

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ”**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
З КУРСУ “АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ”**

**“ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ”
“МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ”**
для студентів II курсу за напрямком
6.051301 “Хімічна технологія

Дніпропетровськ УДХТУ 2013

Методичні вказівки до лабораторного практикуму з курсу “Аналітична хімія ”
Титриметричний аналіз. “Методи осадження та комплексоутворення”. для студентів II курсу за
напрямом підготовки 6.051301 “Хімічна технологія” денної форми навчання /УКЛ.:
Т.М.Авдієнко – Дніпропетровськ: ДВНЗ “УДХТУ”, 2013. –

Укладачі:

Т.М.Авдієнко, кандидат хім. наук

Відповідальний за випуск В.І.Ткач, д-р хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторного практикуму з курсу

“Аналітична хімія ”

“Титриметричний аналіз”

“Методи осадження та комплексоутворення”

для студентів II курсу за напрямком 6.051301 “Хімічна технологія

Укладачі:

АВДІЄНКО Тетяна Миколаївна

Редактор Л.М. Тонкошкур

Коректор: Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку . Формат 60x84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов.-друк.арк. .
Обл.-вид.арк. . Тираж прим. Замовлення . Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ “УДХТУ”, 49005, Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8

Видавничо – поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

Зміст

1. Методи осадження та комплексоутворення в титриметричному аналізі
 - 1.1. Загальна характеристика. Класифікація
 - 1.2. Способи фіксації точки еквівалентності
2. Лабораторні роботи за методом осадження
 - 2.1. Визначення цинку калій гексаціанофератом (II)
 - 2.2. Аргентометричне визначення хлоридів за методом Мора
3. Комплексонометричний аналіз
 - 3.1. Загальні положення комплексонометрії
 - 3.2. Умови комплексонометричного титрування
 - 3.3. Металохромні комплексонометричні індикатори
 - 3.4. Використання рН індикаторів та окисно-відновних індикаторів в комплексонометричному титруванні
 - 3.5. Методи комплексонометричного титрування
4. Лабораторні роботи за комплексонометричним методом
 - 4.1. Стандартизація розчинів трилону Б
 - 4.2. Визначення масової частки NiSO_4 в технічному продукті
 - 4.3. Трилонометричне визначення цинку (II)
 - 4.4. Трилонометричне визначення міді (II)
 - 4.5. Аналіз технічного магній (II) оксиду
 - 4.6. Трилонометричне визначення кальцію (II)
 - 4.7. Трилонометричне визначення жорсткості води
 - 4.7.1. Визначення загальної жорсткості води
 - 4.7.2. Визначення кальцієвої та магнієвої жорсткості води

Список літератури

1.МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В ТИТРИМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ

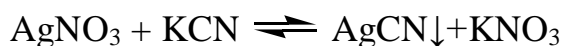
1.1 Загальна характеристика. Класифікація.

Метод осадження ґрунтується на використанні при титруванні реакцій, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Реакції осадження в об'ємному аналізі використовують порівняно рідко і лише ті, які відповідають цілому ряду вимог. Утворення осаду ускладнює спостереження за забарвленням індикатора. При утворення осадів часто спостерігаються явища адсорбції, які заважають точно встановити точку еквівалентності. Найчастіше методи осадження використовують для визначення аніонів галогенів. Робочими розчинами найчастіше є титровані розчини аргентум нітрату (аргентометрія) або ртуті (меркурометрія, меркуриметрія). Цей метод застосовують при аналізі природних і технічних вод для визначення різних аніонів. Можливо також визначення катіонів таких як Zn^{2+} , Cu^{2+} , In^{3+} титруванням розчином калій гексаціаноферату(II); Ag^+ - калій тіоціанату ; Ag^+ - натрій фториду та інші.

В основі методу лежать реакції осадження та комплексоутворення, які порівняно рідко застосовують в об'ємному аналізі для прямого визначення, за винятком комплексонометрії. Основні труднощі тут пов'язані зі ступінчастим характером утворення комплексних сполук, причому окремі комплекси часто мало відрізняються один від одного за властивостями. Певною мірою труднощі зумовлені тим, що реакції утворення комплексів недостатньо вивчені. Незважаючи на це, використовуються методи об'ємного аналізу, що ґрунтуються на реакціях комплексоутворення. Наприклад, хлориди можна визначати титруванням розчином гідраргірум (II) нітрату (меркурометрія). При визначенні хлоридів такий метод дає змогу замінити солі аргентума, що мають високу вартість, гідраргірум (II) нітратом. Дуже широко застосовують титрування багатьох катіонів етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА), або її натрієвою сіллю (трилон Б), яка утворює стійкі комплекси з кальцієм, залізом, свинцем та ін. Крім того, практичне значення має визначення деяких металів (міді, нікелю та ін.)

