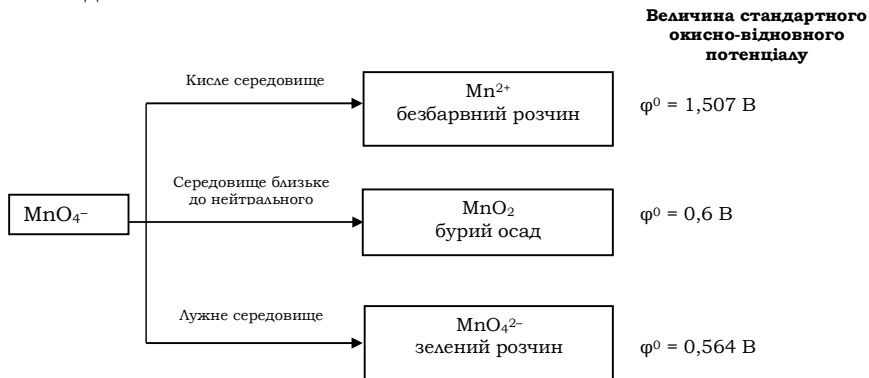
концентрації. Для приготування 1 дм³ 0,05 н розчину на технічних терезах у годинниковому склі зважують близько 1,6 г кристалічного KMnO₄. Зважений калій перманганат переносять у хімічний стакан або конічну колбу місткістю 2 дм³, розчиняють у 1 дм³ дистильованої води і нагрівають до кипіння. Розчин кип'ять протягом 10-15 хвилин для прискорення процесу окиснення домішок перманганатом. Потім колбу закривають скляним корком і ставлять на 3-7 діб у темне місце – за цей час манган діоксид MnO₂, що завжди присутній в якості домішки у кристалічному KMnO₄ і утворюється при окисненні перманганатом пилю та інших домішок у воді, осідає. Після цього розчин фільтрують через скляний фільтр (або азбестову чи скляну вату) і поміщають у бутель з темного скла, що закривається притертим скляним корком.

За відсутності скляного фільтру розчин відстоюють до двох тижнів і обережно декантують його у бутель таким чином, щоб не підняти з дна і стінок колби осад манган (IV) оксиду. Або переливають розчин перманганату у бутель за допомогою сифону.

Розчин сульфатної кислоти ($c(1/2, H_2SO_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$). Готують виходячи з концентрованої сульфатної кислоти, розбавленням певного її об'єму розрахованим об'ємом дистильованої води.

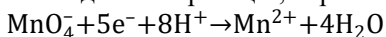
Теоретичні відомості

Метод перманганатометрії ґрунтується на використанні в якості робочих розчинів калій перманганату KMnO₄. У складі перманганат-іонів Манган знаходиться у ступені окиснення +7 – найвищому з можливих для нього – і тому проявляє властивості тільки окисника. Найбільш сильним окисником перманганат є в кислому середовищі, в якому відновлюється до безбарвних катіонів Mn²⁺, у нейтральному та лужному середовищі перманганат не такий сильний окисник і продукти його відновлення інші.



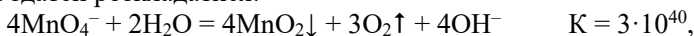
Найбільш часто титрування за методом перманганатометрії

здійснюють у сильноокислому середовищі, щоб унеможливити перебіг інших можливих окисно-відновних реакцій, окрім основної:



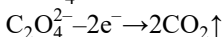
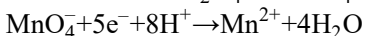
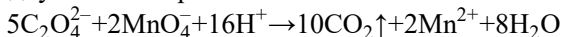
Крім того, як видно з рівняння напівреакції, у даному процесі важливу роль відіграють йони Гідрогену H^+ (точніше H_3O^+), від концентрації яких (тобто від рН розчину) суттєво залежить перебіг даного процесу і величина окисно-відновного потенціалу. Це є ще одним фактором, що обумовлює проведення даної реакції у сильноокислому середовищі. Для створення кислого середовища найчастіше використовують розчин сульфатної кислоти.

Калій перманганат і його розчини не є стійкими – вони легко вступають у різноманітні хімічні взаємодії: розкладаються при нагріванні або на світлі, реагують з органічними речовинами, неорганічними відновниками, тощо. Саме тому робочий розчин калій перманганату відноситься до вторинних стандартів. Одразу після приготування його відстоюють у щільно закритій склянці із темного скла, не допускаючи найменших контактів з органічними речовинами (гумовими корками і трубками, змащенням, тощо). Калій перманганат в розчині здатен розкладатися:



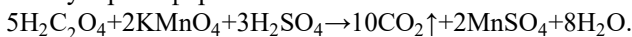
але реакція відбувається з достатньо низькою швидкістю. Значно прискорюється вона на світлі, при нагріванні, у присутності MnO_2 та Mn^{2+} (каталізатори), у кислому та лужному середовищах. Якщо нівелювати вплив даних чинників, то розчин калій перманганату може бути досить стійким.

Перед початком роботи розчин перманганату стандартизують, для чого використовують розчин відновника, який може бути первинним стандартом – оксалатну кислоту (або її сіль – натрій оксалат). Оксалатна (щавлева) кислота і натрій оксалат можуть бути очищені перекристалізацією, не гігроскопічні і не реагують з компонентами повітря. Взаємодія між перманганат-йоном і оксалат-йоном у кислому середовищі відбувається за рівнянням:

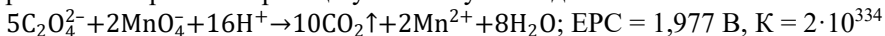


2 – окисник
5 – відновник

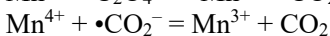
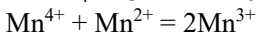
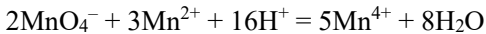
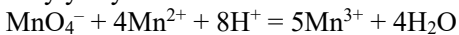
Або у молекулярній формі:



У даної реакції є важлива особливість: вона протікає дуже повільно, але через деякий час суттєво прискорюється. Для пояснення цього факту розглянемо рівняння реакції у йонному вигляді:



З рівняння видно, в реакції бере участь $5+2+16=23$ частинки, що означає неможливість перебігу даної реакції в одну стадію. Йони окисника та йони відновника мають однаковий заряд, що створює значні труднощі для їх зближення і взаємодії в розчині. Цей факт, а також суттєві структурні перетворення даних частинок в процесі взаємодії обумовлюють надзвичайно низьку швидкість даного процесу, не дивлячись на велике значення константи рівноваги процесу. Остаточний механізм даної реакції не з'ясовано, але одна із гіпотез передбачає перебіг наступних стадій, в яких беруть участь йони, утворені атомами Мангану у ступенях окиснення $+4$ та $+3$:



$\text{Mn}^{3+} + \bullet\text{CO}_2^- = \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$ (також передбачаються стадії, в яких утворюються комплекси $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-2n)+}$, а також вільні радикали $\bullet\text{C}_3\text{O}_4^-$, $\bullet\text{COOH}$ тощо).

Як бачимо, катіони Mn^{2+} є каталізаторами для даного процесу – вони направляють реакцію іншим шляхом, в якому окисниками є катіони Mn^{4+} та (або) Mn^{3+} , яким значно легше реагувати з аніонами оксалатної кислоти. Йони Mn^{2+} накопичуються як один з продуктів реакції, а тому зростає і швидкість процесу. Такі реакції називаються **автокаталітичними**, тобто, такими, що прискорюють самі себе.

Щоб прискорити дану реакцію вживають два способи:

1) нагрівають розчин майже до кипіння і повільно додають розчин перманганату доти, доки реакція не буде відбуватись майже миттєво (що видно за швидкістю знебарвлення краплі перманганату після потрапляння її в розчин, який аналізують);

2) на початку титрування спеціально додають розчин манган (II) сульфату, щоб із самого початку збільшити концентрацію йонів Mn^{2+} в розчині.

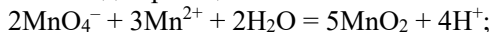
Спосіб описаний під номером 1 називається способом Мак-Брайда (на честь вченого, який його досліджував). Інколи він дає занижені на 0,1–0,4% результати, що пояснюється частковим окисненням оксалатної кислоти в побічних реакціях (або киснем повітря $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$; $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, або внаслідок рекомбінації радикалів, що утворюються в окремих стадіях процесу).

Фаулер і Брайт запропонували дещо інший спосіб: до аліквоти (або окремої наважки) оксалатної кислоти і певної кількості розчину

сульфатної кислоти, додається розчин калій перманганату у кількості, що становить 90–95% від стехіометричної. Після того як весь титрант прореагує, суміш нагрівають до 60°C і титрують робочим розчином перманганату до появи рожевого забарвлення. Основним недоліком цього способу є неможливість заздалегідь визначити стехіометричний об'єм розчину перманганату. Тому даний метод використовують у комбінації з методом Мак-Брайда.

Оскільки в процесі титрування перманганат-йони, що мають червоно-фіолетовий колір постійно витрачаються на реакцію з відновником, то відбувається їх знебарвлення. Але у точці еквівалентності прореагують останні йони-відновники і наступна порція перманганат-йонів вже не матиме з чим реагувати – йони MnO_4^- залишаться незмінними в розчині, надаючи йому рожевого забарвлення. Таким чином, точку еквівалентності у методі перманганатометрії фіксують **безіндикаторним методом** – невеличкий надлишок титранту сам слугує індикатором. При обережному і правильному титруванні цей надлишок є незначним (людське око помічає рожеве забарвлення розчину при концентрації MnO_4^- близько $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) і на результат дослідження не впливає.

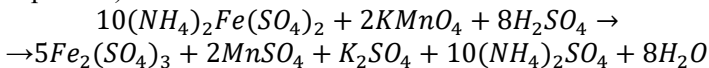
До речі, рожеве забарвлення розчину після точки еквівалентності поступово зникає внаслідок реакції



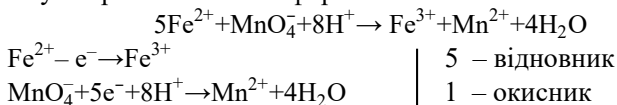
($K \approx 10^{47}$, але при концентрації MnO_4^- порядку 10^{-6} моль/дм³ і $pH = 1$ рівновага дещо зміщується ліворуч і $K \approx 10^{35}$). Оскільки дана реакція є повільною, то рожеве забарвлення розчину тримається протягом, як правило, 30-50 с.

Визначення вмісту Феруму в солі Мора $((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ методом перманганатометрії ґрунтується на тому, що йони Fe^{2+} , які входять до складу солі, є відновниками і тому реагують із калій перманганатом, який виступає окисником.

Сумарне рівняння реакції (кристалізаційну воду у формулі солі Мора скорочено):



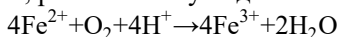
Або у скороченій йонній формі:



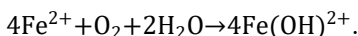
На основі даної реакції базується визначення вмісту Феруму у чавунах, сталях та інших феровмісних сплавах, залізних рудах, мінералах і гірських породах, тощо. Якщо Ферум в деяких з перелічених

вище об'єктів знаходиться у ступені окиснення +3, його попередньо відновлюють до ступеня окиснення +2 і потім визначають перманганатометричним методом. Це пов'язано з тим, що йони Fe^{3+} є окисниками і з калій перманганатом не реагують.

Йони Fe^{2+} є достатньо сильними відновниками і тому можуть реагувати з більшістю інших окисників. Це ускладнює одержання точних результатів аналізу, оскільки йони Fe^{2+} можуть взаємодіяти з киснем повітря і киснем, розчиненим у воді:



або



Внаслідок перебігу такої побічної реакції кількість йонів Fe^{2+} може зменшитись, що призводить до одержання занижених результатів аналізу. Для нівелювання впливу цієї побічної реакції титрування намагаються проводити швидко, а розчин, який аналізують, тримають у щільно закритій корком колбі.

Йони Fe^{3+} та їх гідроксопохідні забарвлюють розчин у жовтий колір. При значному їх вмісті наприкінці титрування це може ускладнити визначення точки еквівалентності, оскільки блідо-рожевий колір від першої надлишкової краплини розчину KMnO_4 може маскуватись жовтим відтінком розчину, що містить Fe^{3+} . Для усунення подібного ефекту у розчин, який досліджують, перед титруванням додають декілька мілілітрів ортофосфатної кислоти, що утворює з йонами Fe^{3+} безбарвний комплексний йон $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

Хід роботи

1. В конічні колби наливають по 30 см^3 2 н розчину сульфатної кислоти (щоб створити кисле середовище) і нагрівають до кипіння. Потім вносять до них по $25,00 \text{ см}^3$ розчину оксалатної кислоти, відміряні піпеткою Мора.

2. Поки розчин гарячий, починають його титрувати. Спочатку титрування ведуть дуже повільно – кожну наступну краплину розчину перманганату додають після того, як зникло забарвлення від попередньої. Якщо треба – розчин підігрівають. Після того, як забарвлення від доданої краплі перманганату зникає майже миттєво, титрують у звичайному темпі.

3. Перед закінченням титрування, розчин перманганату додають повільно, по краплинах доти, доки від однієї краплини розчин не набуде блідо-рожевого забарвлення, що не буде зникати протягом 30 секунд.

4. Титрування повторюють декілька разів. За середнім об'ємом робочого розчину калій перманганату, витраченого на титрування, знаючи точну концентрацію розчину оксалатної кислоти (або натрій

оксалату), обчислюють точну концентрацію робочого розчину KMnO_4 .

Примітки:

а) оскільки робочий розчин перманганату має темне забарвлення, то у бюретці нижнього меніску не видно. Відлік об'єму розчину перманганату з бюретки ведуть за верхнім меніском;

б) при недостатній кислотності розчину, який титрують, або при надто швидкому доливанні розчину KMnO_4 розчин у конічній колбі на початку титрування може набути блідо-коричневого кольору (або з'явиться коричнева каламуть) через утворення внаслідок перебігу побічних реакцій MnO_2 . Титрування у такому випадку припиняють до тих пір, доки осад манган діоксиду не прореагує повністю. Якщо даний ефект виник через недостатню кислотність розчину, титрування доведеться повторити спочатку;

в) інколи наприкінці титрування розчин у конічній колбі швидко забарвлюється у коричневий колір – це наслідок надто швидкого добавляння робочого розчину перманганату і суттєвої перетитрованості розчину. Колір обумовлений появою частинок манган діоксиду: $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$. Результат такого титрування для обчислень використовувати не можна;

г) для кращої фіксації появи рожевого відтінку розчину, під конічну колбу підкладають аркуш білого паперу;

д) для дуже точного титрування бажано використовувати бюретки із скляними кранами, змащеними невеликою кількістю концентрованої сульфатної кислоти, а не вазеліном. Гумові трубки, вазелін та інші органічні сполуки можуть реагувати з розчином перманганату, зменшуючи його титр.

5. Наважку солі Мора масою близько 2 г зважують на годинниковому склі і переносять у мірну колбу об'ємом 100,0 см³. Потім зважують порожнє годинникове скло для обчислення маси солі, що була розчинена.

6. Додають у мірну колбу теплої дистильованої води, 10-15 см³ 2 н розчину сульфатної кислоти (для запобігання гідролізу) і перемішують до розчинення солі Мора, а потім доводять дистильованою водою до мітки. Всі операції бажано проводити, закривши колбу корком.

7. В конічні колби вносять по 10 см³ 2 н розчину сульфатної кислоти (щоб створити кисле середовище) і додають в них по 20,00 (або 25,00) см³ розчину солі Мора, відміряні піпеткою Мора.

8. Перші краплини розчину перманганату додають повільно, після зникнення забарвлення від попередньої краплини. Подальше титрування проводять швидко, намагаючись при перемішуванні не дуже збовтувати вміст колби, щоб зменшити вплив реакції окиснення йонів Феруму (II)

киснем повітря.

9. Якщо розчин набуває інтенсивного жовтуватого забарвлення можна додати прямо у конічну колбу 3-5 см³ концентрованої ортофосфатної кислоти.

10. Перед закінченням титрування, розчин перманганату додають повільно, по краплинах доти, доки від однієї краплини розчин не набуде рожевого забарвлення, що не буде зникати протягом 30 секунд.

11. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів, за якими обчислюють вміст Феруму в солі Мора.

Примітки:

а) якщо при розчиненні солі Мора у мірній колбі розчин не має інтенсивного жовтувато-зеленого забарвлення, перед титруванням ортофосфатну кислоту у конічну колбу можна не додавати;

б) титрування ведуть швидко, доливаючи робочий розчин великими порціями, тому результат першого титрування скоріш за все буде завищеним. Його використовують як приблизний – якщо, наприклад, на титрування першої проби витрачено 23,00 см³ розчину, це означає що титрування наступної проби проводять дуже швидко до 21,00 см³, а потім починають додавати титрант повільно, по краплинах, до досягнення точки еквівалентності;

в) якщо в розчині, який титрують, з'являється буре забарвлення і каламуть – це свідчить або про нестачу кислоти в розчині або про надто швидке титрування із самого його початку. Результат такого титрування використовувати не можна. Титрування повторюють, намагаючись уникнути допущених помилок.

Оформлення результатів роботи і розрахунки.

1. Об'єм аліквоти стандартного розчину оксалатної кислоти ($V_{\text{аліквоти}}$) = см³

2. Об'єми робочого розчину калій перманганату, витраченого на титрування:

$$V_1 = \text{см}^3$$

$$V_2 = \text{см}^3$$

$$V_3 = \text{см}^3$$

$$V_4 = \text{см}^3$$

$$V_5 = \text{см}^3$$

3. Середній об'єм робочого розчину калій перманганату, витраченого на титрування:

$$V_{\text{сер}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n} \quad (\text{см}^3)$$

4. Концентрація робочого розчину калій перманганату:

$$C_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{сер}}(\text{р-ну KMnO}_4)} = \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)$$

5. Вага годинникового скла із сіллю Мора, взятою для аналізу ($m_{\text{скла з наважкою}}$) = г

6. Вага порожнього годинникового скла ($m_{\text{скла}}$) = г

7. Маса наважки солі Мора $m_{\text{сМ}} = m_{\text{скла з наважкою}} - m_{\text{скла}} =$ г

8. Об'єм мірної колби для розчинення солі Мора ($V_{\text{колби}}$) = см^3

9. Об'єм аліквоти розчину солі Мора ($V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну солі Мора})$) = см^3

10. Об'єми робочого розчину калій перманганату, витрачених на титрування розчину солі Мора:

$$V_1 = \text{см}^3$$

$$V_2 = \text{см}^3$$

$$V_3 = \text{см}^3$$

$$V_4 = \text{см}^3$$

$$V_5 = \text{см}^3$$

$$V_{\text{сер}} = \text{см}^3$$

11. Виходячи із закону еквівалентів, можна обчислити молярну концентрацію еквівалентів Феруму у розчині:

$$C_{\text{екв}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{р-ну KMnO}_4) \cdot V_{\text{сер}}(\text{р-ну KMnO}_4)}{V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну солі Мора})} = \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)$$

12. Знаючи концентрацію Феруму і об'єм розчину, в якому він міститься, а також молярну масу еквіваленту Феруму (в ході реакції він приймає один електрон, значить його $M_{\text{екв}} = 55,845$ г/моль) можна знайти масу Феруму, яка знаходиться в розчині солі Мора, а значить містилась у наважці солі Мора:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = C_{\text{екв}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot M_{\text{екв}}(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{р-ну}}(\text{солі Мора}) = \text{г}$$

13. Тепер можна знайти масову частку Феруму у солі Мора:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{солі Мора})} \cdot 100\% = \%$$

14. Для оцінки похибки визначення масової частки Феруму треба знати істинне значення масової частки Феруму у солі Мора, яке можна знайти знаючи істинну формулу цієї солі, її молярну масу та атомну масу Феруму:

$$\begin{aligned} \omega(\text{Fe})_{\text{іст}} &= \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{солі Мора})} \cdot 100\% = \\ &= \frac{M(\text{Fe})}{M((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% = \frac{55,845}{392,1409} \cdot 100\% = 14,24\% \end{aligned}$$

15. Абсолютна похибка визначення дорівнює різниці одержаного значення масової частки Феруму і її істинного значення

$$X_{\text{абс}} = \omega(\text{Fe}) - \omega(\text{Fe})_{\text{іст}} = \quad \%$$

16. Відносну похибку знаходимо, розділивши значення абсолютної похибки на істинне значення параметра, який визначали, і помноживши на 100%:

$$X_{\text{відн}} = \frac{|X_{\text{абс}}|}{\omega(\text{Fe})_{\text{іст}}} \cdot 100\% = \quad \%$$

Лабораторна робота № 3. Визначення вмісту манган (IV) оксиду в технічному піролюзиті

Обладнання, посуд та реактиви: аналітичні терези, конічна колба об'ємом 250,0 см³, піпетка об'ємом 50,00 см³, бюретка, годинникове скло, електроплитка, промивалка з дистильованою водою, розчин сульфатної кислоти, робочий розчин перманганату калію, вихідний розчин оксалатної кислоти, аналітичний порошок піролюзиту.

Приготування розчинів

Для проведення даної роботи можна використати розчин калій перманганату (0,05 н.), який використовувався у лабораторній роботі № 2.

Стандартний розчин оксалатної кислоти ($c(\frac{1}{2}, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$). Стандартний розчин готується з фіксаналу, або шляхом розчинення точної наважки кристалогідрату оксалатної кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Приготування даного розчину ведеться також аналогічно до приготування 0,05 н розчину оксалатної кислоти з попередньої роботи, але для приготування 1 дм³ 0,1 н розчину оксалатної кислоти на аналітичних терезах у годинниковому склі зважують близько 6,3 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і розчиняють їх у мірній колбі на 1000,0 см³. Точну концентрацію розчину обчислюють за формулою:

$$C\left(\frac{1}{2}, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = \frac{m(\text{наважки } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{63,04 \cdot V_{\text{колби}}}$$

Для одержання 1 дм³ 0,1 н розчину натрій оксалату необхідно зважити близько 6,75 г кристалічного натрій оксалату і розчинити їх у мірній колбі на 1000,0 см³. Точну концентрацію розчину обчислюють за формулою: $C\left(\frac{1}{2}, \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = \frac{m(\text{наважки } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{67,01 \cdot V_{\text{колби}}}$; $\left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right)$

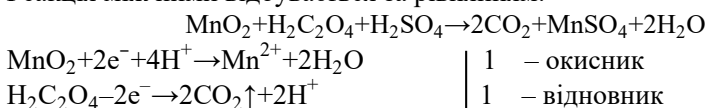
Приготування суміші «штучний піролюзит». Якщо немає зразку природного піролюзиту, то можна приготувати суміш, що його заміняє. Для цього зважують певну масу висушеного в сушильній шафі препарату манган діоксиду. Наважку манган діоксиду змішують з чистим сухим піском у співвідношенні 1:1,5 – 1:2 і розтирають у порцеляновій ступці до стану однорідного дрібного порошку. Суміш зберігають у щільно закупореній склянці.

Теоретичні відомості

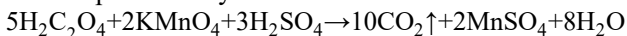
Піролюзитом називають мінерал, який містить в своєму складі манган діоксид MnO_2 . Формула піролюзиту – MnO_2 , що відповідає вмісту Мангану 63,2%. Він є одним з найважливіших рудоутворюючих мінералів Мангану. Природний піролюзит рідко відповідає формулі MnO_2 , оскільки містить кристалізаційну воду, домішки інших оксидів Мангану, силікатні та карбонатні включення, тощо. Тому природний піролюзит завжди містить тільки якусь певну кількість основного компоненту – манган діоксиду.

Манган діоксид, маючи в своєму складі атом Мангану у ступені окиснення +4, сам виявляє окисні властивості і тому безпосередньо з калій перманганатом не реагує. Тобто, прямим перманганатометричним титруванням визначити вміст MnO_2 не можна. У такому випадку застосовують метод зворотного титрування, або метод залишків.

Його сутність полягає у тому, що до певної маси піролюзиту додають точно виміряну кількість розчину оксалатної кислоти відомої концентрації, взяту з таким розрахунком, щоб оксалатна кислота була в надлишку у порівнянні з її кількістю, необхідною на взаємодію з MnO_2 . Манган діоксид є окисником, а оксалатна кислота – відновником. Реакція між ними відбувається за рівнянням:



Після того, як весь MnO_2 прореагує, в розчині ще залишиться певна кількість (надлишок) оксалатної кислоти, який можна буде відтитрувати розчином калій перманганату:



Знаючи загальну кількість оксалатної кислоти, що була використана для проведення обох реакцій, і визначивши ту її кількість, яка залишилась в розчині після реакції з MnO_2 , за різницею можна обчислити кількість оксалатної кислоти витраченої на реакцію безпосередньо з MnO_2 , а, значить, і вміст останнього у піролюзиті.

Якщо роботу ведуть з природним піролюзитом, то необхідно подрібнити пробу мінералу і відібрати, згідно правил відбору проб, середню пробу, склад якої відображав би склад усього зразку мінералу. Також при роботі з природним мінералом іноді краще застосовувати замість 2 н розчину сульфатної кислоти, вдвічі менший за об'ємом 60%-й розчин хлорної кислоти. Це дозволить уникнути утворення нерозчинних сульфатів Барію, Плюмбуму та деяких інших елементів, що можуть бути присутніми в якості домішок в складі піролюзиту, і заважатимуть подальшому розчиненню наважки.

Хід роботи

1. Для аналізу на аналітичних терезах зважують 0,1–0,15 г сухого порошку піролюзиту у годинниковому склі.

2. Наважку кількісно переносять у конічну колбу і додають 25–30 см³ 2 н розчину H₂SO₄.

3. Піпеткою Мора відбирають 25,00 см³ розчину оксалатної кислоти з точно відомою концентрацією (приблизно 0,1 н) і також вносять його у конічну колбу. На колбі ставлять мітку, що позначає об'єм розчину 50 см³ в ній.

4. Колбу з сумішшю накривають годинниковим склом і нагрівають на водяній бані за температури 80°C до повного розчинення піролюзиту (або до знебарвлення частинок мінералу). Стежать за тим, щоб об'єм розчину був не меншим 50 см³, якщо треба, доливають до нього води.

5. Після повного розчинення наважки (або повного знебарвлення частинок її) розчин у колбі розводять дистильованою водою об'ємом близько 50 см³, знову нагрівають до 60–70°C і титрують робочим розчином калій перманганату (0,05 н) надлишок оксалатної кислоти, яка не вступила в реакцію з MnO₂.

6. Титрування ведуть до появи блідо-рожевого забарвлення розчину, що виникає від однієї краплини робочого розчину KMnO₄ і не зникає протягом 30 секунд.

Примітки:

а) замість розчину оксалатної кислоти можна використати розчин натрій оксалату, але тоді треба приблизно в 1,5 рази збільшити кількість розчину сульфатної кислоти;

б) титрування розчином перманганату із самого початку можна проводити достатньо швидко, якщо забарвлення від краплини робочого розчину KMnO₄ буде зникати майже миттєво;

в) якщо робота з визначення вмісту Феруму в солі Мора виконувалась незадовго до даної роботи – концентрацію розчину калій перманганату можна не встановлювати заново, а прийняти рівною, визначеній під час виконання попередньої роботи.

Приклад розрахунків:

Обчислення результатів даного аналізу можна провести кількома способами. Нижче продемонстровано один із них.

Нехай у результаті проведеної роботи було одержано такі результати:

1. Вага чистого годинникового скла	20,5443 г
2. Вага годинникового скла з піролюзитом	20,6565 г
3. Маса наважки піролюзиту	$20,6565 - 20,5443 = 0,1122$ г
4. Об'єм розчину оксалатної кислоти	25,00 см ³

5. Концентрація розчину оксалатної кислоти	0,098 моль/дм ³
6. Концентрація робочого розчину KMnO ₄	0,0489 моль/дм ³
7. Середній об'єм робочого розчину KMnO ₄ , витраченого на титрування	19,05 см ³

Оксалатна кислота реагує одразу з двома окисниками – манган (IV) оксидом і калій перманганатом. Згідно закону еквівалентів на реакцію з певною кількістю еквівалентів кожного з цих окисників буде витрачатись така сама кількість еквівалентів оксалатної кислоти. Тобто можна записати:

$$n_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n_{\text{екв}}(\text{MnO}_2) + n_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)$$

Оскільки нам відома точна концентрація розчину оксалатної кислоти і його об'єм, відібраний для проведення аналізу, можна знайти кількість речовини еквівалентів оксалатної кислоти, що містилась у ньому:

$$n_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{розчину}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,098 \cdot 0,025 = 0,00245 \text{ (моль)}$$

Така кількість речовини еквівалентів оксалатної кислоти була витрачена на взаємодію з обома окисниками.

Тепер можна знайти кількість речовини еквівалентів калій перманганату, що були витрачені на взаємодію із залишком оксалатної кислоти в розчині:

$$n_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = c_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{титр}}(\text{KMnO}_4) = 0,0489 \cdot 0,01905 = 0,00093 \text{ (моль)}$$

Отже, якщо на реакцію з перманганатом було витрачено 0,00093 моль оксалатної кислоти, то на реакцію з манган діоксидом – вся інша її кількість:

$$n_{\text{екв}}(\text{MnO}_2) = n_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - n_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 0,00245 - 0,00093 = 0,00152 \text{ (моль)}$$

Знаючи кількість речовини еквівалентів манган діоксиду можна знайти його масу. Молярна маса еквіваленту манган діоксиду, оскільки він в процесі реакції приєднує 2 електрони, становить: $M_{\text{екв}}(\text{MnO}_2) = 86,93685 : 2 = 43,4684 \text{ (г/моль)}$.

$$\text{Тоді } m(\text{MnO}_2) = n_{\text{екв}}(\text{MnO}_2) \cdot M_{\text{екв}}(\text{MnO}_2) = 0,00152 \cdot 43,4684 = 0,06607 \text{ (г)}$$

Така маса манган діоксиду містилась у даній наважці піролюзиту. Тепер можна знайти масову частку MnO₂ у піролюзиті:

$$\omega(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{m(\text{піролюзиту})} \cdot 100\% = \frac{0,06607}{0,1122} \cdot 100\% = 58,89\%$$

Лабораторна робота № 4. Визначення концентрації робочого розчину натрій тіосульфату та визначення вмісту Купруму(II) у мідному купоросі методом йодометрії

Обладнання і посуд: аналітичні терези, годинникові скельця, мірні колби об'ємом 1000,0 і 200,0 (або 250,0) см³, бюретки, конічні колби, піпетки Мора об'ємом 20,00 (або 25,00) см³.

Реактиви: кристалічний калій дихромат, кристалічний калій йодид, сульфатна кислота, кристалічний натрій тіосульфат, мідний купорос.

Приготування розчинів

Робочий розчин натрій тіосульфату ($c(1, Na_2S_2O_3) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$). Робочий розчин готується шляхом розчинення приблизної наважки кристалогідрату натрій тіосульфату. Через нестабільність складу солі і низку хімічних перетворень її під час розчинення, точну наважку натрій тіосульфату брати недоцільно.

Для приготування 1 дм^3 $0,05 \text{ н}$ розчину натрій тіосульфату на технохімічних терезах у годинниковому склі зважують близько $12,5 \text{ г}$ перекристалізованого $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ і переносять їх у мірну колбу об'ємом $1000,0 \text{ см}^3$. Додають щойно прокип'яченої і охолодженої дистильованої води (із додаванням близько $0,05 \text{ г}$ натрій карбонату Na_2CO_3) і перемішують до розчинення солі, а потім доводять дистильованою водою до мітки. Розчин зберігають у щільно закритих ємностях, у прохолодному темному місці. Розчин готовий до використання через 3-4 доби після приготування.

Також, для запобігання розмноженню в розчині тіобактерій можна додати в якості антисептика 10 мг меркурій(II) йодиду на 1 дм^3 розчину.

Стандартний розчин калій дихромату ($c(1/6, K_2Cr_2O_7) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$). Стандартний розчин готується з фіксаналу, або шляхом розчинення точної наважки кристалічного калій дихромату.

Калій дихромат повинен бути очищеним перекристалізацією. Для цього готують його насичений гарячий розчин у дистильованій воді, який за потреби фільтрують, швидко охолоджують і відфільтровують кристали, що утворилися. Кристали сушать за температури $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Вони не містять кристалізаційної води, стійкі на повітрі і не змінюють свого складу протягом тривалого зберігання. Зберігають кристали у склянках з притертими корками.

На годинниковому склі зважують близько $3,25 \text{ г}$ кристалічного калій дихромату з точністю до $0,0001 \text{ г}$. Наважку калій дихромату переносять у мірну колбу об'ємом 1 дм^3 , доводять до половини об'єму дистильованою водою і перемішують до повного розчинення солі. Потім доводять дистильованою водою об'єм розчину до мітки і ще раз ретельно перемішують розчин у колбі. Готовий розчин переливають у склянку. Точну концентрацію розчину обчислюють за формулою (якщо об'єм розчину 1 дм^3): $c\left(\frac{1}{6}, K_2Cr_2O_7\right) = \frac{m(\text{наважки } K_2Cr_2O_7)}{65,357}; \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right)$

Розчин калій йодиду ($\omega(KI) = 5\%$). На технохімічних терезах зважують близько 50 г калій йодиду і розчиняють у хімічному стакані об'ємом 1 дм^3 . Таким чином, одержують приблизно 5%-ний розчин KI.

Розчин зберігають у щільно закупореній притертим корком склянці із темного скла. Якщо розчин має хоча б ледь помітне жовте забарвлення використовувати його не можна.

Розчин сульфатної кислоти ($c(1/2, H_2SO_4) = 2$ моль/дм³). Готують виходячи з концентрованої сульфатної кислоти, розбавленням певного її об'єму розрахованим об'ємом дистильованої води.

Розчин крохмалю. Близько 1 г крохмалю розтирають з 5 см³ дистильованої води і одержану суміш вливають при перемішуванні у 100 см³ дистильованої води, що кипить. Після 2–3-хвилинного кипіння розчин охолоджують. Такий розчин можна використовувати протягом 2–3 діб з моменту приготування, оскільки він швидко псується (інколи його консервують, додаючи невеликі кількості HgI₂, ZnCl₂ або саліцилової кислоти). Правильно приготовлений розчин крохмалю повинен бути прозорим і не містити грудочок твердого крохмалю, від додавання однієї краплини 0,01 моль/дм³ розчину йоду повинен забарвлюватись в синій колір (а не у фіолетовий).

Теоретичні відомості

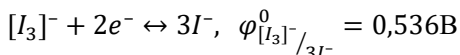
Йодиметрія називається метод об'ємного аналізу, в основі якого лежить вимірювання кількості йоду, що витрачається на окиснення відновників. На відміну від йодиметрії, *йодомерією* називається метод окисно-відновного титрування, в основі якого лежить вимірювання кількості йоду, що виділяється при взаємодії речовин-окисників, вміст яких визначають, з робочим розчином йодиду.

В основі обох цих методів лежить оборотна окисно-відновна реакція:



Кристалічний йод малорозчинний у воді (максимальна концентрація за кімнатної температури близько 0,0011 моль/дм³), але в присутності йодид-іонів його розчинність значно покращується внаслідок утворення комплексних іонів $[I_3]^-$: $I_2 + I^- \leftrightarrow [I_3]^-$, $K=7,1 \cdot 10^2$.

При певному надлишку йодид-іонів молекулярного йоду в розчині практично не залишається, тому при титруванні фактично відбувається реакція:

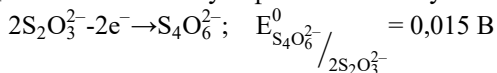


Стандартні потенціали багатьох відновників менші за $\varphi_{[I_3]^-/3I^-}^0$, а багатьох окисників – вищі, тому дана окисно-відновна система може бути використана для визначення і окисників, і відновників.

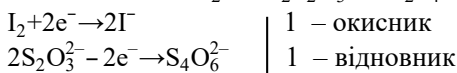
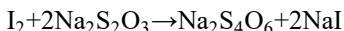
Метод *йодомерії* базується на реакції окиснення калій йодиду до вільного йоду, яка протікає досить повільно, тому використовувати розчин йодиду для визначення окисників методом прямого титрування

неможливо, до того ж розчини йодидів нестійкі, оскільки йодиди окиснюються киснем повітря. Тому використовують титрування за **методом заміщення** – додають до окисника надлишок йодиду, а йод, що виділився, відтитровують стандартним розчином натрій тіосульфату.

Напівреакція окиснення тіосульфат-йонів описується рівнянням:

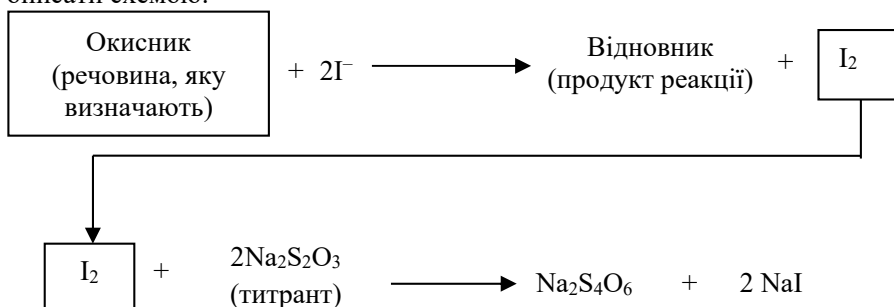


Таким чином, реакція йоду з натрій тіосульфатом може бути описана загальним рівнянням:



Реакція практично не залежить від величини рН середовища, але її не можна проводити у лужному і сильнокислому середовищі. У лужному середовищі йод диспропорціонує: $I_2 + 2OH^- \leftrightarrow IO^- + I^- + H_2O$. Утворені гіпойодит-йони є сильними окисниками, які можуть окиснити тіосульфат-йони до сульфат-йонів і порушити, таким чином стехіометрію основної реакції. Також у лужному середовищі відбувається реакція диспропорціонування тетратіонат-йонів: $2S_4O_6^{2-} + 6OH^- \rightarrow 3S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} + 3H_2O$, продукти якої здатні знову реагувати з йодом. Про негативні наслідки створення сильнокислого середовища для результатів йодометричного титрування буде згадано нижче.

Йодометричне визначення окисників представляє собою приклад непрямого титрування за способом заміщення. Його перебіг можна описати схемою:



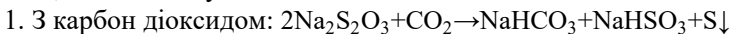
Як видно зі схеми, титрують не речовину-окисник, яку треба визначити, а йод, що виділився у еквівалентній до цієї речовини кількості. Тобто, утворений йод фактично замінив речовину, яку визначають, тому такий метод і називають **методом заміщення**.

Натрій тіосульфат є достатньо сильним відновником, але при

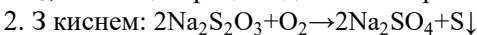
реакції з сильними окисниками склад продуктів реакції не є сталим, що ускладнює і визначення точки еквівалентності, і розрахунки результатів аналізу. Тому пряме титрування сильних окисників робочим розчином натрій тіосульфату не використовується. Йод не є дуже сильним окисником, а тому його реакція із натрій тіосульфатом відбувається виключно за однією схемою, без побічних продуктів, що дозволяє точно інтерпретувати результати титрування.

Основним продуктом реакції є безбарвні тетратіонат-йони $S_4O_6^{2-}$, а наявність специфічного індикатору на йод робить визначення точки еквівалентності досить простим.

Таким чином, робочим розчином при визначенні окисників методом йодометрії є розчин натрій тіосульфату. Цей розчин є вторинним стандартом. Натрій тіосульфат у кристалічному стані є достатньо стійкою сполукою (інколи спостерігається певна втрата кристалізаційної води), але в розчині тіосульфат-йони можуть вступати у різноманітні взаємодії, внаслідок чого його молярна концентрація розчину може як зростати, так і зменшуватись:



Оскільки в даній реакції утворюється відновник, 1 моль якого приймає 2 моль електронів (а не один, як у тіосульфаті) – цей відновник $NaHSO_3$, то концентрація відновника в розчині немов би зростає.