робочим розчином калій ціаніду. Дещо специфічними є методи, що ґрунтуються на утворенні або розкладанні простих і комплексних фторидів.

Треба відзначити, що методи осадження тісно пов'язані з методами комплексоутворення, тому що багато реакцій осадження супроводжуються осадженням малорозчинних сполук. Наприклад, при титруванні розчину аргентум нітрату розчином калій ціаніду утворюється осад:



В той же час при титруванні розчину калій ціаніду аргентум нітратом утворюється розчинний комплекс - $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$:



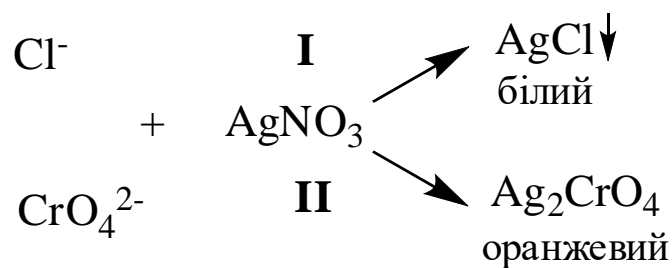
Залежно від природи розчину, яким титрують, розрізняють аргентометрію, меркуриметрію та меркурометрію, тіоціанатометрію, гексоціанометрію, фторометрію, комплексометрію та ін. Класифікація методів та їх використання наведені у таблиці 1.

1.2 Способи фіксації точки еквівалентності

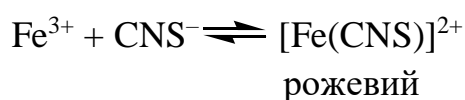
У методах осадження і комплексоутворення не існує універсальних індикаторів. Залежно від методу та умов проведення визначень в якості індикатора застосовують різні сполуки. В цілому основні способи визначення точки еквівалентності у даному методі можна розділити на такі групи:

1. **Безіндикаторні** (по просвітлюванню розчинів або по рівному помутнінню), які використовуються у випадку утворення деяких осадів.

2. **Використання речовин, які утворюють з титрантом забарвлені сполуки, менш міцні, ніж основний продукт.** Наприклад, для визначення хлоридів аргентометричним методом до розчину, що аналізується, додають розведений розчин калій хромату. При титруванні суміші калій хлориду та калій хромату першою утворюється менш розчинна сполука аргентум хлориду. Після зв'язування хлорид-іонів ($C_{\text{Cl}^-} = 10^{-5}$ моль/л) титрант реагує з хроматом. Поява осаду помаранчевого відтінку внаслідок утворення Ag_2CrO_4 відповідає моменту еквівалентності (метод Мора).



У меркурометрії індикатор, діфенілкарбазон, реагує з надлишком титранту, при цьому утворюється яскраво-синя комплексна сполука. При визначенні йодидів спочатку утворюється більш міцний продукт Hg_2J_2 - яскраво-жовта сполука, потім $\text{Hg}(\text{ДФК})_2$. Таким чином, у точці еквівалентності спостерігається різкий перехід від жовтого кольору до яскраво-зеленого (суміш жовтого та синього продуктів). І, нарешті, при визначенні срібла тіоціанометричним методом, додають ферум (III) нітрат



Перша надлишкова порція титранту (коли весь аргентум практично зв'язаний) забарвить розчин у рожевий колір внаслідок утворення забарвленої комплексної сполуки $[\text{FeCNS}]^{2+}$ (метод Фольгарда).

Метод Фольгарда має кілька варіантів. При визначенні хлоридів можна додати точно вимірний об'єм стандартного розчину аргентума. А залишок аргентум нітрату відтитрувати KCNS у присутності солі ферум (III).

Крім того, можна спочатку взяти ферум тіоціанат $[\text{FeCNS}]^{2+}$ та калій галогенід і титрувати цю суміш стандартним розчином AgNO_3 . Після зв'язування галогенід-іона, аргентум реагує з тіоціанат-іоном, при цьому руйнується відносно нестійкий комплекс ферум (III). У цьому випадку точку еквівалентності визначають по зникненню рожевого забарвлення розчину, що аналізується.