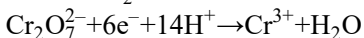
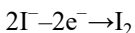
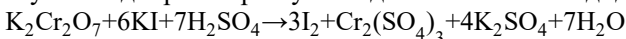


Концентрація відновника в розчині зменшується.

3. Розклад за участю тіобактерій – живих організмів, що отримують енергію за рахунок перетворення одних сульфуровмісних сполук в інші. Вони окиснюють тіосульфат, що знаходиться в розчині, і його концентрація, таким чином, зменшується.

Оскільки натрій тіосульфат є відновником, то перевірку концентрації його розчину необхідно проводити використовуючи розчин окисника. Сильні окисники, як ми вже згадували, використовувати не можна, а розчин йоду сам не є первинним стандартом, оскільки йод є легкою і недостатньо стійкою у водному розчині речовиною. Тому і для перевірки концентрації розчину тіосульфату використовують титрування за способом заміщення. В якості первинних стандартів використовують велику кількість речовин, одним з найбільш розповсюджених серед яких є розчин калій дихромату $K_2Cr_2O_7$, що є стійкою сполукою і сильним окисником.

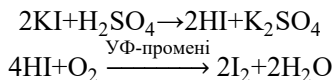
Спочатку калій дихромат реагує з надлишком калій йодиду:



3 – відновник
1 – окисник

Надлишок калій йодиду потрібен для того, щоб гарантовано весь калій дихромат вступив у реакцію і для полегшення розчинення у воді йоду, утвореного під час реакції.

Реакція відбувається у кислому середовищі, а тому частина калій йодиду перетворюється на йодидну кислоту, яка є нестійкою до дії світла і кисню:



Тому реакцію між $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та KI проводять у темряві, ізолюючи суміш від атмосферного повітря.

Також намагаються уникати великого надлишку сульфатної кислоти, щоб зменшити кількість утвореної йодидної кислоти і через те, що сульфатна кислота теж може окиснювати йодид-йони: $6\text{KI} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Реакція між дихромат- і йодид-йонами відбувається достатньо повільно, тому для повного її перебігу необхідно витримати суміш близько 7–10 хвилин.

Утворена кількість йоду еквівалентна кількості калій дихромату і її титрують робочим розчином натрій тіосульфату. В якості індикатора використовують шойно виготовлений 1%-ний розчин крохмалю, але додають його наприкінці титрування, коли більшу частину йоду вже буде відтитровано.

Крохмаль (а точніше один із його компонентів – амілоза) утворює з молекулами йоду клатрати інтенсивно-синього кольору. Чутливість йодкрохмальної реакції залежить від багатьох факторів: присутності йодид-іонів, способу приготування і зберігання розчину крохмалю, температури тощо. Молекулярний йод не утворює з крохмалем забарвленої сполуки – її утворюють полійодидні йони ($[\text{I}_3]^-$, $[\text{I}_5]^-$ тощо); а для цього треба, щоб у розчині були присутніми йодид-іони. Тому всі йодометричні визначення проводять в розчинах, що містять надлишок калій йодиду. Помітне забарвлення йодкрохмальної сполуки виникає при концентрації йоду близько 10^{-5} моль/дм³ (за умови присутності в розчині вдвічі більшої концентрації йодид-йонів). Чутливість йодкрохмальної реакції зменшується зі збільшенням температури, та за присутності деяких органічних речовин, зокрема, етанолу.

При йодиметричному визначенні окисників може виникнути значна помилка внаслідок окиснення крохмалю йодом. Ця реакція проходить досить повільно, але при тривалій дії йоду на крохмаль частина йоду витрачатиметься на цю побічну реакцію і результати визначення будуть неправильними. Також може утворюватись осад крохмалю з адсорбованим йодом. Крім того, в кислому розчині крохмаль поступово

гідролізує, що також може привести до певної помилки визначення. Саме тому розчин крохмалю доливають наприкінці титрування, щоб, по можливості, зменшити час, протягом якого крохмаль і вільний йод перебувають разом в одному розчині.

Одним з продуктів реакції між $K_2Cr_2O_7$ та KI є йони Cr^{3+} , що надають розчину зеленого забарвлення. Для того, щоб дане забарвлення не заважало визначенню точки еквівалентності, розчин перед титруванням розбавляють дистильованою водою – зелене забарвлення стає блідим. Також розбавлення знижує концентрацію йонів H_3O^+ в розчині, що запобігає перебігу в процесі додавання титранту такої побічної реакції: $S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O + SO_2 + S$, яка може відбуватись уже при $pH \leq 4,5$, але хімічна взаємодія тіосульфату з йодом відбувається швидше, тому при повільному додаванні титранту, не надто низькому значенні pH і ретельному перемішуванні похибки не виникає.

Визначення Купруму методом йодометрії ґрунтується на тому, що йони Cu^{2+} проявляють властивості слабких окисників. Стандартний потенціал системи $\varphi_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,153$ В менший за стандартний потенціал йод-йодидної окисно-відновної пари ($\varphi_{I_3^-/I^-}^0 = 0,536$ В), що свідчить про неможливість окиснення йонами Cu^{2+} йодид-йонів. Але в ході даної реакції утворюється малорозчинна сполука купрум (I) йодид CuI , що дозволяє зрушити рівновагу процесу майже повністю праворуч, у бік утворення йоду і CuI . Утворення осаду купрум (I) йодиду збільшує значення константи рівноваги процесу, а, значить, і збільшує потенціал системи. Для процесу $Cu^{2+} + e^- + I^- = CuI$, $K_c = \frac{1}{[Cu^{2+}][I^-]}$ або

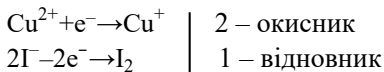
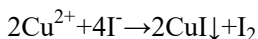
$K_c = \frac{1}{[Cu^{2+}][I^-]} \cdot \frac{[Cu^+]}{[Cu^+]} = \frac{K_1}{DP_{CuI}}$, де K_1 – константа рівноваги напівреакції

$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$ і дорівнює $K_1 = 10^{\frac{E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0}{0,059}} = 10^{\frac{0,153}{0,059}} = 391,9$. Тоді сумарна константа рівноваги процесу становить $K_c = \frac{391,94}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 3,5631 \cdot 10^{14}$.

Дану константу рівноваги можна виразити через потенціал напівреакції: $K_c = 10^{\frac{E_{Cu^{2+}/CuI}^0}{0,059}}$, звідки $E_{Cu^{2+}/CuI}^0 = \lg(K_c) \cdot 0,059 = 0,86$ В.

Величина цього потенціалу вказує на можливість окиснення йодид-йонів йонами Купрум (2+).

Тому реакція між Купрум(2+)-йонами і йодид-йонами в розчині можлива і відбувається за рівнянням:



Виділений в еквівалентній до кількості Cu^{2+} -іонів йод потім відтитрують робочим розчином натрій тіосульфату:
 $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$

Таким чином, даний спосіб об'ємного аналізу є типовим прикладом методів заміщення. Згідно закону еквівалентів, для даного випадку справедливою буде рівність:

$$n_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n_{\text{екв}}(\text{I}_2) = n_{\text{екв}}(\text{Cu}^{2+})$$

За допомогою даного методу визначають вміст Купруму у сплавах, мідному купоросі та інших солях, що містять Купрум, мідних рудах, тощо.

Кислотність середовища мало впливає на перебіг даної окисно-відновної реакції, але аналіз проводять створюючи слабкокисле середовище (оптимальне значення $\text{pH} = 4,5-5,5$), щоб запобігти гідролізу солей Купруму.

Дещо занижені результати у даному визначенні можуть бути обумовлені адсорбцією йоду, утвореного в ході реакції, на поверхні осаду CuI . Тоді точка еквівалентності помилково встановлюється раніше, ніж потрібно. Для запобігання цьому явищу інколи наприкінці титрування до розчину додають калій або амоній тіоціанат. Завдяки реакції: $\text{CuI}\downarrow + \text{SCN}^- \rightarrow \text{CuSCN}\downarrow + \text{I}^-$ на поверхні осаду утворюється купрум (I) тіоціанат, що значно менше адсорбує йод. Але слід пам'ятати, що велика кількість тіоціанату або його надто раннє додавання можуть суттєво вплинути на результати титрування, оскільки тіоціанат-іони хоча і повільно, але все ж взаємодіють з йодом:



Проведенню аналізу заважають інші окисники, особливо часто ними можуть бути Fe^{3+} , нітрит-іони і оксиди нітрогену, які є каталізаторами окиснення йодид-іонів. Тому, якщо є підозра на присутність таких речовин у суміші, треба вжити заходів, щоб їх позбутись.

Що стосується інших умов визначення, то вони практично не відрізняються від описаних вище при розгляді методики встановлення концентрації робочого розчину натрій тіосульфату.

Хід роботи

1. Бюретку заповнюють робочим розчином натрій тіосульфату.
2. У конічну колбу вносять 20 см³ 5%-го розчину калій йодиду KI, додають 15 см³ 2 н розчину сульфатної кислоти (об'єми можна вимірювати мірними циліндрами або градуйованими пробірками).

3. В ту ж саму колбу піпеткою Мора доливають 20,00 см³ розчину калій дихромату.

4. Конічну колбу закривають корком або накривають годинниковим склом, перемішують її вміст, і ставлять на 5–7 хвилин у темне місце.

5. Дістають конічну колбу, розбавляють її вміст приблизно 100 мл дистильованої води і починають швидко титрувати робочим розчином натрій тіосульфату.

6. Коли розчин в колбі змінить забарвлення з темно-коричневого на блідо-жовте, до вмісту колби додають 1 см³ розчину крохмалю.

7. Титрують повільно до повного зникнення синього забарвлення розчину.

8. Титрування повторюють декілька разів до одержання відтворюваних результатів. За середнім об'ємом робочого розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування, знаючи точну концентрацію розчину калій дихромату, обчислюють точну концентрацію робочого розчину Na₂S₂O₃.

Примітки:

а) після зникнення синього кольору, обумовленого наявністю йоду і крохмалю в розчині, розчин може залишитись забарвленим у блідо-зелений колір, що обумовлений наявністю іонів Cr³⁺. На точність результатів це не впливає;

б) якщо при додаванні індикатора (розчину крохмалю) розчин забарвлюється у будь-який колір, окрім синього, або не забарвлюється взагалі – значить індикатор не придатний до використання і його слід виготовити заново;

в) якщо на дні колби утворюється осад йоду, дослід треба переробити, використавши більший об'єм розчину калій йодиду.

9. На годинниковому склі на аналітичних терезах зважують 3-3,3 г мідного купоросу CuSO₄·5H₂O.

10. Наважку кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 250,0 см³ і розчиняють у дистильованій воді, доводячи об'єм розчину до мітки.

11. Відбирають піпеткою Мора 20,00 см³ розчину мідного купоросу і переносять в конічну колбу. Туди ж додають 1-2 см³ 2 н розчину сульфатної кислоти і 40 см³ 5%-го розчину калій йодиду. (2 н розчин H₂SO₄ можна замінити 9%-м розчином ацетатної кислоти, але розчину ацетатної кислоти треба додати трохи більше – близько 3-4 см³.)

12. Розчин в колбі перемішують. Потім конічну колбу закривають корком або накривають годинниковим склом і ставлять на 4-5 хвилин у темне місце.

13. Бюретку заповнюють робочим розчином натрій тіосульфату. Дістають конічну колбу і починають швидко титрувати робочим

розчином натрій тіосульфату.

14. Коли суспензія в колбі змінить забарвлення з коричневого на жовте, до вмісту колби додають 1 см³ розчину крохмалю.

15. Титрують повільно до повного зникнення синього забарвлення, коли суспензія стане молочно-білою. Титрування повторюють декілька разів.

Оформлення результатів роботи і розрахунки.

1. Об'єм аліквоти стандартного розчину калій дихромату ($V_{\text{аліквоти}}$) = см³

Об'єми робочого розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування:

$$V_1 = \text{см}^3$$

$$V_2 = \text{см}^3$$

$$V_3 = \text{см}^3$$

$$V_4 = \text{см}^3$$

$$V_5 = \text{см}^3$$

2. Середній об'єм робочого розчину натрій сульфату, витраченого на титрування:

$$V_{\text{сєр}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n} = (\text{см}^3)$$

3. Концентрація робочого розчину натрій тіосульфату:

$$c_{\text{єкв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c_{\text{єкв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V_{\text{сєр}}(\text{р-ну } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right)$$

4. Вага годинникового скла з наважкою мідного купоросу, взятою для аналізу ($m_{\text{скла з наважкою}}$) = г

Вага порожнього годинникового скла ($m_{\text{скла}}$) = г

5. Маса наважки мідного купоросу $m_{\text{купор}} = m_{\text{скла з наважкою}} - m_{\text{скла}} = \text{г}$

6. Об'єм мірної колби для розчинення мідного купоросу ($V_{\text{колби}}$) = см³

7. Об'єм аліквоти (проби) розчину мідного купоросу ($V_{\text{аліквоти}}(\text{розчину мідного купоросу})$) = см³

8. Об'єми робочого розчину натрій тіосульфату, витрачених на титрування йоду, що виділився при взаємодії з розчином мідного купоросу:

$$V_1 = \text{см}^3$$

$$V_2 = \text{см}^3$$

$$V_3 = \text{см}^3$$

$$V_4 = \text{см}^3$$

$$V_5 = \text{см}^3$$

$$V_{\text{сєр}} = \text{см}^3$$

9. Обчислення масової частки Купруму у мідному купоросі

проводять за формулою:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{c_{\text{екв}}(\text{p-ну Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{сер}}(\text{p-ну Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 63,546}{1000 \cdot V_{\text{аліквоти}}(\text{p-ну мідного купоросу}) \cdot m_{\text{наважки}}(\text{мідного купоросу})} \times 100\% = \quad \%$$

Питання до розділу V

1. Чи є у окисно-відновних оборотних індикаторів інтервал переходу забарвлення?

2. Чи можна фільтрувати розчин калій перманганату через звичайний незолений фільтр? Відповідь обґрунтуйте.

3. Чому для створення кислого середовища для перманганатометричного титрування не використовують нітратну або хлоридну кислоти?

4. Чи використовують на практиці титрування робочий розчин калій перманганату у нейтральному та лужному середовищах? Обґрунтуйте свою думку.

5. Чи може визначений перманганатометричним способом уміст Феруму (II) в об'єкті (наприклад, солі Мора) відрізнитись від теоретично розрахованого, якщо титрування проведено ретельно, без суттєвих похибок?

6. Які відновники можна використати для відновлення йонів Fe^{3+} до Fe^{2+} -йонів? Які вимоги висуваються до таких відновників?

7. Які відновники використовуються в методах редоксиметрії для переведення компоненту, який визначають, із вищого ступеня окиснення в нижчий перед визначенням?

8. Чому визначення манган діоксиду у технічному піролюзиті проводиться способом окремих наважок?

9. Чи будуть відрізнитись результати титрування, якщо замість калій перманганату використати робочий розчин натрій перманганату? З чим пов'язане більш широке застосування в лабораторній практиці саме калій перманганату?

10. Якими факторами можна пояснити низьку швидкість хімічної реакції між калій дихроматом та калій йодидом?

11. Які способи збільшення або зменшення окисно-відновного потенціалу речовин використовуються у практиці окисно-відновного титрування?

РОЗДІЛ VI МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ

Методи титриметричного аналізу, в яких використовують титранти, що утворюють осад з речовинами, які визначають, називаються методами осадження (осаджувального титрування або седиметрії).

У практиці осаджувального титрування використовують тільки такі реакції утворення осадів, для яких характерні швидкий перебіг, високий ступінь необоротності (кількісне осадження) і відсутність процесів співосадження у помітних кількостях.

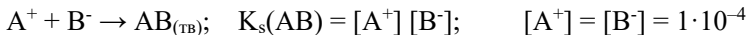
Точку еквівалентності у методах осаджувального титрування визначають, зазвичай, хімічним шляхом – за допомогою індикаторів, що фіксують надлишок титранту в розчині, наявність (чи відсутність) речовини, яку визначають, або зміну властивостей осаду, що утворюється по ходу титрування. Існують також електрохімічні методи визначення ТЕ, але їх використання обмежене.

У цілому хімічні реакції, що використовуються в методах осаджувального титрування, повинні задовольняти ряду вимог:

– реакція, що протікає між речовиною, яку визначають, і стандартним (титрованим) розчином реагенту, повинна проводитись в умовах, які забезпечують утворення такого осаду, розчинність якого є найменшою і не повинна перевищувати мінімально допустимої розчинності 10^{-5} моль/дм³.

– оскільки додавання інших електролітів, які не мають з осадом $K_{тa}An$ спільних іонів, підвищує його розчинність, то реакція повинна протікати за таких умов, коли сторонні речовини, що присутні в речовині, яку аналізують, не перешкоджають титруванню, а реакція осадження закінчується швидко і є практично необоротною.

Кількісне утворення осаду залежить від його розчинності, яка визначається константою розчинності (добутком розчинності). Критичну величину K_s (ДР), яка забезпечує достатню точність (0,01%) осаджувального титрування, знаходять, задавши повноту осадження речовини А, яку визначають, 99,99% від її вихідної кількості, яка прийнята за 100%. Тоді в точці еквівалентності в розчині над осадом залишок неосадженої речовини дорівнює 0,01% (від 100%) або $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ від вихідної її кількості (якщо вона становила 1 моль/дм³). В найпростішому випадку при однаковому заряді іонів речовини А і титранту В (наприклад, A^+ і B^-) осад має склад АВ і концентрація титранту В розчині над осадом також дорівнює $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³:



Для підвищення точності, зазвичай, приймають $K_s(AB) = 1 \cdot 10^{-10}$, що дозволяє в осаджувальному титруванні використати реакції, в результаті перебігу яких утворюються осади з $K_s < 1 \cdot 10^{-10}$.

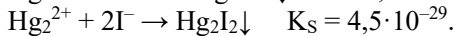
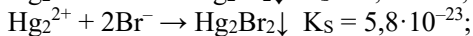
Реакцій, які відповідають усім вищезазначеним вимогам, порівняно небагато і методи осаджувального титрування взагалі, через певну складність виконання, не набули великого поширення у практиці кількісного хімічного аналізу.

Найбільш широкого застосування набули наступні види осаджувального титрування:

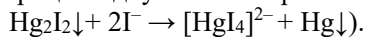
- аргентометричне, титрант – розчин AgNO_3 ;
- тіоціанатометричне (роданометричне), титрант – розчин NH_4SCN ;
- меркурометричне, титрант – розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$;
- сульфатометричне, титрант – розчин H_2SO_4 ;
- бариметричне, титрант – розчин BaCl_2 .

Історично найдавнішим, найбільш детально розробленим і найбільш поширеним у практиці серед методів осаджувального титрування є аргентометричний метод. Але він не позбавлений недоліків і пов'язаний з витратами достатньо коштовних реактивів (зокрема, солей Аргентуму). Інші методи осаджувального титрування, що властиво для представників даної групи методів об'ємного аналізу, застосовуються у практиці хімічного аналізу набагато рідше у порівнянні з іншими методами титриметрії.

Меркурометричний метод аналізу базується на утворенні малорозчинних сполук при реакції солей ртуті (I) з, переважно, галогенід-йонами.



Але вміст йодид-йонів даним методом не визначають, оскільки осад ртуті (I) йодиду нестійкий і диспропорціонує (у присутності надлишку йодид-йонів процес відбувається за рівнянням:



Титрантом у даному методі є розчин ртуті (I) нітрату $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, як правило, з молярною концентрацією еквівалентів $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Найчастіше метод меркурометрії використовують для визначення хлорид- і бромід-йонів. Визначенню не заважають катіони амонію, лужних і лужноземельних металів, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} тощо.

Визначенню методом меркурометрії заважають сполуки, що є окисниками, або утворюють з катіонами Hg_2^{2+} малорозчинні сполуки:

- а) сульфат-йони – їх видаляють шляхом осадження розчином барій

нітрату;

б) йони Fe^{3+} – їх зв'язують у міцні комплекси, додаючи надлишок розчинів, що містять йони F^- або PO_4^{3-} ;

в) дихромат- і перманганат-йони – їх відновлюють розчином гідроген пероксиду;

г) сульфит- і сульфід-йони – попередньо окиснюють розчином гідроген пероксиду.

Меркурометричний метод у порівнянні з аргентометричним є більш дешевим і більш точним – відповідні солі Меркурію (I) мають меншу розчинність, ніж солі Аргентуму, а значить КТТ визначається більш чітко.

Головними недоліками методу є певна обмеженість застосування і надзвичайно висока токсичність солей меркурію (I), а також нечіткість переходу забарвлення більшості індикаторів у КТТ і, як наслідок, достатньо серйозні індикаторні похибки титрування. При використанні даного методу необхідно використовувати посилені заходи безпеки.

Лабораторна робота № 5. Визначення масової частки хлоридів у кам'яній солі

Обладнання і посуд: аналітичні терези, годинникові скельця, мірні колби об'ємом 200,0 (або 250,0) см^3 , бюретки, конічні колби, піпетки Мора об'ємом 20,00 (або 25,00) см^3 .

Реактиви: кристалічний меркурій(I) нітрат, етанол, нітратна кислота, кристалічний натрій хлорид, дифенілкарбазон (або дифенілкарбазид), кам'яна сіль, розчини барій нітрату та калій гексаціаноферату (II).

Приготування розчинів

Робочий розчин меркурій (I) нітрату
(с $(\frac{1}{2}, \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$). Кристалічна сіль меркурій (I) нітрату містить 2 моль кристалізаційної води, деяку частину якої здатна втрачати на повітрі, і є нестійкою до дії окисників (зокрема кисню), через що містить домішки йонів Hg^{2+} . Розчин меркурій(I) нітрату не може бути первинним стандартом. На технохімічних терезах зважують близько 14 г $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, переносять у стакан ємністю 500 см^3 і при слабкому нагріванні розчиняють у 100 см^3 2 М розчину нітратної кислоти. Ще теплий розчин розводять дистильованою водою до загального об'єму близько 500 см^3 . До одержаного розчину додають 3-4 краплини металевої ртуті і перемішують. Одержаний розчин фільтрують, а потім переливають у склянку з притертим корком. У склянку додають 2-3 краплини металевої ртуті і зберігають у темному місці. Розчин готовий до використання через добу і потребує

стандартизації.

Стандартний розчин натрій хлориду ($c(1, NaCl) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$). На аналітичних терезах зважують близько 2,9 г хімічно чистого натрій хлориду з точністю до 0,0001 г. Наважку кількісно переносять у мірну колбу місткістю 500 см³ і розчиняють у дистильованій воді. Точну концентрацію розчину, що утворився, обчислюють за формулою:

$$c(1, NaCl) = \frac{m(\text{наважки NaCl})}{58,448 \cdot V_{\text{розчину}}}; \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)$$

Також розчин натрій хлориду можна приготувати із відповідного фіксаналу.

Розчин дифенілкарбазону ($w = 1\%$). Дифенілкарбазон масою 1 г розчиняють у 120 см³ спирту. Розчин захищають від світла.

Розчин дифенілкарбазону можна приготувати з дифенілкарбазиду. 1 г дифенілкарбазиду розчиняють у 10 см³ ацетатної кислоти (концентрацією не менше 80%), додають 1 см³ пергідролу і перемішують протягом 5-10 хвилин. Утворений темно-червоний розчин вливають у 100 см³ дистильованої води і додають 10 см³ 0,1 н розчину магній сульфату. Чекають доки дифенілкарбазон осяде. Відфільтровують його, промивають на фільтрі холодною водою до видалення сульфатів і розчиняють прямо з фільтру 100 см³ спирту.

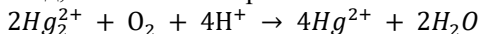
Теоретичні відомості

Кам'яна сіль представляє собою єдину гірську породу, яку людина вживає у їжу. Кам'яна сіль є осадовою гірською породою, головним компонентом якої є мінерал галіт, хімічна формула якого NaCl. Як і будь-яка інша гірська порода, кам'яна сіль окрім основного мінералу містить в своєму складі ряд домішок. Склад і кількість домішок залежать від генезису даної гірської породи та місця її залягання у земній корі. Найчастіше до складу кам'яної солі входять в якості домішок кварц, глинисті мінерали, оксиди Феруму. Йонні домішки представлені катіонами: Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, та аніонами: CO₃²⁻, SO₄²⁻, рідше – Br⁻, F⁻, I⁻. У продаж може надходити як подрібнена природна кам'яна сіль, так і очищена.

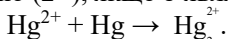
Кам'яну сіль очищають перекристалізацією. При цьому видаляються усі нерозчинні у воді домішки і майже всі розчинні. Така сіль (марка «Екстра») представляє собою майже чистий натрій хлорид, але містить обов'язкові добавки, що покращують її фізичні якості. Для запобігання розвитку хвороб щитовидної залози таку сіль штучно йодують, додаючи калій (або натрій) йодат KIO₃, рідше – калій (або натрій) йодид у кількості, що в перерахунку складає 0,02–0,04 г Йоду на 1 кг солі. Також в деяких країнах додають натрій фторид – для упередження розвитку захворювань зубів, кальцію карбонат або калій

гексаціаноферрат (II) – для зменшення злежування і відволоження солі.

Атоми Меркурію, що входять до складу йону Hg_2^{2+} , формально перебувають у ступені окиснення +1, що є проміжним для атомів даного елемента. Через це йони Hg_2^{2+} здатні проявляти як окисні, так і відновні властивості, але найчастіше в розчинах виступають відновниками, реагуючи, наприклад, з киснем повітря:



Для того, щоб розчини солей меркурію(I) не змінювали концентрації до їх складу вводять декілька краплин металеві ртуті, з якою реагують йони Меркурію (2+), якщо з'являються в розчині:



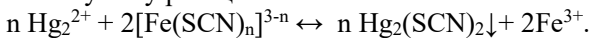
Саме з цією метою в процесі приготування робочого розчину меркурій (I) нітрату до його складу вводять металеву ртуть.

Робочий розчин стандартизують за розчинами натрій або калій хлориду з точно відомими концентраціями. При цьому відбувається реакція $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ і в точці еквівалентності концентрація йонів Hg_2^{2+} описується величиною порядку 10^{-9} моль/дм³. Для визначення точки еквівалентності можна використати три способи:

1. На початку титрування в розчин вводять певну кількість калій тіоціанату і ферум нітрату, які утворюють в розчині забарвлені у червоний колір комплексні сполуки Феруму (III) з тіоціанат-йонами:



У процесі меркуриметричного титрування йони Hg_2^{2+} , що потрапляють в розчин, тут же витрачаються на реакцію з хлорид-йонами, але після досягнення точки еквівалентності надлишок меркурій (I)-йонів вступає у реакцію:

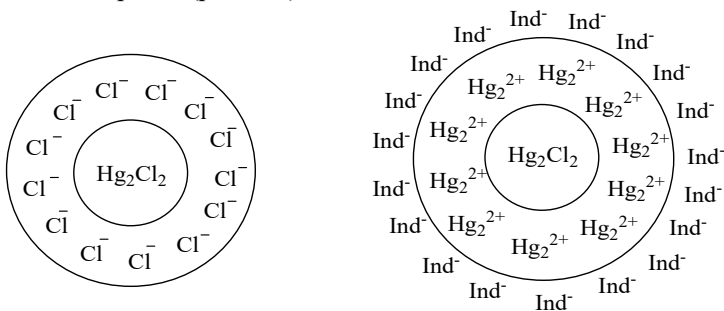


При цьому забарвлена комплексна сполука Феруму (III) руйнується і червоне забарвлення розчину зникає. Даний метод є аналогом аргентометричного титрування за **методом Фольгарда**.

Недоліком даного методу визначення КТТ є деяка перетитрованість розчину, оскільки певна кількість речовини-титранту витрачається на реакцію із індикаторною сполукою. Для визначення цієї кількості необхідно проводити «холостий дослід» – визначати який об'єм титранту витрачається на знебарвлення певної кількості індикатору і віднімати його від загального об'єму титранту, а в подальших титруваннях додавати строго однакову кількість солі Феруму (III) і калій тіоціанату.

2. Застосовуючи адсорбційні індикатори (аналогічно до **методу Фаянса**). Як правило, індикатори представляють собою слабкі органічні кислоти HInd , які при дисоціації розпадаються на іони H^+ і Ind^- . При

титруванні в присутності індикаторів утворюється осад, який адсорбує на собі інші йони з розчинів. Згідно *правила Панета-Фаянса-Хана*, осад адсорбує однойменні з ним йони, надлишок яких присутній в розчині, і тому до точки еквівалентності набуває негативного заряду (у даному випадку – $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{Cl}^-$). Йони Ind^- адсорбуватись не можуть, оскільки їх однойменний заряд з частинками осаду заважає цьому. При досягненні точки еквівалентності іони компоненту, який визначають, зв'язуються в осад, і в розчині з'являється надлишок катіонів, що надходять із титрантом. Осад адсорбує їх і набуває позитивного заряду (в нашому випадку – $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot m\text{Hg}_2^{2+}$). Зміна осадом заряду приводить до адсорбції на ньому іонів індикатора – $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot m\text{Hg}_2^{2+} \cdot k \text{Ind}^-$. При цьому осад набуває забарвлення, відмінного від забарвлення розчину, а розчин практично повністю його втрачає (рис. 6.1).



Міцела осаду Hg_2Cl_2
до точки еквівалентності

Міцела осаду Hg_2Cl_2
після точки еквівалентності

Рис. 6.1. Механізм дії адсорбційного індикатора

В якості адсорбційних індикаторів методу меркуриметрії застосовують бромфеноловий синій (в близькому до нейтрального середовищі), ерітрозин, дитизон тощо (в кислому середовищі). До недоліків даного методу фіксації КТТ слід віднести обов'язкову перетитрованість розчину в КТТ і не завжди різкий перехід забарвлення осаду і розчину.

3. Застосування індикатора, який утворює із йонами ртуті забарвлену сполуку. В якості даного індикатора застосовують розчин дифенілкарбазиду – органічної сполуки, яка утворює забарвлений у фіолетовий (або темно-синій) колір комплексну сполуку з катіонами ртуті. Реакція є дуже чутливою, а при рН близько 2 – селективною (катіони багатьох важких металів утворюють аналогічні сполуки, але тільки при більш високих значеннях рН). Вважається, що поблизу точки

еквівалентності відбувається реакція: $Hg_2^{2+} + \text{дифенілкарбазон} \rightarrow Hg_2^{2+} + \text{дифенілкарбазид}$, і продукти цієї реакції утворюють комплекс фіолетового кольору (в нейтральному або слабкокислому середовищі дана сполука випадає в осад, а в сильнокислому – утворює забарвлений розчин).

До переваг даного методу фіксації точки еквівалентності слід також віднести можливість застосування його у розчинах, що містять гідроген пероксид у концентраціях до 5 моль/дм³. Гідроген пероксид, в свою чергу, використовують для того, щоб уникнути впливу таких домішок як сульфід-йони, перманганат- та дихромат-йони.

Одним з недоліків даного методу є нечіткий перехід забарвлення і можливе недотитування розчину, що виникає при надто ранньому додаванні розчину індикатору, внаслідок можливості перебігу реакції його відновлення у дифенілкарбазид. Тому перше титрування проводять для визначення приблизного об'єму робочого розчину, а в процесі наступних досліджень розчин індикатору додають за 1-1,5 см³ до закінчення титрування.

Титрування із використанням дифенілкарбазону не рекомендується проводити на прямому сонячному світлі.

Деякі дослідники вважають дифенілкарбазон адсорбційним індикатором (адсорбується на каломелі з переходом синього кольору в зелений), що зближує даний метод визначення КТТ з описаним вище.

Меркурометричне визначення хлоридів проводиться за винятком окремих випадків у кислому середовищі. Даними методами можна визначати вміст хлорид-іонів, що перевищує 0,001 моль/дм³. Слід пам'ятати, що бромід- та йодид-йони визначаються аналогічно, а їх вміст навіть у тисячу разів менший за вміст хлорид-іонів уже впливає на результати аналізу останніх.

Хід роботи

1. Аліквотну частину стандартного розчину натрій хлориду переносять мірною піпеткою в колбу для титрування, а розчином меркурій (I) нітрату заповнюють бюретку.

2. В кінчну колбу додають 6-7 крапель розчину нітратної кислоти концентрацією 2 моль/дм³ і 3-5 краплин розчину дифенілкарбазону.

3. Титрують розчин у кінчній колбі, інтенсивно його перемішуючи. В процесі титрування розчин стає каламутним і набуває блакитного кольору. Поблизу точки еквівалентності розчин стає фіолетовим (або темно-синім). Результат першого титрування позначають як приблизний.

4. Усі інші титрування проводять аналогічно, але розчин дифенілкарбазону додають за 1-1,5 см³ до того, як буде витрачено такий

об'єм титранту, як у першому приблизному титруванні.

5. Титрування ведуть до одержання 3-5 відтворюваних результатів, за середнім значенням яких обчислюють точну концентрацію розчину меркурій (I) нітрату.

6. Обчислюють масу наважки речовини, в якій будуть визначати вміст хлорид-йонів, таким чином, щоб при розчиненні її у мірній колбі утворився розчин з концентрацією хлорид-йонів не менше 0,1 моль/дм³.

7. Наважку переносять у мірну колбу і розчиняють її, а потім доводять дистильованою водою об'єм розчину до мітки.

8. Утворений розчин перевіряють на наявність сульфат-йонів та йонів Fe³⁺. Для цього відбирають у пробірки невеликі порції розчину і в одну вносять 2-3 краплини розчину барій нітрату, а в іншу 2-3 краплини розчин калій гексаціаноферату (II). Відсутність білої каламуті у першій пробірці і синього осаду (або зелено-синьої каламуті) у другій, свідчить про відсутність даних йонів в розчині у помітних кількостях.

9. Відбирають аліквоту розчину, який досліджують, і переносять у конічну колбу. Якщо підтвердились дані про вміст сульфат- та Ферум (3+)-йонів у розчині, який досліджують, у колбу вносять по 3-5 краплин розчинів барій нітрату і натрій фториду.

10. Титрування проводять аналогічно пунктам 2-5 даної методики. За результатами титрування проводять обчислення вмісту хлорид-йонів у об'єкті, який досліджували.

Примітки:

а) після додавання індикатору біла суспензія, що знаходиться у колбі, у місці потрапляння крапель титранту набуває синього забарвлення. Якщо цього не спостерігається, значить вона містить нітроген діоксид, що потрапив до неї із нітратною кислотою, або інші окисники. Для усунення їх дії у розчин треба додати декілька краплин 3%-го розчину гідроген пероксиду або насиченого розчину сечовини (присутність надлишку цих речовин не заважає титруванню).

Оформлення результатів роботи і розрахунки

1. Об'єм аліквоти стандартного розчину натрій хлориду

$$(V_{\text{аліквоти}}) = \text{см}^3$$

2. Об'єми робочого розчину меркурій (I) нітрату, витраченого на титрування:

$$V_1 = \text{см}^3$$

$$V_2 = \text{см}^3$$

$$V_3 = \text{см}^3$$

$$V_4 = \text{см}^3$$

$$V_5 = \text{см}^3$$

3. Середній об'єм робочого розчину меркурій (I) нітрату,

витраченого на титрування:

$$V_{\text{сєр}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n} = \quad (\text{см}^3)$$

4. Концентрація робочого розчину меркурій (I) нітрату:

$$C_{\text{єкв}} \left(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \right) = \frac{C_{\text{єкв}}(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну NaCl})}{V_{\text{сєр}}(\text{р-ну Hg}_2(\text{NO}_3)_2)} = \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)$$

5. Вага годинникового скла з наважкою солі, взятою для аналізу ($m_{\text{скла з наважкою}}$) = г

6. Вага порожнього годинникового скла ($m_{\text{скла}}$) = г

7. Маса наважки солі $m_{\text{солі}} = m_{\text{скла з наважкою}} - m_{\text{скла}} =$ г

8. Об'єм мірної колби для розчинення солі ($V_{\text{колби}}$) = см³

9. Об'єм аліквоти (проби) розчину солі ($V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну солі})$) = см³

10. Об'єми робочого розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, витрачених на титрування

хлорид-йонів у розчині солі:

$$V_1 = \quad \text{см}^3$$

$$V_2 = \quad \text{см}^3$$

$$V_3 = \quad \text{см}^3$$

$$V_4 = \quad \text{см}^3$$

$$V_5 = \quad \text{см}^3$$

$$V_{\text{сєр}} = \quad \text{см}^3$$

11. Обчислення масової частки хлорид-йонів у солі проводять за формулою:

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{C_{\text{єкв}}(\text{р-ну Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot V_{\text{сєр}}(\text{р-ну Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 35,453}{1000 \cdot V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну солі}) \cdot m_{\text{наважки}}(\text{солі})} \times$$
$$\times 100\% = \quad \%$$

Питання до розділу VI

1. Чи можна визначити меркуриметричним методом вміст хлорид-йонів у морській солі?

2. Перелічіть недоліки методів седиметрії. Поясніть причини їх існування та шляхи уникнення.

3. Чому формула для обчислення масової частки хлорид-йонів у солі містить складові: «1000» у знаменнику та «35,453» у чисельнику?

4. В чому полягають переваги і недоліки таких методів осаджувального титрування як метод Мора, метод Фольгарда і метод Фаянса-Ходакова?

5. У яких координатах будують криві осаджувального титрування? Від чого залежить величина стрибка титрування на цих кривих?

РОЗДІЛ VII КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Як видно з назви, метод **комплексометричного титрування** ґрунтується на реакціях комплексоутворення, тобто, утворення комплексних сполук. Більшість реакцій утворення комплексних сполук не відповідають вимогам, що висувуються до хімічних реакцій у об'ємному методі аналізу.

Але практично усім вищезгаданим вимогам задовольняють реакції комплексоутворення за участю спеціальних органічних реагентів, які отримали загальну назву «комплексони». Саме тому метод має назву «**комплексометричний**», а не «комплексометричний». Комплексонами називають похідні амінополікарбонових кислот – сполук, що містять в складі молекули атоми Нітрогену і карбоксильні (кислотні) групи. Головними перевагами застосування комплексонів є те, що вони утворюють комплексні сполуки практично з усіма катіонами металів (навіть з такими, які не схильні до комплексоутворення), причому стійкість цих сполук залежить від рН середовища, завдяки чому можна збільшувати селективність визначення. Зрештою, реакції між катіонами металів і комплексонами відбуваються стехіометрично і у співвідношенні 1:1. Така здатність до комплексоутворення пояснюється тим, що атоми металів заміщують активні атоми Гідрогену у складі карбоксильних груп і одночасно утворюють донорно-акцепторні зв'язки з атомами Нітрогену за рахунок неподілених електронних пар останніх і вільних електронних орбіталей йонів металів. Комплексони, таким чином, представляють собою полідентатні ліганди, а внутрішньоконплексні сполуки, утворені ними, називаються хелатними («клішнєподібними»), оскільки центральний йон міцно «охоплений» полідентатним лігандом наче клішнюю.

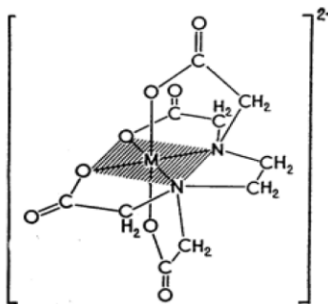


Рис. 7.1. Структура комплексного йону катіону металу(2+) з EDTA⁴⁻

Перевага застосування лігандів, що утворюють з катіонами металів

комплексні сполуки у співвідношенні 1:1, полягає також у тому, що утворення таких комплексів відбувається в одну стадію, а не постадійно. У випадку утворення багатолігандного комплексу, при поступовому додаванні розчину, що містить речовину-ліганд, буде утворюватись суміш комплексних сполук, у внутрішній сфері яких буде міститись різна кількість лігандів – у відповідності до значень ступінчастих констант стійкості.