Класифікація методів осадження та комплексоутворення

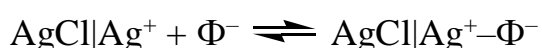
№ п/п	Назва методу	Розчин, яким титрують	Елементи, які визначають	Індикатори, які використовують найчастіше
1.	Аргентометрія	AgNO ₃	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻ , PO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ , S ²⁻	K ₂ CrO ₄ [*] , рН 6-10 адсорбційні індикатори
2.	Меркурометрія	Hg ₂ (NO ₃) ₂	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻	FeCNS ²⁺ дифенілкарбазон (ДФК)
3.	Меркуриметрія	Hg(NO ₃) ₂	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , CN ⁻ , органічні сполуки, які містять сірку	Нітропрурид Na; ДФК
4.	Тіоціанометрія	NH ₄ SCN	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ - пряме титрування; Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ – зворотне титрування	Fe(NO ₃) ₃
5.	Гексаціанометрія	K ₄ Fe(CN) ₆	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , In ³⁺	Дифеніламін
6.	Флуорометрія	NaF	Ca ²⁺ , Al ³⁺	Метилловий оранжевий
7.	Комплексонометрія	ЕДТА; Трилон Б	Практично всі Me ⁿ⁺ , окрім лужних. Особливо важливо для кольорових металів (Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Al ³⁺ та ін.) та рідкісноземельних.	Металохромні індикатори; рН-індикатори
8.	Ториметрія	Th(NO ₃) ₄	F ⁻	Алізариновий лак
9.		Pb(NO ₃) ₂	SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , W O ₄ ²⁻	Адсорбційні індикатори
10		BaCl ₂	SO ₄ ²⁻	

*K₂CrO₄ як індикатор, не використовують при визначенні J⁻ та SCN⁻, тому що на результати впливають явища адсорбції.

3. **Адсорбційні індикатори:** флуоресцеїн (НФ), еозин (НЕ) та ін. Метод базується на явищі адсорбції індикатора на дисперсних частках після точки еквівалентності. В ізоелектричній точці (точці еквівалентності) поверхня осаду нейтральна $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl}\downarrow$, при цьому осад коагулює. При появі надлишку титранта AgNO_3 внаслідок адсорбції одноіменного іона поверхня осаду заряджається:



Позитивно заряджена поверхня продукту реакції притягує аніон органічного барвника Φ^- :

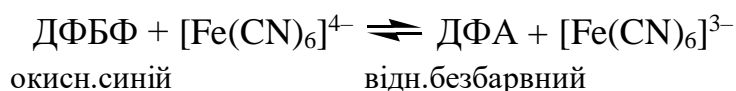


У результаті поверхня білого осаду $\text{AgCl}\downarrow$ набуває рожевого кольору.

4. **Окисно-відновні індикатори:** зокрема, дифеніламін при титруванні солей цинку калій гексаціанофератом (II). Для утворення окисно-відновної пари, у розчин додають декілька краплин калій гексаціаноферату (III):

$$E = E^0 + 0,0581g \frac{K_3 \text{Fe}(\text{CN})_6}{K_4 \text{Fe}(\text{CN})_6}$$

У точці еквівалентності, і особливо при появі першої порції надлишку титранту, різко змінюється співвідношення концентрацій $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (концентрація $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ збільшується), змінюється також реальний потенціал цієї пари. В результаті цього дифеніламін із окисненої форми синього кольору переходить у відновлену (безбарвну). Схематично це можна представити:



5. **Кислотно-лужні рН індикатори.** Наприклад, при визначенні алюмінію флуорометричним методом використовують метилоранж. Алюміній хлорид в результаті гідролізу має кисле середовище ($\text{pH} < 3$):



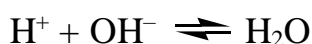
З утворенням малодисоційованого продукту алюміній фториду

$\text{Al}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_3\downarrow$ збільшується рН середовища до 4,5. У результаті чого, метилоранж вступає в таутомірне перегрупування, змінюючи забарвлення розчину з оранжевого на жовте.