При однакових значеннях загальних констант стійкості комплексних йонів, більш стійкими будуть саме комплекси з одним полідентатним лігандом. Наприклад, якщо порівнювати комплекси з одним і з чотирма лігандами за умови стехіометричних кількостей речовин лігандів і комплексоутворювачів, то їх константи стійкості виглядають так:

$$\beta_{[\text{MeL}]} = \frac{c([\text{MeL}])}{c(\text{Me}) \cdot c(\text{L})} \qquad \beta_{[\text{MeL}_4]} = \frac{c([\text{MeL}_4])}{c(\text{Me}) \cdot c^4(\text{L})}$$

Відповідно $c(\text{Me})$ у випадку однолігандного комплексу становить: $c(\text{Me}) = \sqrt{\frac{c([\text{MeL}])}{\beta_{[\text{MeL}]}}}$, а у випадку чотирьохлігандного: $c(\text{Me}) = \sqrt[5]{\frac{c([\text{MeL}_4])}{\beta_{[\text{MeL}_4]} \cdot 256}}$.

Очевидно, що за однакової величини константи стійкості β та однакових умов, $c(\text{Me})$ у точці еквівалентності буде меншим у першому випадку. Таким чином, точність аналізу з використанням комплексонів, які утворюють комплекси зі співвідношенням метал : ліганд = 1:1, є значно більшою, стрибок титрування крутішим, а визначення ТЕ легшим.

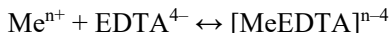
Одним із найбільш поширених реагентів у комплексонометричних методах аналізу є чотириосновна етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТА) та її двозаміщена натрієва сіль, відома під назвою Трилон Б. Власне, ЕДТА погано розчиняється у воді, тому в практиці хімічного аналізу застосовують її двозаміщену натрієву сіль – трилон Б.

Константи йонізації ЕДТА мають такі значення: $pK_1 = 1,996$; $pK_2 = 2,672$; $pK_3 = 6,161$; $pK_4 = 10,262$. Вони свідчать про те, що ЕДТА є достатньо сильною кислотою за першими двома ступенями йонізації, і слабкою – за третім і четвертим. Саме тому використовується в практиці двозаміщена сіль ЕДТА – Трилон Б, і саме тому рН середовища суттєво впливає на процеси комплексоутворення катіонів металів з ЕДТА.

Катіони металів, що утворюють найміцніші комплекси з ЕДТА, можуть утворювати їх і в кислому середовищі. А катіони, що утворюють недостатньо міцні комплексні йони з ЕДТА, можуть бути міцно зв'язаними тільки у лужному середовищі, в якому концентрація йонів EDTA^{4-} (саме вони входять до складу хелатних комплексів) найбільша.

Оскільки у комплексоутворенні беруть участь саме йони EDTA^{4-} – повністю йонізована (депротонована) форма, то константу рівноваги

можна описати таким чином:



$$K = \frac{[\text{MeEDTA}^{n-4}]}{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{EDTA}^{4-}]}$$

Така константа називається *істинною константою стійкості*, оскільки не залежить ані від концентрацій реагентів, ані від рН середовища. Істинні константи стійкості комплексних сполук деяких катіонів з ЕДТА наведено у додатку В.

В залежності від величини рН розчину відносна кількість йонів EDTA^{4-} суттєво різниться. У кислих розчинах їх концентрація менша, а у лужному – більша (при рН близько 13 і вище ЕДТА повністю йонізована). Тому для розчинів ЕДТА з різним рН вводять умовну константу стійкості комплексів, яка враховує частку йонів EDTA^{4-} від загальної кількості речовини ЕДТА в розчині:

$$K' = \frac{[\text{MeEDTA}^{n-4}]}{[\text{Me}^{n+}] \cdot c(\text{EDTA}) \cdot \alpha(\text{EDTA}^{4-})} = K \cdot \alpha(\text{EDTA}^{4-})$$

Якщо задати повноту проходження реакції комплексоутворення 99,9%, то величина константи рівноваги реакції буде рівною 10^6 :

$$K = \frac{0,999}{0,001 \cdot 0,001} = 10^6$$

Для ефективного визначення катіонів металу умовна константа стійкості його комплексу з ЕДТА повинна бути не меншою від 10^6 .

У додатку Г подано мінімальні значення рН середовища, за яких можливе ефективне визначення різних катіонів.

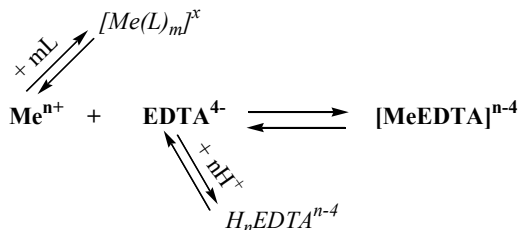
Відповідно, при визначенні катіонів елемента у присутності інших катіонів, різниця у величинах констант утворення їх комплексів з ЕДТА за певних умов повинна становити також не менше 10^6 .

При встановленні величини умовної константи стійкості комплексів з ЕДТА слід також враховувати й інші реакції, що конкурують з основною, наприклад, реакції утворення інших комплексних, або важкорозчинних сполук з катіоном металу, що є комплексоутворювачем. Для цього використовують молярну частку катіонів металу, що за даної рівноважної концентрації речовини-ліганду залишається незв'язаною у комплекс з нею в розчині. У такому випадку отримують ще більш точну умовну константу стійкості комплексу:

$$K'' = \frac{[\text{MeEDTA}^{n-4}]}{[\text{Me}^{n+}] \cdot \alpha(\text{Me}^{n+}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot \alpha(\text{EDTA}^{4-})} = K \cdot \alpha(\text{EDTA}^{4-}) \cdot \alpha(\text{Me}^{n+})$$

Найпростішим лігандом, що утворює комплексні сполуки з катіонами металів у водних розчинах є гідроксид-аніони, тому зі збільшенням рН розчину зростає не лише частка йонів EDTA^{4-} , але і

зменшується частка катіонів металу, не зв'язаних у гідроксокомплекси. Загальний вигляд описаних вище рівноваг у водних розчинах описано схемою:



Очевидно, що збільшення концентрації H^+ посилює перебіг побічного процесу утворення H_nEDTA^{n-4} , що призводить до зміщення рівноваги основної реакції комплексоутворення ліворуч, але зменшує перебіг побічного процесу зв'язування катіонів металу у гідроксокомплекси ($L = OH^-$), що зміщує рівновагу основного процесу праворуч. Збільшення рН розчину також впливає неоднозначно – зменшується вклад побічної реакції утворення H_nEDTA^{n-4} , але зростає доля утворених гідроксокомплексів $[Me(OH)_m]^{n-m}$.

Збільшення концентрації речовин-лігандів ($L = NH_3, Cl^-, CN^-, SCN^-, F^-$, органічні сполуки тощо) однозначно зміщує рівновагу ліворуч, тобто, зменшує значення умовної константи стійкості утворення комплексонату (K'') даного катіону.

З одного боку, така кількість факторів впливу на перебіг реакції комплексоутворення дещо ускладнює теоретичні розрахунки умов визначення речовин даним методом, але з іншого боку надає додаткових можливостей регулювати точність перебігу основної реакції комплексоутворення, створювати найбільш сприятливі умови для селективного визначення окремого компоненту у досить складних сумішах.

У практиці комплексометричного аналізу підбирають оптимальний рН для проведення титрування з металоіндикаторами за допомогою діаграм Рейлі-Шміда (діаграм в координатах $pM - pH$), які враховують такі конкурентні хімічні реакції: дисоціацію індикаторів як багатоосновних органічних кислот, різні форми яких мають різне забарвлення; йонізацію ЕДТА як чотирьохосновної кислоти; реакції утворення комплексних сполук металів з різними лігандами; реакції осадження гідроксидів металів, які аналізують.

Оскільки трилон Б та інші комплексонометри утворюють з катіонами металів халатні комплексні сполуки у мольному співвідношенні 1:1, у практиці комплексометрії прийнято застосовувати молярну

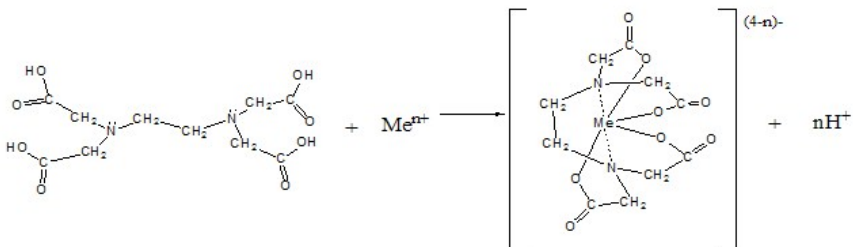
концентрацію робочого розчину, а не молярну концентрацію еквівалентів.

Справді, трилон Б є сіллю чотириосновної кислоти, але має тільки два атоми Гідрогену, що здатні заміщуватись на катіони металу. У реакціях комплексоутворення трилон Б переважно є шестидентатним лігандом і в той же час незалежно від зарядів катіонів металів, реагує з ними у співвідношенні 1:1. Таким чином, фактор еквівалентності речовини трилону Б має різні значення відповідно до різних підходів, щодо його визначення. Формальне прирівнювання фактора еквівалентності трилону Б до відповідного фактору еквівалентності металу, або навпаки – прирівнювання фактору еквівалентності металу до фактору еквівалентності трилону Б – може призвести до зайвої плутанини: один і той же розчин трилону Б буде мати різну $s_{\text{екв}}$ у різних методиках визначення, або фактор еквівалентності, наприклад, катіону Al^{3+} буде прирівнюватись до $\frac{1}{2}$ – формального фактору еквівалентності трилону Б згідно його основності.

Точку еквівалентності у комплексометричному титруванні можна зафіксувати декількома способами:

1. За допомогою спеціальних металоіндикаторів, що утворюють із катіонами металів забарвлені сполуки;
2. Фізико-хімічними методами (потенціометричним, спектрофотометричним, амперометричним);
3. Титруванням розчином луку у присутності кислотно-основних індикаторів.

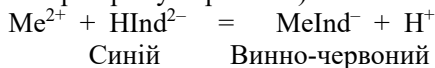
Останній спосіб ґрунтується на тому, що при реакції катіонів металу з комплексонами утворюється еквівалентна кількості катіонів металу кількість катіонів Гідрогену.



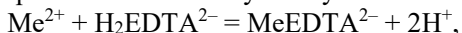
Остання обставина вимагає, якщо точку еквівалентності встановлюють першим способом, проводити титрування у присутності буферного розчину. В такому випадку рН розчину при титруванні не змінюється, що, по-перше, не змінює стійкість утворених комплексних сполук з ЕДТА в розчині, а, по-друге, не впливає на забарвлення металоіндикатору.

Найчастіше у комплексометричному титруванні використовують металоіндикаторний спосіб фіксації точки еквівалентності.

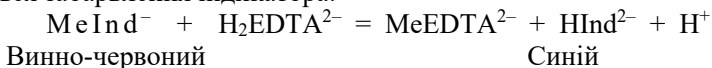
Індикатор має свій власний певний колір, що залежить як від рН розчину, так і від присутності в ньому катіонів металічних елементів. З індикатором катіони металів утворюють комплексні сполуки забарвлені у певному проміжку величин рН в колір, що відрізняється від власного кольору індикатора за того самого значення рН (в наведених нижче схемах Ind = залишок еріохрому чорного Т):



При титруванні трилоном Б спочатку зв'язуються вільні іони металу



а потім руйнується комплекс з індикатором і в точці еквівалентності з'являється забарвлення індикатора.



Методами комплексометрії, за умови правильного добору величини рН розчину, маскуючих агентів і металоіндикатору, можна визначити вміст понад 60 різних катіонів у розчинах, навіть якщо вони знаходяться у сумішах. А використовуючи методи непрямого титрування, можливо визначати не тільки вміст катіонів металів, але і аніони кислотних залишків.

Лабораторна робота № 6. Визначення вмісту катіонів Купруму (II) та Мангану (II) у сумісній присутності

Обладнання і посуд: аналітичні терези, мірні колби місткістю 100 см³, бюретки, конічні колби.

Реактиви: кристалічний динатрій етилендіамінтетраацетат (трилон Б), кристалічний еріохром чорний Т, кристалічний кислотний хром темно-синій, розчин амоніаку концентрований, кристалічний амоній хлорид, етанол, кристалічний натрій хлорид, гідроксиламін хлорид.

Приготування розчинів

Робочий розчин трилону Б
(с ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) = 0,01 моль/дм³). Робочий розчин готується з фіксаналу або шляхом розчинення точної наважки кристалогідрату динатрієвої солі ЕДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Кристалогідрат підсушують при температурі 70 – 80°С. Для приготування 1 дм³ 0,01 М розчину трилону Б, на годинниковому склі зважують близько 3,72 г кристалічної солі з точністю до 0,0001 г. Зважену сіль переносять у мірну колбу місткістю 1000 см³. Порожнє годинникове скло зважують

знову на аналітичних терезах і за різницею мас визначають масу розчиненого трилону Б. Колбу заповнюють до половини бідистильованою водою і перемішують до розчинення наважки, а потім доводять бідистильованою водою до мітки. Концентрацію розчину обчислюють за формулою (якщо об'єм розчину 1 дм³):

$$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2) = \frac{m(\text{наважки Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{372,24}; \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right).$$

Точну концентрацію трилону Б встановлюють за розчинами первинних стандартів – кальцій хлориду або магній сульфату.

Ацетатний буферний розчин (pH ≈ 4–4,5).

I спосіб. Зважують на технохімічних терезах 6,8 г натрій ацетату тригідрату (CH₃COONa·3H₂O) і розчиняють їх у 50 см³ дистильованої води. Додають до утвореного розчину 35 см³ 1 М розчину хлоридної кислоти. Утворену суміш переносять у мірну колбу об'ємом 250 см³ і дистильованою водою доводять до мітки.

II спосіб. Зважують на технохімічних терезах 3,4 г натрій ацетату тригідрату (CH₃COONa·3H₂O) і розчиняють їх у 50 см³ дистильованої води. Відміряють мірним циліндром і додають до утвореного розчину 45 см³ 9%-го розчину ацетатної кислоти. Утворену суміш переносять у мірну колбу об'ємом 500 см³ і дистильованою водою доводять до мітки.

Боратний буферний розчин (pH ≈ 8,7). На технохімічних терезах зважують 5,8 г натрій тетраборату декагідрату (бури) і 2,5 г боратної кислоти з точністю до 0,1 г. Зважені речовини переносять у хімічний стакан об'ємом 500 см³ і додають 350 см³ дистильованої води. Суміш нагрівають до повного розчинення. Охолоджують розчин до кімнатної температури, переносять його у мірну колбу об'ємом 500 см³ і доводять дистильованою водою до мітки.

Амоніачний буферний розчин (pH ≈ 9,5–10). Близько 7–8 г амоній хлориду зважують на технохімічних терезах і переносять у мірну колбу місткістю 500 см³. Додають дистильованої води (до 1/3 об'єму) і перемішують до повного розчинення солі. Потім доливають у колбу 50 см³ 25%-го розчину амоніаку і доводять об'єм розчину у колбі дистильованою водою до мітки.

Увага! При приготуванні буферних розчинів необхідно перевірити значення рН на рН-метрі або універсальному йономері і, якщо потрібно, довести його до заданого рівня рН.

Мурексид (сухий індикатор). 20 г сухого чистого натрій хлориду розтирають у порцеляновій ступці. Одержаний порошок ретельно перемішують з 0,2 г мурексиду.

Теоретичні відомості

Визначення катіонів Cu²⁺ та Mn²⁺ у сумісній присутності у розчині ґрунтується на різній стійкості комплексних сполук, що утворюють дані

катиони з ЕДТА. Комплексна сполука ЕДТА з Cu^{2+} в цілому є більш стійкою, тобто, йони Cu^{2+} можна з достатньою повнотою перевести у внутрішню сферу комплексу з ЕДТА в більш кислому середовищі, ніж це необхідно для йонів Mn^{2+} . Згідно теоретичних розрахунків, мінімальним значенням рН розчину, за якого можна достатньо точно визначати вміст йонів Cu^{2+} є 2,8, а для визначення вмісту Mn^{2+} – 5,2.

Таким чином, при рН розчину меншому за 5 можна визначати вміст катіонів Купруму, при цьому катиони Мангану заважати практично не будуть. Тим не менше, різниця умовних констант стійкості комплексонатів даних металів з урахуванням конкуруючих реакцій за рН=5 становить $6 \cdot 10^4$, тобто така різниця є недостатньою для точного визначення Купруму у присутності Мангану. Необхідна різниця у величинах умовних констант – $1 \cdot 10^6$ практично досягається при значеннях рН розчину у діапазоні 4–4,5. Саме тому, у середовищі ацетатного буферного розчину можливе визначення вмісту Cu^{2+} незалежно від присутності Mn^{2+} .

У розчинах із значенням рН більше 8 умовна константа стійкості комплексонату Мангану починає перевищувати аналогічну величину для комплексонату Купруму. Це пов'язане із тим, що стійкість гідросокомплексів Купруму ($[\text{Cu}(\text{OH})_n]^{2-n}$) значно – на шість порядків – перевищує стійкість подібних сполук Мангану. Чим більшою є концентрація йонів OH^- у розчині, тим сильніше переважає константа утворення комплексонату Мангану константу утворення комплексонату Купруму – за рН=10 ця перевага сягає $8 \cdot 10^3$.

Але за таких значень рН катиони Мангану утворюють малорозчинний манган (II) гідроксид, що випадає в осад і швидко окиснюється до $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При спільній присутності боратного і амоніачного буферних розчинів осаду манган (II) гідроксиду не утворюється, що, можливо, пояснюється утворенням стійких боратних комплексів катіону Mn^{2+} (хоча точних даних про існування даних комплексів та їх стійкість немає).

Введення в розчин амоніаку спричинює також перебіг конкуруючих процесів утворення амоніачних комплексів Купруму ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$), що в тисячі разів більш стійкі, ніж амоніачні комплекси Мангану ($[\text{Mn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$). Тому перевага у стійкості комплексонату Мангану над комплексонатом Купруму за величини рН близько 10 досягає значень 10^6 . Таким чином, у середовищі амоніачного і боратного буферних розчинів з рН близько 10, можна визначати вміст катіонів Mn^{2+} у присутності катіонів Купруму.

В якості індикатору використовують мурексид – амоніачну сіль органічної пурпурової кислоти, що утворює забарвлені у жовті або

червоні кольори комплексні сполуки з катіонами деяких металів у діапазоні значень рН розчину від 3 до 14. Власне забарвлення індикатору також залежить від рН розчину – у кислому середовищі (рН = 2–9) воно червоно-фіолетове, а лужному – фіолетове (рН = 9–11) або фіолетово-синє (рН>11). Мурексид гідролізує у водних розчинах, тому використовують переважно його сухі суміші з натрій хлоридом, який у розчині не впливає на рН середовища.

Завдяки можливості селективного проведення реакцій комплексоутворення ЕДТА з катіонами Cu^{2+} та Mn^{2+} за різних умов, а також, застосування спільного для них індикатору, можна визначати вміст даних катіонів у спільній присутності і, навіть, послідовним титруванням в одній пробі.

Вплив інших катіонів, в разі їх присутності в суміші, можна усувати методами маскування або осадження.

Дана методика використовується для визначення вмісту Купруму та Мангану при їх спільній присутності у напівпровідникових матеріалах, сплавах тощо.

Трилон Б є стійкою сполукою, а тому розчини його, приготовлені з фіксаналу можуть вважатись такими, що мають точну концентрацію. Але при приготуванні розчину з наважки технічного препарату або при тривалому зберіганні розчину може знадобитись додаткова стандартизація його. В якості первинного стандарту можуть бути застосовані: спеціальні фіксанали магній сульфату, з яких готують розчин і титрують його розчином трилону Б; наважки хімічно чистих кальцій карбонату, цинк оксиду, металічних цинку або вісмуту, які попередньо розчиняють у сильних кислотах, розводять до необхідного об'єму дистильованою водою, потім встановлюють потрібний рівень рН і титрують розчином трилону Б.

Хід роботи

1. Піпеткою Мора відбирають 20,00 см³ розчину, який досліджується, і вносять його у конічну колбу.

2. Додають до аліквоти розчину, що досліджують, 10 см³ ацетатної буферної суміші нагрівають до 40–45°C на електроплитці, вносять в колбу близько 0,4 г сухої індикаторної суміші і ретельно перемішують.

3. Повільно титрують розчином трилону Б до переходу оранжево-жовтого забарвлення у червоно-фіолетове. Записують результат у лабораторний журнал.

4. До відтитрованого розчину у колбу вносять 10 см³ боратної буферної суміші і розмішують.

5. До розчину в конічній колбі додають 10 см³ амоніачної буферної суміші і ретельно розмішують. Забарвлення розчину переходить у

оранжеве.

6. Розчин у колбі титрують робочим розчином трилону Б до переходу забарвлення у темно-малинове, що не буде змінюватись протягом 30 секунд. Результат записують у лабораторний журнал.

7. Повторюють даний аналіз декілька разів, до одержання стабільних результатів за обома відліками.

Примітки:

а) забарвлення розчину поблизу точок еквівалентності може мати червоний відтінок і його перехід у червоно-фіолетовий може не бути різким. Для більш точного визначення точок еквівалентності можна перші дві проби свідомо перетитрувати: першу аліквоту відтитрувати до точки еквівалентності, додати надлишковий 1 см^3 робочого розчину трилону Б і залишити в якості стандарту для визначення першої точки еквівалентності. Аналогічно другу пробу титрують з виконанням усіх операцій до другої точки еквівалентності і також свідомо додають надлишковий 1 см^3 робочого розчину – залишають колбу в якості стандарту забарвлення у другій точці еквівалентності;

б) забарвлення розчину поблизу точок еквівалентності може змінюватись не миттєво, тому перед точками еквівалентності титрування проводять повільно, зупиняючись після кожної доданої порції титранту на кілька секунд;

в) при кількох паралельних визначеннях бажано застосовувати одну і ту саму кількість індикатору.

Оформлення результатів роботи і розрахунки.

1. Об'єм аліквоти води, яку досліджують ($V_{\text{аліквоти}} = \text{см}^3$)

2. Об'єми робочого розчину трилону Б, витраченого на титрування до першої точки еквівалентності:

$$V_1 = \text{см}^3$$

$$V_2 = \text{см}^3$$

$$V_3 = \text{см}^3$$

$$V_4 = \text{см}^3$$

$$V_5 = \text{см}^3$$

3. Середній об'єм робочого розчину трилону Б, витраченого на титрування:

$$V_{\text{сеп}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n} \quad (\text{см}^3)$$

4. Об'єми робочого розчину трилону Б, витраченого на титрування до другої точки еквівалентності (разом із першою):

$$V'_1 = \text{см}^3$$

$$V'_2 = \text{см}^3$$

$$V'_3 = \text{см}^3$$

$$V'_4 = \text{см}^3$$

$$V'_5 = \text{см}^3$$

$$V'_{\text{сер}} = \frac{V'_1 + V'_2 + \dots + V'_3}{n} = (\text{см}^3)$$

5. Виходячи із закону еквівалентів, можна обчислити молярну концентрацію еквівалентів Купруму:

$$c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{c(\text{трилону Б}) \cdot V'_{\text{сер}} (\text{р-ну трилону Б})}{V_{\text{аліквоти}} (\text{розчину})} = \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)$$

і, аналогічно, Мангану:

$$c(\text{Mn}^{2+}) = \frac{c(\text{трилону Б}) \cdot (V'_{\text{сер}} (\text{р-ну трилону Б}) - V_{\text{сер}} (\text{р-ну трилону Б}))}{V_{\text{аліквоти}} (\text{розчину})} =$$
$$= \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)$$

Питання до розділу VII

1. Які ще комплекси використовуються в практиці хімічного аналізу?

2. Чи є різниця між використанням металоіндикаторів у розчиненій і сухій формах в практиці комплексонометричного титрування?

3. Назвіть методи комплексонометричного титрування, які використовуються в практиці хімічного аналізу. Які компоненти визначають за їх допомогою?

4. Чи є серед комплексонів речовини, які вважаються первинними стандартами?

5. У яких координатах будують криві титрування комплексонометричного титрування?

6. Яким чином можна визначити рТ металоіндикаторів?

7. Обґрунтуйте можливість використання непрямих способів комплексонометричного титрування. Які речовини можуть бути використані у якості титрантів?

РОЗДІЛ VIII АНАЛІЗ РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТІВ

Цей розділ містить інструкції щодо використання розглянутих вище методів об'ємного хімічного аналізу для здійснення аналізу реальних об'єктів. Ці методики можуть бути використані для проведення заключних лабораторних робіт у курсі «Аналітична хімія» або на лабораторно-хімічній практиці студентів.

Лабораторна робота (варіант 1). Визначення вмісту солей амонію у азотних добривах формаліновим методом

Обладнання і посуд: бюретки, мірні колби об'ємом 500 см³, мірні циліндри, конічні колби, хімічні стакани.

Реактиви: калій гідроксид або натрій гідроксид, 20%-й розчин метаналу (формальдегіду), оксалатна кислота, розчини метилового червоного і фенолфталеїну, амонійне добриво, кальцій оксид прожарений.

Приготування розчинів

Робочий розчин натрій гідроксиду ($C(1, NaOH) = 0,1$ моль/дм³). Робочий розчин готується з фіксаналу, або шляхом розчинення наважки кристалічного натрій гідроксиду у дистильованій воді. Натрій гідроксид є гігроскопічною речовиною, що до того ж здатна реагувати з окремими компонентами атмосфери – кислотними оксидами, серед яких найбільший вміст має карбон діоксид. Таким чином кристалічний натрій гідроксид завжди забруднений вологою і домішками солей (у найбільшій мірі – натрій карбонату). Домішка карбонату може суттєво вплинути на точність результатів титрування з індикатором фенолфталеїном. У зв'язку з цим розчин натрій гідроксиду не може бути розчином первинного стандарту.

Особливі вимоги висуваються і до води, яку використовують для приготування розчину натрій гідроксиду – вона не повинна містити розчиненого карбон діоксиду у кількостях, що перевищують певну норму. Як правило, відстояна дистильована вода кімнатної температури містить CO₂ у концентрації близько 1,5·10⁻⁵ моль/дм³, що не може суттєво вплинути на якість приготовленого розчину. Але, якщо виникають сумніви у допустимому вмісті CO₂, проводять попередню пробу – до 400–500 см³ дистильованої води додають 2–3 краплі фенолфталеїну і титрують розчином NaOH з приблизною концентрацією 0,1 моль/дм³ до рожевого забарвлення. Якщо на титрування витрачено менше 0,3 см³ робочого розчину, вода вважається придатною для

приготування розчину титранту.

Для приготування 1 дм³ 0,1 н розчину лугу треба взяти наважку 4 г NaOH (або 5,6 г КОН, властивості якого ідентичні властивостям натрій гідроксиду).

1 спосіб. Оскільки натрій карбонат утворюється на поверхні гранул натрій гідроксиду, то, якщо відомо, що кількість Na₂CO₃ порівняно невелика, відбирають наважку гідроксиду приблизно у 1,5 рази більшу за розраховану, поміщають її у стакан і швидко ополіскують 2-3 рази невеликими (10–15 см³) порціями води. Воду кожен раз виливають. Гранули, що залишилися розчиняють у воді і доводять у мірній колбі об'ємом 1 дм³ до мітки.

2 спосіб. Близько 20 г натрій гідроксиду при інтенсивному перемішуванні розчиняють у 20 см³ дистильованої води. Утворений розчин наливають у високий циліндр або пробірку і щільно закривають корком. Через деякий час натрій карбонат, розчинність якого у концентрованих розчинах NaOH незначна, випадає в осад. Піпеткою обережно відбирають 5 см³ прозорого розчину з верхньої його частини, переносять у мірну колбу місткістю 1 дм³ і доводять дистильованою водою до мітки. Розчин КОН таким способом приготувати не вдається, оскільки розчинність калій карбонату не так сильно залежить від концентрації КОН.

3 спосіб. Готують приблизно 1 н. розчин натрій або калій гідроксиду: 4 г кристалічного NaOH (або 5,6 г КОН) розчиняють у 100 см³ дистильованої води. До утвореного розчину додають 1–2 г порошку кальцій гідроксиду (або щойно прожареного кальцій оксиду) і перемішують. Внаслідок реакції обміну утворюється важкорозчинний у воді кальцій карбонат і натрій (або калій) гідроксид. Кальцій гідроксид достатньо важкорозчинний у воді (близько 0,023 М за 20°C), а у присутності надлишку лугу його розчинність іще суттєво зменшується (до приблизно 5·10⁻⁵ М за 20°C) і нею можна знехтувати. Відстоюють розчин до повного осідання осаду і обережно зливають або відбирають піпеткою 50 см³ його. Відібрану порцію розбавляють дистильованою водою у 10 разів і отримують приблизно 0,1 н розчин лугу.

Стандартний розчин оксалатної кислоти (C (1/2, H₂C₂O₄) = 0,1 моль/дм³). Стандартний розчин готується з фіксаналу, або шляхом розчинення точної наважки кристалогідрату оксалатної кислоти (H₂C₂O₄·2H₂O).

Оксалатну кислоту очищають перекристалізацією спочатку з розчину хлоридної кислоти (для видалення солей), а потім кількаразовою перекристалізацією з водного розчину до відсутності хлорид-іонів у промивних водах. Процес перекристалізації детально

описано у лабораторній роботі № 2. Для приготування 1 дм³ 0,1 н розчину оксалатної кислоти на аналітичних терезах у годинниковому склі зважують близько 6,3 г H₂C₂O₄·2H₂O і розчиняють їх у мірній колбі об'ємом 1000 см³. Точну концентрацію розчину обчислюють за формулою: $C\left(\frac{1}{2}, H_2C_2O_4\right) = \frac{m(\text{наважки } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{63,04 \cdot V_{\text{колби}}}$

Формалін технічний (20%-й розчин за метаналем) готують шляхом розбавлення наявного формаліну (концентрованого розчину метаналу) у відповідну кількість разів теплою дистильованою водою.

Розчин метилового оранжевого 0,1%. 0,1 г метилового оранжевого розчиняють у 100 см³ дистильованої води.

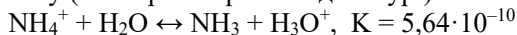
Розчин метилового червоного 0,1%. 0,1 г метилового червоного розчиняють у 60 см³ етанолу і розбавляють дистильованою водою до загального об'єму 100 см³.

Розчин фенолфталеїну 0,1%. Розчиняють 0,1 г фенолфталеїну у 60 см³ етанолу і доводять дистильованою водою до об'єму 100 см³.

Теоретичні відомості

Оксалатна кислота використовується в практиці хімічного аналізу у якості первинного стандарту не лише в методах окисно-відновного титрування, а і в методах нейтралізації. Оксалатна кислота є двохосновною органічною кислотою з константами іонізації $K_1 = 5,89 \cdot 10^{-2}$ і $K_2 = 6,45 \cdot 10^{-5}$, тобто є кислотою середньої сили. Після повної нейтралізації кислоти в розчині її середньої солі встановлюється рН близько 7,5 (для 0,025 М розчину динатрій оксалату за стандартних умов). Таким чином, для встановлення точки еквівалентності підходить індикатор фенолфталеїн (рТ = 8,2).

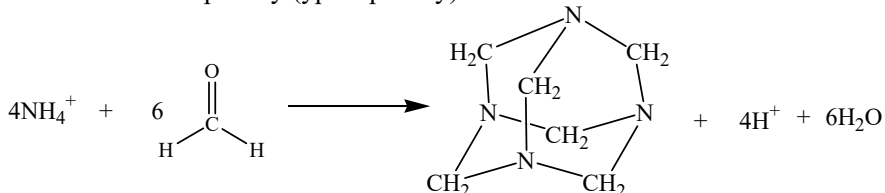
Визначення катіонів амонію ґрунтується на тому, що вони являють собою слабку кислоту (за теорією Брьонстеда-Лоурі):



Унаслідок такої слабкої кислотності йонів амонію їх пряме титрування розчином лугу є недоцільним, оскільки його неможливо провести з достатньою точністю. Для визначення солей амонію використовуються методи відгонки амоніаку, що утворюється при їх взаємодії з надлишком лугів, з наступним титруванням надлишку лугу кислотою або поглинання газоподібного амоніаку точно відомою кількістю кислоти і титрування робочим розчином лугу. Дані методи є достатньо тривалими у часі, потребують високої ретельності у збиранні відповідних приладів і проведенні операцій аналізу, не позбавлені систематичних похибок.

Титрування за *методом заміщення* є більш простим у виконанні і в той же час надає можливість отримати надійні результати. Сутність його полягає у реакції катіонів амонію з метаналем (формальдегідом) з

утворенням слабо дисоційованої органічної основи – гексаметилентетраміну (уроторопіну) і еквівалентної кількості кислоти:



Оскільки добрива містять амонійні солі сильних кислот – переважно нітратної або сульфатної, то в процесі взаємодії утворюється еквівалентна кількості катіонів амонію кількість сильної кислоти, яку можна відтитрувати розчином лугу. У даному варіанті визначення відбувається за методом заміщення.

Наприклад, $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

Реакція між катіонами амонію і метаналем відбувається швидко і практично необоротна у нейтральному та лужному середовищах.

Оскільки метаналь може окиснюватись або диспропорціонувати у водному розчині, його розчини завжди містять певну кількість форміатної (метанової) кислоти. Присутність даної домішки впливає на точність аналізу, тому формалін – розчин метаналу – перед використанням нейтралізують у присутності фенолфталеїну робочим розчином лугу.

Більшість амонійних добрив при розчиненні у воді надають розчину кислої реакції внаслідок гідролізу за катіоном солей амонію. Перед проведенням аналізу розчин добрива також необхідно нейтралізувати робочим розчином лугу до нейтральної або слабколужної реакції.

Хід роботи

1. Встановлюють титр розчину лугу. Для цього піпеткою Мора об'ємом 20,00 см³ відбирають аліквотну частину стандартного розчину оксалатної кислоти і переносять її у конічну колбу.

2. В конічну колбу додають 3–4 краплини розчину фенолфталеїну і титрують робочим розчином лугу до появи рожевого забарвлення розчину, яке не зникатиме протягом хвилини при збовтуванні розчину.

3. Дослідження повторюють 4–5 разів і відбирають декілька результатів, значення яких найбільш близькі, для обчислення середнього.

4. Відбирають наважку добрива масою 3–5 г і визначають її масу з точністю до 0,0001 г.

5. Зважену наважку добрива кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 500,00 см³ і розчиняють у 200–300 см³ дистильованої води. Потім доводять об'єм розчину у колбі до мітки і ретельно перемішують.

Якщо в розчині помітно нерозчинні частинки – його фільтрують крізь паперовий фільтр «синя стрічка», відкидаючи перші порції фільтрату.

6. Готують до аналізу розчин формаліну. У хімічний стакан відбирають близько 100 см³ формаліну, додають 1–2 краплини розчину фенолфталеїну і по краплинах, при ретельному перемішуванні, додають робочий розчин лугу до появи слабкого рожевого забарвлення.

7. Піпеткою Мора об'ємом 20,00 см³ відбирають аліквоту розчину добрива і переносять у конічну колбу.

8. У конічну колбу додають краплину розчину метилового червоного: якщо колір розчину жовтий або помаранчевий – пробу аналізують далі, якщо червоний – додають по краплинах робочий розчин лугу до переходу забарвлення у помаранчеве або жовте.

9. Мірним циліндром або градуйованою піпеткою відбирають 10 см³ нейтралізованого формаліну і переносять його у ту ж саму конічну колбу. Вміст конічної колби перемішують.

10. Через хвилину додають у конічну колбу 5–7 краплин розчину фенолфталеїну і титрують робочим розчином лугу до переходу забарвлення розчину у рожеве, що не зникатиме протягом хвилини. Будьте уважними, оскільки в процесі титрування через наявність невеликої кількості метилового червоного розчин спочатку змінить забарвлення з блідо-червоного на блідо-жовте, і лише після цього – на рожеве з можливим жовтим або помаранчевим відтінком.

11. Визначення повторюють ще 3–4 рази до одержання кількох подібних за величиною результатів.

Оформлення результатів роботи і розрахунки.

1. Об'єм аліквоти стандартного розчину оксалатної кислоти
($V_{\text{аліквоти}}$) = см³

Об'єми робочого розчину лугу, витраченого на титрування:

$$V_1 = \text{см}^3$$

$$V_2 = \text{см}^3$$

$$V_3 = \text{см}^3$$

$$V_4 = \text{см}^3$$

Середній об'єм робочого розчину лугу, витраченого на титрування:

$$V_{\text{сер}}(\text{р-ну лугу}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n} = \quad (\text{см}^3)$$

Концентрація робочого розчину лугу:

$$C_{\text{екв}}(\text{лугу}) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{оксалатної кислоти}) \cdot V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну оксалатної кислоти})}{V_{\text{сер}}(\text{р-ну лугу})} = \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right)$$

2. Вага годинникового скла з наважкою добрива, взятого для аналізу ($m_{\text{скла з наважкою}}$) = г

Вага порожнього годинникового скла ($m_{\text{скла}}$) = г

3. Маса наважки добрива $m_{\text{добрива}} = m_{\text{скла з наважкою}} - m_{\text{скла}} = \quad \text{г}$

4. Об'єм мірної колби для розчинення добрива ($V_{\text{колби}}$) = см^3

5. Об'єм аліквоти (проби) розчину добрива

($V_{\text{аліквоти (добрива)}}$) = см^3

Об'єми робочого розчину лугу, витрачених на титрування амоній-йонів у розчині солі:

$V_1 =$ см^3

$V_2 =$ см^3

$V_3 =$ см^3

$V_4 =$ см^3

$V_5 =$ см^3

$V_{\text{сер}} =$ см^3

6. Обчислення масової частки амоній-йонів у добриві проводять за формулою:

$$\omega(\text{NH}_4^+) = \frac{C_{\text{екв (р-ну лугу)}} \cdot V_{\text{сер (р-ну лугу)}} \cdot V_{\text{колби}} \cdot 18,04}{1000 \cdot V_{\text{аліквоти (р-ну добрива)}} \cdot m_{\text{наважки (добрива)}}} \cdot 100\% = \quad \%$$

Лабораторна робота (варіант 2). Визначення йодного числа жирів методом Маргошеса

Обладнання і посуд: бюретки, мірні колби об'ємом 100 см^3 , конічні колби з корками, піпетки Мора.

Реактиви: калій йодид 5%-й розчин, 2 н розчин сульфатної кислоти, 5%-й розчин калій йодату, 3%-й спиртовий розчин йоду, робочий розчин натрій тіосульфату (0,1 н), розчин калій дихромату 0,1 н, розчин крохмалю.

Приготування розчинів

Розчин йоду (розчин Маргошеса). 5 г кристалічного йоду, очищеного сублімацією, зважують з точністю до 0,1 г і розчиняють у 200 см^3 96%-го етанолу.

Робочий розчин натрій тіосульфату ($C(1/2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$). Розчин готується так само, як описано у лабораторній роботі №4.

Стандартний розчин калій дихромату ($C(1/6, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$). Стандартний розчин готується так само, як описано у лабораторній роботі №4.

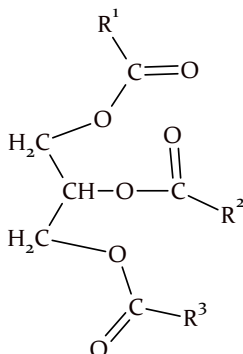
Розчин крохмалю готують і перевіряють аналогічно до лабораторної роботи №4.

Розчин калій триоксйодату ($\omega(\text{KIO}_3) = 5\%$). Зважують на технохімічних терезах 2,7 г KIO_3 і розчиняють у 50 см^3 теплої дистильованої води.

Теоретичні відомості.