рН-індикатори використовують іноді і в комплексометрії:



Продуктом реакції є кислота, яка відтитровується лугом:



6. Металохромні індикатори, які використовують у комплексометрії. Це органічні барвники, що утворюють з іоном, що визначається, забарвлені, відносно нестійкі комплексні сполуки. Ці сполуки біля точки еквівалентності руйнуються внаслідок витіснення індикатора трилоном Б. Причому колір вільного індикатора відрізняється від його кольору в комплексній сполуці.

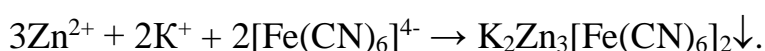
Контрольні запитання

1. Метод осадження. Вимоги до реакцій.
2. Метод комплексоутворення. Особливості методу.
3. Визначення хлоридів і бромідів розчином аргентум нітрату безіндикаторним методом титрування.
4. На чому засноване використання калій хромату як індикатора під час титрування хлоридів за методом Мора? Як розрахувати концентрацію K_2CrO_4 ?
5. Визначення хлоридів у кислому середовищі (методом Фольгарда). Індикатори.
6. Титрування з адсорбційними індикаторами.
7. Меркуро- і меркуриметрія. Індикатори.
8. Криві титрування у методі осадження. Фактори, які впливають на характер кривої титрування.
9. Криві титрування у методі комплексоутворення. Фактори, які впливають на їх характер.

2. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ЗА МЕТОДОМ ОСАДЖЕННЯ

2.1 Визначення цинку калій гексаціанофератом (II)

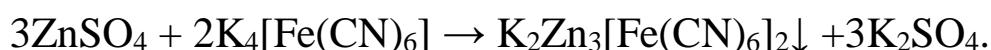
Принцип методу. Метод ґрунтується на осадженні іонів цинку титрованим розчином калій гексаціаноферата (II) – $K_4[Fe(CN)_6]$ з утворенням білого осаду подвійної солі - калій і цинк гексаціаноферату (II):



Розчин повинен мати кисле середовище, щоб запобігти утворенню нормального цинк гексаціаноферату (II) $Zn_2[Fe(CN)_6]$, що є більш розчинною сполукою. Кислотність підтримується розчином сульфатної кислоти в присутності амоній сульфату, який є електролітом-коагулянт. Коагулюючим фактором є також нагрівання розчину.

Як індикатор застосовують дифеніламін, який відноситься до класу окисно-відновних індикаторів. При титруванні з окисно-відновними індикаторами необхідно створювати у суміші окисно-відновну систему, реальний потенціал якої різко змінюється у точці еквівалентності. Це забезпечує зміну забарвлення індикатора у точці еквівалентності при появі надлишку титранту.

Визначення цинку ґрунтується на реакції утворення малорозчинної сполуки:



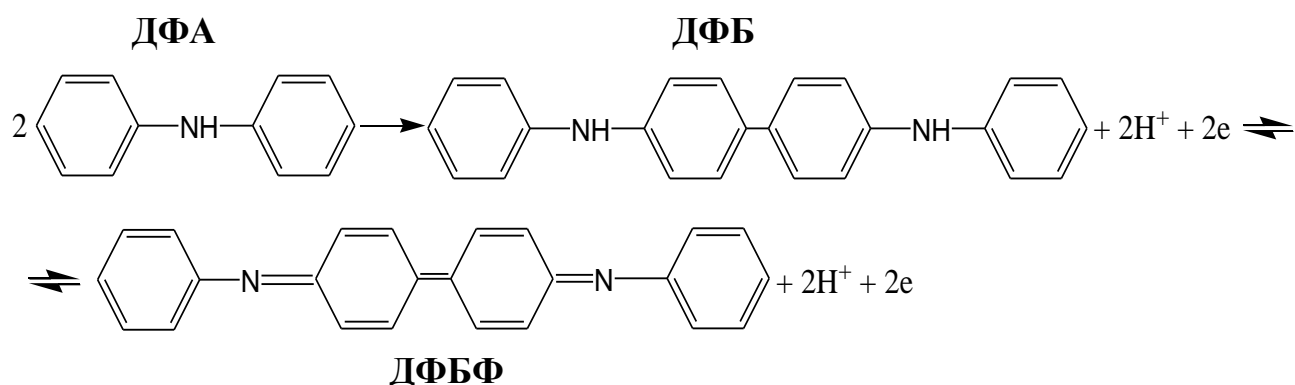
Перед титруванням до розчину солі Zn^{2+} додають декілька краплин калій гексаціаноферату (III) $K_3[Fe(CN)_6]$. Під час титрування розчином калій гексаціаноферату (II) виникає окисно-відновна система, яка характеризується реальним потенціалом:

$$E_{\frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}} = 0,35 + 0,0581g \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

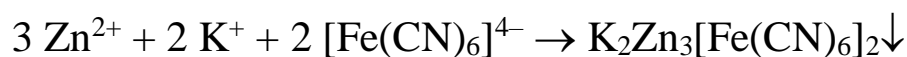
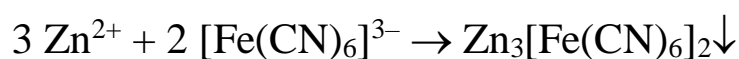
Калій гексаціаноферат (II) окиснює дифеніламін в кислому розчині.

Індикатор	Відновна форма	Окисна форма	$\Delta E, V$
Дифеніламін	безбарвна	фіолетово-синій колір	0,73-0,79

Окисна форма дифеніламіну інтенсивно забарвлена у фіолетово-синій колір, відновна – безбарвна. Потенціал, при якому спостерігається найбільш різка зміна забарвлення дифеніламіну, $E_{Ind} = +0,76V$. Дифеніламін спочатку незворотно окиснюється до дифенілбензидину безбарвного, а потім зворотно до дифенілбензидину фіолетового:



На початку титрування, при надлишку солі цинку, обидва аніони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ та $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ містяться в осаді:



Сполука $\text{K}_2\text{Zn}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ менш розчинна, ніж відповідна сполука аніону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, тому співвідношення концентрацій іонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ у розчині над осадом збільшується. Це приводить до зростання окисно-відновного потенціалу згідно з рівнянням Нернста ($E > 0,79V$) і дифеніламін забарвлюється. Окисно-відновний потенціал системи ще більше зростає під час титрування, тому що іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ витісняють у розчин іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ з більш розчинної солі цинку:



Отже, в процесі титрування забарвлення дифеніламіну підсилюється. Але відразу ж після точки еквівалентності у розчині утворюється деякий надлишок реактиву - іонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, відповідно до рівняння Нернста величина окисно-відновного потенціалу різко знижується ($E < 0,73\text{В}$) і дифеніламін знебарвлюється. Таким чином, по зникненню забарвлення індикатора судять про кінець титрування.

Слід мати на увазі, що при титруванні цинку калій гексаціанофератом (II) можна спостерігати за "помилковою" точкою еквівалентності, причиною якої стають адсорбційні явища. Іони цинку адсорбуються на поверхні осаду до появи точки кінця титрування. При цьому індикатор передчасно переходить у відновну форму. Після переходу через ізоелектричну точку осад коагулює, при цьому звільнюються іони цинку, які реагують з іонами фероціаніду калію. Ці іони деякий час залишаються у надлишку. Ізоелектрична точка не збігається з точкою еквівалентності, що призводить до занижених результатів. Для того, щоб не з'являлася "помилкова" точка еквівалентності рекомендовано інтенсивне перемішування суміші, нагрівання розчину до $60\text{ }^\circ\text{C}$, додавання сульфатної кислоти та амоній сульфату. Титрувати треба повільно.

Необхідний посуд та реактиви

1. Бюретка, 500мл;
2. Воронка;
3. Конічна колба, 300 мл;
4. Циліндр, 10 мл;
5. Розчини солей цинку невідомої концентрації;
6. Титрований розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - 0,1-0,05н;
7. Розчин $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,1%;
8. H_2SO_4 , 1:4;
9. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - суха сіль.

Хід аналізу. До розчину солі цинку визначеного об'єму додають 10 мл H_2SO_4 (1:4), 2г амоній сульфату, які зважують на технічних терезах, 4-5 крапель розчину калій гексаціаноферату (III). Суміш нагрівають до $60\text{ }^\circ\text{C}$, додають 2 краплі дифеніламіну і титрують при енергійному перемішуванні розчином калій гексаціаноферату (II) відомої концентрації до зникнення синього кольору.

Обчислюють вміст цинку за формулою:

$$m_{Zn} = \frac{C\left(\frac{1}{3}K_4[Fe(CN)_6]\right) \cdot V(K_4[Fe(CN)_6]) \cdot M\left(\frac{1}{2}Zn\right)}{1000}, \quad \text{г}$$

де $C\left(\frac{1}{3}K_4[Fe(CN)_6]\right)$ – нормальна концентрація, моль/л;

$V(K_4[Fe(CN)_6])$ – об'єм у точці еквівалентності, мл;

$M\left(\frac{1}{2}Zn\right)$ – молярна маса еквівалента цинку, г/моль.