Жири і олії є природними багатокомпонентними сумішами змінного

складу. Вони являють собою суміш естерів (складних етерів) гліцеролу і карбонових кислот. Як правило у молекулі гліцеролу усі три гідроксильні групи заміщені на залишки карбонових кислот, тоді такі естери називаються тригліцеридами і їх загальну формулу можна передати так (R^1 , R^2 , R^3 – карбонові ланцюги довжиною понад 3 атоми карбону):



До складу жирів можуть входити залишки насичених (стеаринова, пальмітинова, капронова, масляна) і ненасичених (олеїнова, лінолева, ліноленова, арахідонова тощо) карбонових кислот. Ненасичені карбонові кислоти мають у карбонівому ланцюзі подвійні зв'язки між атомами Карбону. Жири, що містять ненасичені жирні кислоти легше перетравлюються організмом людини і є більш корисними для її здоров'я. Ненасиченими жирними кислотами багаті рослинні жири, які називаються оліями, оскільки за стандартних умов перебувають у рідкому стані. До речі, агрегатний стан жирів також безпосередньо залежить від вмісту насичених і ненасичених карбонових кислот у їх складі.

Оскільки ненасичені карбонові кислоти мають подвійні карбон-карбоніві зв'язки у молекулах, для них є характерними реакції приєднання. Насичені карбонові кислоти вступати до таких реакцій нездатні. Найчастіше в якості реагентів для проведення реакцій приєднання використовують прості речовини галогенів та деякі їх похідні. Фтор через надзвичайно високу хімічну активність застосовуватись для цих потреб не може, хлор застосовується вкрай рідко, оскільки через високу хімічну активність може вступати з органічними сполуками не лише у реакції приєднання, а й у реакції заміщення (останні характерні, зокрема, для насичених карбонових кислот також). Переважна більшість методів визначення ступеня ненасиченості органічних сполук, зокрема жирів, ґрунтується на застосуванні йоду та бромну.

Власне **йодним числом** (ЙЧ) називається маса йоду, яка може прореагувати зі 100 г органічної сполуки (або суміші). Чим йодне число більше, тим більший вміст ненасичених сполук у продукті. Якщо в якості реагентів використовуються інші галогени або їх похідні, відбувається відповідний перерахунок на масу саме йоду. Йод було обрано в якості стандарту у зв'язку з його зручністю для виконання визначення:

- 1) хімічна активність йоду невисока для перебігу побічних реакцій;
- 2) більшість відновників (органічні речовини практично всі виявляють відновні властивості) не заважають проведенню реакції;
- 3) йод легко відтитрувати у водному або неводному розчинах.

В залежності від умов проведення аналізу, основного реактиву, що використовується, існують декілька методів визначення йодного числа жирів:

метод Гюбля (реагент – суміш HgCl_2 та I_2 , реагент – ICl),

метод Кауфмана (реагент – Br_2),

метод Війса (реагент – суміш I_2 і ICl_3 у льодяній оцтовій кислоті, реагент – ICl),

метод Гануса (реагент – суміш I_2 і Br_2 у льодяній оцтовій кислоті, реагент – IBr),

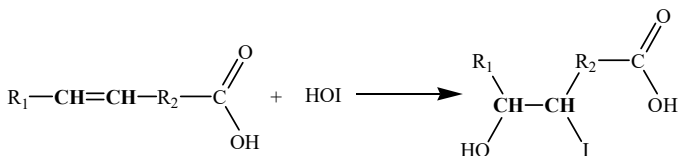
метод Мукхерджі (реагент – HClO),

метод Вобурна (реагент – суміш I_2 і Br_2 у льодяній оцтовій кислоті, реагент – IBr),

метод Маргошеса (реагент – HI).

Оскільки галогени та їх похідні можуть вступати у побічні реакції з різними органічними речовинами, а йод характеризується низькою хімічною активністю, у зв'язку з чим зростає тривалість проведення аналізу і сумніви у повноті перебігу реакції, то усі перелічені вище методи характеризуються певною неточністю і ненадійністю результатів. Методи Гюбля і Кауфмана є стандартизованими, вони дають найбільш точні і надійні результати, але їх застосування пов'язане з використанням складного обладнання, рідкісних реагентів і ці методи є доволі тривалими за часом. Методи Вобурна і Мукхерджі надають можливість повністю визначити усі подвійні зв'язки у молекулах органічних сполук – інші методи не дозволяють визначити деякі із спряжених подвійних зв'язків. Метод Маргошеса не є найбільш точним і відтворюваним, зате є достатньо експресним і простим у виконанні.

Метод Маргошеса ґрунтується на взаємодії гідроген оксидату (гіпойодатної кислоти) з ненасиченими органічними сполуками у водно-спиртовому розчині за наступною схемою:



Гідроген оксйодат, у свою чергу, утворюється при взаємодії йоду з водою:



Дана реакція є оборотною ($K_p = 2 \cdot 10^{-13}$), але за умови постійної витрати НІО на взаємодію з ненасиченими органічними сполуками, рівновага реакції постійно зміщується праворуч.

Визначення вмісту ненасичених жирних кислот за методом Маргошеса здійснюється способом **зворотного титрування** – кількість йоду вноситься із таким розрахунком, щоб йод був у суттєвому надлишку, а після завершення реакції надлишок йоду відтитровується стандартизованим розчином натрій тіосульфату. (Детально теоретичні аспекти даного визначення описані у лабораторній роботі №4).

Перевагою методу Маргошеса є контроль за точністю проведеного визначення, що ґрунтується на реакції $6HI + KIO_3 = 3H_2O + KI + 3I_2$, у яку вступає йодидна кислота, що накопичувалась у розчині у еквівалентній кількості до витраченої на присднання НІО. При цьому утворюється вільний йод, який знову відтитровують розчином натрій тіосульфату. Калій йодид у дану реакцію не вступає. Таким чином можна здійснити контроль за точністю визначення кількості йоду, що вступив у реакцію.

Визначення йодного числа має проводитись на підприємствах харчової промисловості з метою встановлення якості жирів, їх здатності до висихання та згіркнення, розрахунків необхідної кількості водню для їх гідрогенізації тощо.

Хід роботи

1. Бюретку заповнюють робочим розчином натрій тіосульфату.
2. У конічну колбу вносять 20 см³ 5%-го розчину калій йодиду KI, додають 15 см³ 2 н розчину сульфатної кислоти (об'єми можна вимірювати мірними циліндрами або градуйованими пробірками).
3. У ту ж саму колбу додають 20,00 см³ розчину калій дихромату, відміряну піпеткою Мора.
4. Конічну колбу закривають корком або накривають годинниковим склом, перемішують її вміст, і ставлять на 5–7 хвилин у темне місце.
5. Дістають конічну колбу, розбавляють її вміст приблизно 100 см³ дистильованої води і починають швидко титрувати робочим розчином натрій тіосульфату.
6. Коли розчин в колбі змінить забарвлення з темно-коричневого на

блідо-жовте, до вмісту колби додають 1 см³ розчину крохмалю.

7. Продовжують титрувати повільно до повного зникнення синього забарвлення розчину.

8. Титрування повторюють декілька разів до одержання відтворюваних результатів. За середнім об'ємом робочого розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування, знаючи точну концентрацію розчину калій дихромату, обчислюють точну концентрацію робочого розчину Na₂S₂O₃. (Примітки див. у лабораторній роботі №4)

9. На аналітичних терезах зважують чисту суху конічну колбу.

10. У зважену конічну колбу вносять 3–5 крапель олії або невеличкий шматочок жиру. Маса жиру повинна знаходитись у діапазоні 0,2–0,3 г. Зважують колбу з пробєю жиру і за різницею мас визначають масу жиру.

11. Додають у конічну колбу 20–25 см³ спирту, ретельно перемішують, накривають годинниковим склом або чашкою Петрі і нагрівають вміст колби до 45–50°C. Перемішують вміст колби круговими рухами до розчинення жиру (зникнення жирових кульок).

12. Піпеткою Мора об'ємом 20,00 см³ в колбу вносять розчин йоду.

13. При постійному перемішуванні в колбу додають 130–150 см³ дистильованої води, об'єм якої відміряють мірним циліндром.

14. Колбу закривають корком, вміст колби енергійно перемішують протягом хвилини і ставлять у темне місце на 4 хвилини.

15. Готують холостий дослід – з іншою конічною колбою виконують операції, описані у пунктах 12–14 (тобто без додавання жиру).

16. Конічну колбу з пробєю жиру відкорковують і титрують розчином натрій тіосульфату. При досягненні суспензії світло-жовтого кольору додають приблизно 1 см³ розчину крохмалю і закінчують титрування коли суспензія стане молочно-білою.

17. Аналогічно титрують вміст колби з холостим дослідом.

18. Перевірка точності проводиться з відтитрованим розчином у колбі, що містив наважку жиру. У колбу з білою суспензією, що залишилась після титрування, вносять 5 см³ розчину КІО₃ і ретельно перемішують і титрують вміст колби робочим розчином натрій тіосульфату.

19. Повторюють визначення 2–3 рази. Для обчислення йодного числа та точності його визначення використовують середні значення об'ємів розчину Na₂S₂O₃, використаних на титрування.

Примітки:

а) У колбі з холостим дослідом можливе випадання пластівчастого

осаду йоду. У такому випадку титрування ведуть до знебарвлення рідини, потім призупиняються і ретельно перемішують кілька секунд. Так роблять доти, доки останні частинки осаду не розчиняться. Після цього додають розчин крохмалю і титрують до знебарвлення розчину;

б) Після додавання розчину калій йодату у колбу з відтитрованим розчином, для виконання перевірного досліду, суспензія може набувати брудно-зеленого забарвлення. Але наприкінці титрування фіолетовий колір аддукту йоду і крохмалю знову проявляється. У крайньому випадку, наприкінці титрування можна додати ще декілька крапель розчину крохмалю.

Оформлення результатів роботи і розрахунки.

1. Об'єм аликвоти стандартного розчину калій дихромату

$$(V_{\text{аліквоти}}) = \quad \text{см}^3$$

2. Об'єми робочого розчину натрій тіосульфату, витраченого на титрування:

$$V_1 = \quad \text{см}^3$$

$$V_2 = \quad \text{см}^3$$

$$V_3 = \quad \text{см}^3$$

Середній об'єм робочого розчину натрій сульфату, витраченого на титрування:

$$V_{\text{сер}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \quad (\text{см}^3)$$

Концентрація робочого розчину натрій тіосульфату:

$$C_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_{\text{екв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{аліквоти}}(\text{р-ну } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V_{\text{сер}}(\text{р-ну } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \quad \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right)$$

2. Вага порожньої конічної колби ($m_{\text{колби}}$) = \quad г

Вага конічної колби з наважкою жиру ($m_{\text{колби з жиром}}$) = \quad г

3. Маса наважки жиру $m_{\text{жиру}} = m_{\text{колби з жиром}} - m_{\text{колби}} = \quad$ г

4. Об'єми робочого розчину натрій тіосульфату, витрачених на титрування надлишку йоду після реакції з жиром:

$$V_{\text{ж1}} = \quad \text{см}^3$$

$$V_{\text{ж2}} = \quad \text{см}^3$$

$$V_{\text{ж3}} = \quad \text{см}^3$$

$$V_{\text{ж сер}} = \quad \text{см}^3$$

5. Об'єми робочого розчину натрій тіосульфату, витрачених на титрування йоду у холостому досліді:

$$V_{01} = \quad \text{см}^3$$

$$V_{02} = \quad \text{см}^3$$

$$V_{03} = \quad \text{см}^3$$

$$V_{0\text{сер}} = \quad \text{см}^3$$

6. Обчислення йодного числа жиру проводять за формулою:

$$\text{ЙЧ} = \frac{C_{\text{екв}}(\text{р-ну } Na_2S_2O_3) \cdot (V_{0\text{сер}}(\text{р-ну } Na_2S_2O_3) - V_{\text{жсер}}(\text{р-ну } Na_2S_2O_3)) \cdot 12,69}{m_{\text{жиру}}} \cdot 100\% = \quad \%$$

7. Для здійснення перевірки точності результатів, об'єми робочого розчину натрій тіосульфату, витрачених на титрування йоду після реакції йодидної кислоти у відтитрованому розчині з надлишком калій йодату:

$$V_{\text{п1}} = \quad \text{см}^3$$

$$V_{\text{п2}} = \quad \text{см}^3$$

$$V_{\text{п3}} = \quad \text{см}^3$$

$$V_{\text{псер}} = \quad \text{см}^3$$

Якщо $V_{\text{псер}} = 0,5 \cdot (V_{0\text{сер}} - V_{\text{жсер}})$, значить аналіз було проведено з достатньою точністю. Відхилення в той чи інший бік від даної рівності свідчать про похибки у проведенні визначення.

Лабораторна робота (варіант 3). Комплексометричне визначення твердості води

Обладнання: бюретки, мірні колби об'ємом 100 см³, конічні колби для титрування, лійка, знезолені фільтри «синя стрічка», піпетки Мора об'ємом 100 см³, мірні циліндри або градуйовані пробірки.

Реактиви: трилон Б (0,025 М розчин), амоніачний буферний розчин (рН=9,5–10), індикатори еріохром чорний Т або кислотний хром темно-синій.

Приготування розчинів

Робочий розчин трилону Б ($c(Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O) = 0,025 \text{ моль/дм}^3$). Робочий розчин готується з фіксаналу або шляхом розчинення точної наважки кристалогідрату динатрієвої солі ЕДТА ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$). Кристалогідрат підсушують при температурі 70–80°C. Для приготування 1 дм³ 0,025 М розчину трилону Б, на годинниковому склі зважують близько 9,3 г кристалічної солі з точністю до 0,0001 г. Зважену сіль переносять у мірну колбу місткістю 1000 см³. Порожнє годинникове скло зважують знову на аналітичних терезах і за різницею мас визначають масу розчиненого трилону Б. Колбу заповнюють до половини бідистильованою водою і перемішують до розчинення наважки, а потім доводять бідистильованою водою до мітки. Концентрацію розчину обчислюють за формулою (якщо об'єм розчину 1 дм³):

$$C(Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2) = \frac{m(\text{наважки } Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O)}{372,24}; \left(\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}\right).$$

Точну концентрацію трилону Б встановлюють за розчинами первинних стандартів – кальцій хлориду або магній сульфату.

Амоніачний буферний розчин (рН ≈ 9,5 – 10). Близько 7–8 г амоній хлориду зважують на технохімічних терезах і переносять у мірну колбу

місткістю 500 см³. Додають дистильованої води (до 1/3 об'єму) і перемішують до повного розчинення солі. Потім доливають у колбу 50 см³ 25%-го розчину амоніаку і доводять об'єм розчину у колбі дистильованою водою до мітки.

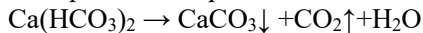
Еріохром чорний Т (сухий індикатор). 50 г сухого чистого натрій хлориду розтирають у порцеляновій ступці. Одержаний порошок ретельно перемішують з 0,25 г еріохрому чорного Т.

Кислотний хром темно-синій (0,5%-й розчин). 0,5 г хрому темно-синього розчиняють у 20 см³ амоніачного буферного розчину і доводять до об'єму 100см³ етанолом (96%).

Теоретичні відомості

Одним з основних якісних показників для води є її твердість – сумарний вміст катіонів (переважно йонів Ca²⁺ і Mg²⁺). Розрізняють тимчасову (карбонатну) і постійну (некарбонатну) твердості води. Їх сума дає загальну твердість води.

Тимчасова твердість обумовлена вмістом гідрокарбонатів, які при нагріванні переходять в нерозчинні карбонати



Постійна твердість обумовлюється вмістом інших солей Кальцію і Магнію (хлоридів, сульфатів тощо).

При випаданні в осад солі осідають на металевих поверхнях, утворюючи накип.

Кількісно твердість води прийнято оцінювати за молярною концентрацією еквівалентів катіонів Ca²⁺ і Mg²⁺, вираженою у ммоль/дм³ (10⁻³ моль/л). Причому молярна маса еквіваленту катіонів Ca²⁺ і Mg²⁺, визначається виходячи з їх заряду, а не зі стехіометрії їх реакції з комплексонами.

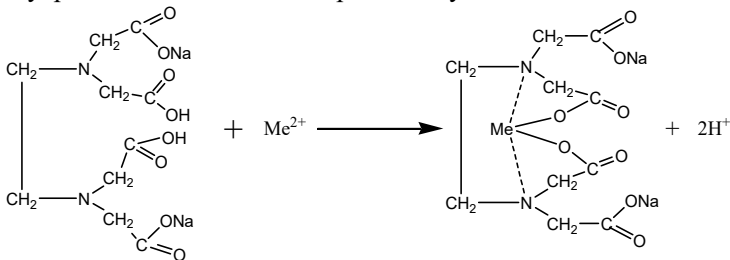
Оскільки фактор еквівалентності катіонів Ca²⁺ та Mg²⁺ приймається рівним їх заряду – f=½, а реакція між цими катіонами і йонами трилону Б відбувається у співвідношенні 1:1, то молярна концентрація трилону Б у розрахунках формально приймається удвічі меншою за його молярну концентрацію еквівалентів: c (½, трилону Б) = 2 · c(трилону Б).

Твердість питної води не повинна перевищувати 7 ммоль/дм³, лише в окремих випадках вона допускається до рівня 10 ммоль/дм³. Вода, що не використовується для побутово-господарських потреб подібних обмежень не має.

Визначення загального вмісту солей Кальцію і Магнію розчинених у воді, тобто загальної твердості води, базується на комплексонометричному методі, оскільки з катіони Кальцію та Магнію виражених окисно-відновних властивостей не мають, важкорозчинних сполук утворюють небагато і комплексоутворення для них не

характерне. Таким чином, похідні амінополікарбонівих кислот (комплексони) є одним з небагатьох реагентів, які здатні кількісно реагувати з цими катіонами, що робить їх кількісне визначення можливим.

Найчастіше в практиці визначення загальної твердості води використовується трилон Б – динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА), яка утворює з іонами металів внутрішньокмплесні солі розчинні у воді.



Мінімально можливий рівень твердості води, який можна визначити комплексометричним методом, становить 0,05 ммоль/дм³ (при об'ємі проби води не менше 100 см³). При очікуваному значенні твердості води більше 20 ммоль/дм³ титрування проводять 0,05 М розчином трилону Б, при рівні твердості менше 20 ммоль/дм³ – 0,025 М розчином трилону Б.

Визначенню твердості води можуть заважати великі кількості зважених і колоїдних частинок (більша частина їх усувається фільтруванням). При оптимальних значеннях рН (9–10) не заважають катіони Феруму (при вмісті не більше 10 мг/дм³), та інші катіони металів при їх вмісті не більше 0,1 мг/дм³, оскільки за даних умов утворюють малорозчинні гідроксиди і на результати титрування не впливають. У випадку перевищення допустимого вмісту цими катіонами їх усувають додаванням розчинів калій ціаніду, гідроксиламіну, або натрій сульфіді.

Комплексні сполуки з трилоном Б безбарвні, тому для визначення точки еквівалентності використовують індикатори – речовини, які утворюють забарвлені, але менш стійкі комплекси з катіонами Ca²⁺ та Mg²⁺ (кислотний хром темносиній, еріохром чорний Т тощо).

З індикатором катіони Кальцію та Магнію за рівня рН близько 9,5 утворюють комплексні сполуки (див. Розділ VII). При титруванні розчином Трилону Б спочатку зв'язуються вільні іони металу, а потім руйнується їх комплексні сполуки з індикатором, і в точці еквівалентності з'являється забарвлення вільного індикатора.

Для створення необхідного рівня рН середовища використовують амоніачний буферний розчин – він не тільки створює необхідну величину рН, але і утримує її постійною, бо як видно з рівняння реакції,

в ході титрування вивільняються йони H^+ , що могли б зменшити рівень рН. Але завдяки присутності буферного розчину зміни рН не відбувається.

Хід роботи

1. Пробу води для дослідження відбирають із джерела у чисту пластикову посудину, попередньо промиту кількома невеликими порціями води, яку відбирають. Вода повинна займати увесь об'єм посудини. Проба води для дослідження твердості не потребує консервації, але аналіз повинен бути здійснений протягом двох діб з моменту відбору.

2. Піпеткою Мора об'ємом 100 см^3 відбирають аликвоту води. Якщо вода була відібрана з природного джерела її попередньо фільтрують крізь фільтр «синя стрічка». Можна також скористатись мірною колбою об'ємом 100 см^3 , попередньо каліброваною на виливання.