Контрольні запитання

1. Принцип методу визначення цинку калій гексаціанофератом (II).
2. Які зовнішні індикатори можуть бути застосовані для фіксації точки еквівалентності?
3. На чому ґрунтується використання дифеніламіну як індикатора?
4. Чому біля точки еквівалентності розчин набуває найінтенсивнішого кольору?
5. У зв'язку з чим може з'явитися "помилкова" точка кінця титрування? Засоби її усунення.
6. Приготування робочого розчину калій гексаціаноферату (II).
7. Обчислення грамового вмісту цинку за результатами титрування.

2.2 Аргентометричне визначення хлоридів за методом Мора

Принцип методу. Визначення здійснюється прямим титруванням речовини, яку аналізують або її розчину титрованим розчином аргентум нітрату $AgNO_3$. При цьому утворюється білий осад $AgCl$, добуток розчинності якого дорівнює $1,0 \cdot 10^{-10}$.

Титрування слід проводити у нейтральному або слабколужному середовищі (рН 7-10), застосовуючи як індикатор розчин калій хромату.

Застосування K_2CrO_4 в якості індикатора засноване на здатності CrO_4^{2-} давати з іонами Ag^+ осад цегельно-червоного кольору Ag_2CrO_4 . Оскільки $DP(Ag_2CrO_4)=1,1 \cdot 10^{-12}$, а $DP(AgCl)=1,0 \cdot 10^{-10}$, то при титруванні розчину, що містить, наприклад 0,1 моль/л хлорид-іонів, $DP(AgCl)$ досягається при концентрації $[Ag^+]=\frac{DP(AgCl)}{[Cl^-]}=\frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}=1,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л, а $DP(Ag_2CrO_4)$, якщо концентрація $[CrO_4^{2-}]=1,0 \cdot 10^{-2}$ (в 20 разів менша) досягається при :

$$[Ag^+]=\sqrt{\frac{DP(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}}=\sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}}=1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким чином, $DP(AgCl)$ досягається раніше і першим осаджується $AgCl$. Осадження Ag_2CrO_4 починається після повного осадження $AgCl$ і осад набуває помаранчевого кольору.

Метод застосовується для визначення хлоридів з концентрацією до 400мг/л.

Якщо розчин, що аналізують, прозорий, але має забарвлення, його знебарвлюють активованим вугіллям (0,5г на 100мл проби). Після знебарвлення проби її фільтрують через паперовий фільтр "синя стрічка" і промивають бідистилятом.

При наявності каламуті і забарвлення пробу освітлюють за допомогою суспензії алюміній гідроксиду або знебарвлюють активованим вугіллям. До $V \sim 100$ мл проби додають 3мл суспензії $Al(OH)_3$ і суміш збовтують до знебарвлення, потім фільтрують через фільтр середньої щільності ("біла стрічка") і осад промивають водою. Хлориди визначають у всьому об'ємі фільтрату.

Аргентометричним методом разом з хлоридами визначають броміди, йодиди і ціаніди. Ціаніди можна спочатку зруйнувати пероксидом водню у лужному середовищі.

Визначенню заважають сульфіти, сульфіди і тіосульфати. Сульфіти видаляють додаванням до нейтральної проби пероксиду водню. Сульфіди і

тіосульфати розкладають перексидом водню у лужному середовищі.

Якщо концентрація фосфатів перевищує 25мг/л, їх осаджують іонами аргентума у вигляді аргентум фосфату.

Залізо в концентраціях більше 10мг/л заважає точному визначенню точки еквівалентності.

Необхідний посуд та реактиви

- | | |
|---|---|
| 1. Бідистилят (без хлорид-іонів); | 6. Калій хромат K_2CrO_4 , 0,5%; |
| 2. Сульфатна кислота H_2SO_4 , 0,5моль/л; | 7. Аргентум нітрат $AgNO_3$, 0,1; 0,05н; |
| 3. Натрій гідроксид $NaOH$, 1 моль/л; | 8. Бюретка, 25,0мл; |
| 4. Індикатор фенолфталеїн, 0,5%; | 9. Колба для титрування, 300 мл; |
| 5. Розчин хлоридів невідомої концентрації; | 10. Воронка; |
| | 11. Піпетка, 1; 5 мл. |

Хід аналізу. До розчину, що містить хлориди, додають води до об'єму 50-60 мл. Якщо проба кисла або лужна, її нейтралізують натрій гідроксидом чи сульфатною кислотою, використовуючи індикатор фенолфталеїн. Потім до розчину додають 1мл 0,5% розчину K_2CrO_4 і титрують суміш 0,1 М (0,05 М) розчином $AgNO_3$ до появи осаду Ag_2CrO_4 цегельно-червоного кольору. Титрування повторюють 3 рази. Концентрація хлоридів в мМоль/л та мг/л розраховують за формулами:

$$C_{Cl^-} (\text{мМоль/л}) = \frac{C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot 10^3}{V_{пр}}$$
$$m_{Cl^-} (\text{мг/л}) = \frac{C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot M\left(\frac{1}{2}Cl_2\right) \cdot 10^3}{V_{пр}},$$

в яких $C(AgNO_3)$ та $V(AgNO_3)$ – відповідно концентрація робочого розчину та його об'єм, витрачений на титрування, $V_{пр}$ – об'єм проби розчину, що аналізують, $M\left(\frac{1}{2}Cl_2\right)$ – молярна маса еквівалента Cl_2 .

Контрольні запитання

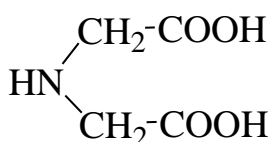
1. Як приготувати титрований розчин AgNO_3 ?
2. Як визначити хлориди за методом Мора?
3. Чому K_2CrO_4 використовують як індикатор при титруванні хлоридів за методом Мора?
4. Користуючись значенням добутку розчинності AgCl та Ag_2CrO_4 , обчисліть якою буде концентрація іонів Cl^- в момент початку утворення осаду Ag_2CrO_4 ? (Початкова концентрація $[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}$; $[\text{CrO}_4^{2-}]=0,01\text{M}$).

3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

3.1 Загальні положення комплексонометрії

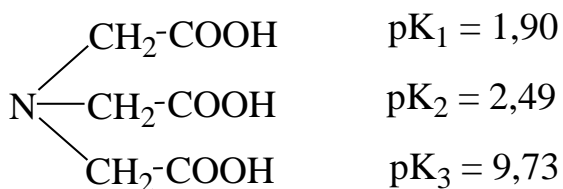
У хімічному аналізі та в різних галузях промисловості широко застосовують групу органічних реактивів, яку часто об'єднують спільною назвою "комплексонометричні реактиви".

Комплексонометричні реактиви – це похідні імінодіоцтової кислоти:

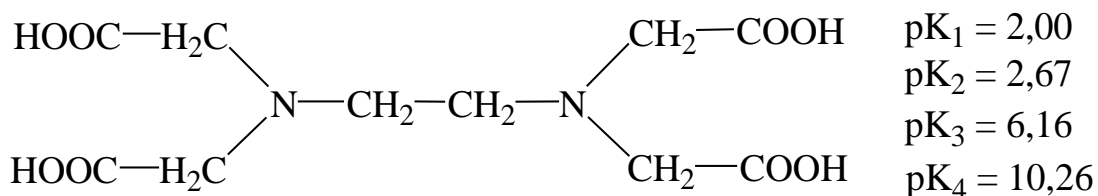


Приклади комплексонів:

1. Нітрилооцтова кислота (H_3Y) – комплексон I:



2. Етилендіамінтетраоцтова кислота (H_4Y , ЕДТО) – комплексон II:



Вільна кислота малорозчинна у воді. Дисоціація у розчині визначається значенням рН. Так при рН 4 – 5 існує іон H_2Y^{2-} , а при рН 7 – 9 HY^{3-} .