3. Відібрану пробу води переносять у конічну колбу і додають 5 см^3 амоніачного буферного розчину, додають індикатор (до появи чіткого, але не надто інтенсивного забарвлення розчину) і повільно титрують $0,025\text{ М}$ розчином трилону Б до переходу забарвлення від винно-червоного до синього.

4. Поблизу точки еквівалентності титрування здійснюють повільно, невеликими порціями, оскільки перехід забарвлення може відбуватись через 5-10 секунд після розмішування останньої доданої порції титранту.

5. Титрування повторюють 3–5 разів, до одержання стабільних результатів.

Примітки:

а) забарвлення розчину в точці еквівалентності повинно бути синім. Якщо воно має фіолетовий чи червонуватий відтінок – точка еквівалентності ще не досягнута. Для більш точного визначення можна приготувати «розчин-свідок»: налити в конічну колбу 100 мл дистильованої води, додати амоніачний буфер, індикатор і $1-2\text{ мл}$ робочого розчину трилону Б;

б) після кожного визначення конічну колбу споліскують двічі дистильованою водою;

в) при кількох паралельних визначеннях бажано застосовувати одну і ту саму кількість індикатору.

Оформлення результатів роботи і розрахунки

1. Записуємо результати, одержані під час роботи:

Об'єм проби води $V_{\text{пр}} = \text{см}^3$

Концентрація розчину трилону Б $C_{\text{ТБ}} = \text{моль/дм}^3$

Об'єм розчину трилону Б, що було витрачено на титрування

$$V_1 = \text{см}^3$$

$$V_2 = \text{см}^3$$

$$V_3 = \text{см}^3$$

2. Обчислюємо середній об'єм витраченого титранту:

$$V_{\text{сер}}(\text{робочого розчину}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n} = \quad (\text{см}^3)$$

3. Тоді, виходячи із закону еквівалентів, і враховуючи, що ммоль/дм³ в 1000 разів менша за моль/дм³ одиниця виміру, можна вивести формулу:

$$C_{\text{екв}}(\text{катіонів твердості}) = \frac{C_{\text{ТБ}} \cdot 2 \cdot V_{\text{сер}}(\text{робочого розчину}) \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}$$

За цією формулою і обчислюють твердість води у ммоль/дм³.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ, ВИКОРИСТАНИХ ПРИ СТВОРЕННІ ПОСІБНИКА І РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЛЯ БІЛЬШ ГРУНТОВОГО ВИВЧЕННЯ ТИТРИМЕТРИЧНОГО МЕТОДУ АНАЛІЗУ

1. Алексеев В. Н. Количественный анализ : учебное пособие / В. Н. Алексеев. – 4-е изд. перераб. – М. : Химия, 1972. – 504 с.
2. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособ. для хим.-технол. спец. вузов / [О. М. Петрухин, Е. Г. Власова, А. Ф. Жуков и др.]; под ред. Петрухина О. М. – М. : Химия, 1993. – 397 с.
3. Болотов В. В. Аналітична хімія : навч. посібн. для студ. ВНЗ / В. В. Болотов, О. М. Свечнікова, С. В. Колісник та ін. ; за заг. ред. проф. В. В. Болотова. – Харків : Вид-во НФаУ «Оригінал», 2004. – 479, [1] с.
4. Васильев В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический метод анализа : учеб. для химико-технол. спец. ВУЗов / В. П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989. – 320 с.
5. Васильев В. П. Практикум по аналитической химии / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М. : Химия, 2000. – 328 с.
6. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. – М. : Химия, 1973. – 717 с.
7. Гладышев В. П. Аналитическая химия ртути : научное издание / В. П. Гладышев, С. А. Левицкая, Л. М. Филиппова ; Акад. наук СССР, Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского. – М. : Наука, 1974. – 228 с.
8. Глубоков Ю. М. Титриметрический анализ : методические указания и практикум / Глубоков Ю. М., Миронова Е. В. – М. : МИТХТ, 2001. – 92 с.
9. Жаровський Ф. Г. Аналітична хімія / Ф. Г. Жаровський, А. Т. Пилипенко, І. В. П'ятницький. – К. : Вища школа, 1982. – 544 с.
10. Зайцев О. С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции : учеб. пособие для вузов / О. С. Зайцев. – М. : Химия, 1990. – 351, [1] с.
11. Калюкова Е. Н. Титриметрические методы анализа : учебное пособие / Е. Н. Калюкова. – Ульяновск : УлГТУ, 2008. – 108 с.
12. Кольтгоф И. М. Объемный анализ : в 3 т. Т. 1. Теоретическая часть / И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер ; пер. с англ. под. ред. и с дополнениями проф. Ю. Ю. Лурье. – М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1950. – 377 с.

13. Кольтгоф И. М. Объемный анализ : в 3 т. Т. 2. Практическая часть. Методы нейтрализации, осаждения и комплексобразования / И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер ; пер. с англ. под. ред. и с дополнениями проф. Ю. Ю. Лурье. – М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1952. – 445 с.

14. Кольтгоф И. М. Объемный анализ : в 3 т. Т. 3. Практическая часть. Методы окисления-восстановления / И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер, Р. Белчер, Дж. Матсуяма ; пер. с англ. под. ред. и с дополнениями проф. Ю. Ю. Лурье. – М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1961. – 841 с.

15. Комплексонометрическое титрование : методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу количественного химического анализа / Сост. К. И. Яковлев, А. И. Стеценко. – СПб. : Издательство СПФХА, 2003. – 48 с.

16. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / Акад. наук СССР, Гос. ком. по черной и цвет. металлургии при Госплане СССР, Ин-т металлургии им. А. А. Байкова. – 2-е изд., доп. и перераб. – Москва : Наука, 1964. – 399 с.

17. Крешков А. П. Основы аналитической химии : учебник. Кн. 2: Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. – 4-е изд., перераб. – М. : Химия, 1976. – 480 с.

18. Лабораторный практикум по общей технологии пищевых производств / А. А. Виноградова, Г. М. Мелькина, Л. А. Фомичева и др.; Под ред. Л. П. Ковальской. – М.: Агропромиздат, 1991. – 335 с: ил. – (Учебники и учеб. пособия для студентов высших учебных заведений).

19. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок : учеб. пособие / М. Л. Лившиц. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1980. – 216 с.

20. Логинов Н. Я. Аналитическая химия : учебное пособие / Н. Я. Логинов, А. Г. Воскресенский, И. С. Солодкин. – Москва : Просвещение, 1979. – 480 с.

21. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 6-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1989. – 446, [1] с.

22. Москаленко О. С. Основи хімічного аналізу : посібник для факультативних занять у ІХ і Х кл. / О. С. Москаленко. – К. : Рад. школа, 1970. – 271 с.

23. Новый справочник химика и технолога : в 7-и т. : Т. 4 : Аналитическая химия : в 2-х ч., Ч. 1 / Ю. А. Барбалат, Ю. Г. Власов, В. А. Демин и др.; ред. И. П. Калинин и др. – СПб. : Мир и семья, 2002. – 952 с.

24. Новый справочник химика и технолога : в 7-и т. : Т. 4 :

Аналитическая химия : в 2-х ч., Ч. 2 / Ю. А. Барбалат, Ю. Г. Власов, В. А. Демин и др. ; ред. И. П. Калинин и др. – СПб. : Мир и семья, 2002. – 989 с.

25. Основы аналитической химии : в 2 кн. [Кн.] 1: Общие вопросы. Методы разделения / [Большова Т. А., Брыкина Г. Д., Долманова И. Ф. и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк. – 382, [1] с.

26. Основы аналитической химии : в 2 кн. [Кн.] 2: Методы химического анализа / [Долманова И. Ф., Дорохова Е. Н., Золотов Ю. А. и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2004. – 503 с.

27. Петербургский А. В. Лабораторный практикум для лаборантов агрохимических лабораторий / А. В. Петербургский, В. П. Замота. – М. : Высш. шк., 1965. – 168 с.

28. Практикум по агрохимии : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению подгот. бакалавров и магистров «Почвоведение» и специальности подгот. дипломир. специалистов «Почвоведение» / Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, Фак. почвоведения ; [В. Г. Минеев и др.] ; под ред. Минеева В. Г. – 2. изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 2001. – 687, [1] с.

29. Практикум по аналитической химии : учебное пособие / В. Д. Пономарев [и др.] ; под ред. В. Д. Пономарева, Л. И. Ивановой. – М. : Высшая школа, 1983. – 271 с.

30. Российский химико-аналитический портал: форумы [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.anchem.ru/forum/>

31. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз : навчально-методичний посібник / А. С. Сегеда. – Київ : Фітосоціоцентр, 2006. – 544 с.

32. Скуг Д. Основы аналитической химии / Д. Скуг, Д. Уэст. – М. : Мир, 1979. – Т.1. – 480 с.

33. Танганов Б. Б. Химические методы анализа : учебное пособие / Б. Б. Танганов. – Улан-Удэ : Изд-во ВСГТУ, 2005. – 550 с.

34. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю. Я. Харитонов. – Москва : Высш. школа, 2005. – 559 с.

35. Шарло Г. Методы аналитической химии : количественный анализ неорганических соединений / Шарло Г. – М.; Л. : Химия, 1965. – 975 с.

36. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Шварценбах Г., Флашка Г. – М. : Химия, 1970. – 360 с.

37. Юрист И. М. Селективное комплексонометрическое титрование / И. М. Юрист, М. М. Талмуд; [Рос. АН, Науч. совет по аналит. химии, Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского]. – М. : Наука,

1993. – 230, [2] с. – (Аналитические реагенты).

38. Юрист И. М. Трилонометрическое определение меди и марганца при совместном присутствии / И. М. Юрист, П. Г. Шахова // Заводская лаборатория. – М. : Metallurgizdat, 1959. – Т. XXV. – № 7. – С. 799-801.

39. Fluck E. Einführung in die Theorie der quantitativen Analyse / von Ekkehard Fluck, Margot Becke Goehring ; Unter Mitarb. von H.-D. Hausen u. J. Weidlein. – 7., neu bearb. Aufl. / mit e. Aufgabensammlung von H.-D. Hausen u. J. Weidlein. – Darmstadt : Steinkopff, 1990. – 286, [10] s.

40. Harvey D. Analytical Chemistry 2.0. Chapter 9: Titrimetric Methods [Electronic resource] / David Harvey. – 2008. – 132 p. – Access mode : http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Analytical%20Chemistry%202.0/Text_Files_files/Chapter9.pdf

ДОДАТОК А

ІНТЕРВАЛИ ПЕРЕХОДУ ДЕЯКИХ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ІНДИКАТОРІВ

pH	----- 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 -----										
Індикатор											
Метилоранж	червоний	3,1–4,0	жовтий								
Метилвий червоний	червоний	4,2 – 6,2	жовтий					жовтий		безбарвний	
Фенолфталеїн	оранжевий	безбарвний	8,0 – 10,2		синій						
Бромфеноловий синій	жовтий	3,0–4,6	синій								
Лакмоїд (резорциновий синій)	червоний	4,0 – 6,4	синій								
Бромкрезоловий пурпуровий	жовтий	5,2 – 6,8	пурпуровий								
Малахітовий зелений	жовтий	0,13 – 2,0	блакитно-зелений					11,5 – 13,2		безбарвний	

ДОДАТОК Б
КРИВА ТИТРУВАННЯ 0,1 МОЛЬ/ДМ³ РОЗЧИНУ СОЛІ
ФЕРУМУ (II) 0,1 МОЛЬ/ДМ³ РОЗЧИНОМ КАЛІЙ
ПЕРМАНГАНАТУ

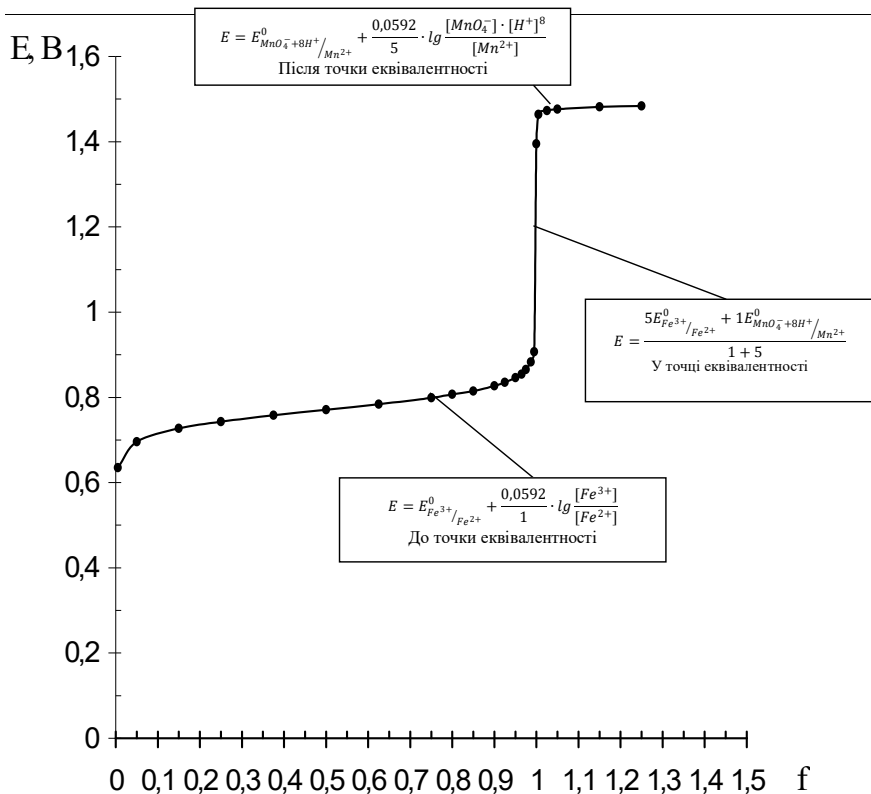


Рис. Б.1. Крива титрування 0,1 моль/дм³ розчину солі Феруму (II) 0,1 моль/дм³ розчином калій перманганату

ДОДАТОК В
КОНСТАНТИ У КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ
РОЗЧИНАМИ ЕДТА

Таблиця В.1

Істинні константи стійкості комплексних сполук різних катіонів з
ЕДТА у водних розчинах (за 20°C і йонній силі розчину 0,1)

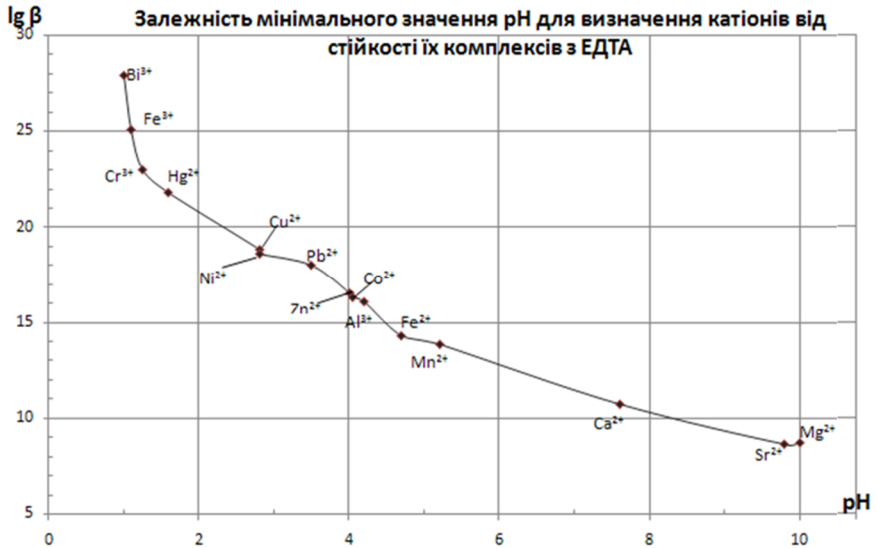
Катіон	К	Катіон	К	Катіон	К	Катіон	К
<i>Co</i> ³⁺	1·10 ³⁶	<i>Hg</i> ²⁺	6,31·10 ²¹	<i>Pb</i> ²⁺	1·10 ¹⁸	<i>Ca</i> ²⁺	5·10 ¹⁰
<i>Zr</i> ⁴⁺	3,15·10 ²⁹	<i>Au</i> ³⁺	1·10 ¹⁷	<i>Zn</i> ²⁺	3,16·10 ¹⁶	<i>Be</i> ²⁺	2·10 ⁹
<i>Bi</i> ³⁺	7,9·10 ²⁷	<i>Cu</i> ²⁺	6,3·10 ¹⁸	<i>Cd</i> ²⁺	2,52·10 ¹⁶	<i>Sr</i> ²⁺	6,3·10 ⁸
<i>Fe</i> ³⁺	1,26·10 ²⁵	<i>VO</i> ²⁺	6,3·10 ¹⁸	<i>Co</i> ²⁺	2,05·10 ¹⁶	<i>Mg</i> ²⁺	4,37·10 ⁸
<i>Ce</i> ⁴⁺	1,6·10 ²⁴	<i>Ni</i> ²⁺	3,63·10 ¹⁸	<i>Al</i> ³⁺	1,3·10 ¹⁶	<i>Ba</i> ²⁺	6,3·10 ⁷
<i>Th</i> ⁴⁺	1,6·10 ²³	<i>Sn</i> ²⁺	2·10 ¹⁸	<i>Fe</i> ²⁺	2,14·10 ¹⁴	<i>Ag</i> ⁺	2,09·10 ⁷
<i>Cr</i> ³⁺	1·10 ²³	<i>VO</i> ₂ ⁺	1,25·10 ¹⁸	<i>Mn</i> ²⁺	6,31·10 ¹³	<i>Li</i> ⁺	6,16·10 ²

Таблиця В.2

Значення мольної частки депротонованої форми ЕДТА ($\alpha(EDTA^{4-})$)
у водних розчинах за різних значень рН

рН	$\alpha(EDTA^{4-})$	рН	$\alpha(EDTA^{4-})$	рН	$\alpha(EDTA^{4-})$	рН	$\alpha(EDTA^{4-})$
1,0	1,8·10 ⁻¹⁸	4,5	3,67·10 ⁻⁸	8,0	5,39·10 ⁻³	11,5	0,946
1,5	3,5·10 ⁻¹⁶	5,0	3,54·10 ⁻⁷	8,5	1,7·10 ⁻²	12,0	0,982
2,0	3,25·10 ⁻¹⁴	5,5	3,12·10 ⁻⁶	9,0	5,2·10 ⁻²	12,5	0,994
2,5	1,28·10 ⁻¹²	6,0	2,25·10 ⁻⁵	9,5	0,148	13,0	0,998
3,0	2,51·10 ⁻¹¹	6,5	1,2·10 ⁻⁴	10,0	0,355	13,5	1
3,5	3,3·10 ⁻¹⁰	7,0	4,8·10 ⁻⁴	10,5	0,635	14,0	1
4,0	3,61·10 ⁻⁹	7,5	1,66·10 ⁻³	11,0	0,846		

ДОДАТОК Г
ЗАЛЕЖНІСТЬ МІНІМАЛЬНОГО ЗНАЧЕННЯ pH ДЛЯ
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ ВІД
СТІЙКОСТІ ЇХ КОМПЛЕКСІВ З ЕДТА



Науковий журнал

**Теорія та методика навчання
фундаментальних дисциплін у вищій школі**

**Теория и методика обучения
фундаментальным дисциплинам в высшей школе**

**Theory and methods of learning
fundamental disciplines in high school**

Том XII

Випуск 1 (13): спецвипуск «Методичний посібник у журналі»

П. П. Нечипуренко, Т. О. Шенаєва

Об'ємний метод хімічного аналізу
Видання друге, виправлене і доповнене

Підп. до друку 28.12.2018
Папір офсетний № 1
Ум. друк. арк. 6,21

Формат 60×84/16
Зам. № 1-0409
Тираж 300 прим.

Віддруковано у КП «Жовтнева районна друкарня»
Україна, 50014, м. Кривий Ріг, вул. Електрична, 5
Тел. +380564072902

E-mail: semerikov@ccjournals.eu