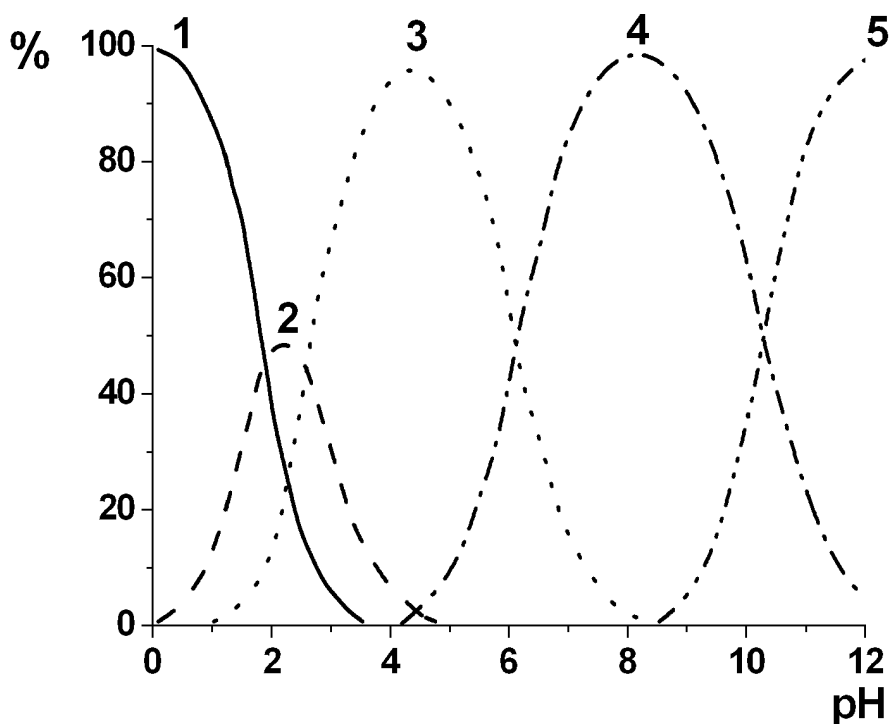
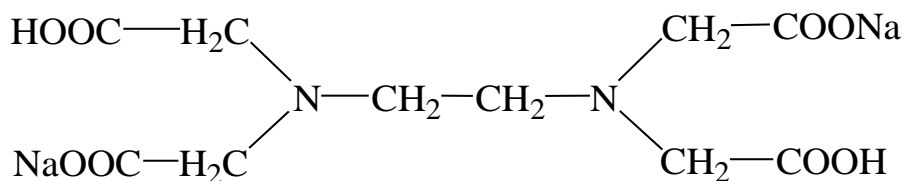


Рис.1 Іонні рівноваги у розчині етилендіамінтетраоцтової кислоти:

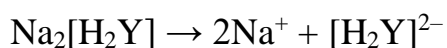
1 – H_4Y ; 2 – H_3Y^- ; 3 – H_2Y^{2-} ; 4 – HY^{3-} ; 5 – Y^{4-} .

3. Двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (Na_2H_2Y), комплексон III, трилон Б, $Na_2[H_2Y]$:



Трилон Б добре розчинний у воді. У літературі прийнято скорочене зображення трилону Б: $Na_2[H_2Y]$. У водному розчині трилон Б дисоціює за рівняннями:

Як сильний електроліт:



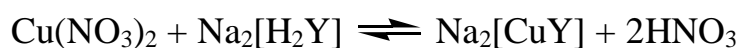
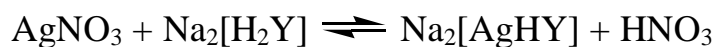
Як слабкий електроліт:



Більшість металів (лужноземельні, рідкоземельні, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} та ін.) здатні заміщувати атоми водню карбоксильних груп ЕДТО, одночасно зв'язуючись координаційно з азотом аміногрупи. Утворюються дуже стійкі комплексні сполуки з кількома п'ятичленими кільцями. Розчини трилонатів металів в основному безбарвні, за виключенням комплексів Co^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} .

Важливо те, що з найрізноманітнішими металами (незалежно від ступеню їх окиснення) в різних умовах утворюються завжди комплекси певного складу, а саме такі, де відношення металу до ліганду дорівнює 1:1. Це дуже відрізняє ЕДТО від більшості інших комплексоутворювачів для металів.

Реакції взаємодії при рН 4÷5 можна представити:



У зв'язку з цим, якщо вважати, що еквівалентна маса трилону Б дорівнює $M(1/2)$ (концентрацію встановлюють за Mg^{2+}), то для Me^{2+} еквівалентна маса

дорівнює $\frac{M_{\text{Me}^{2+}}}{2}$, а для Me^{3+} потрібно перераховувати нормальність трилону

$$C'_{[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}} = \frac{C_{[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}} \cdot 3}{2} = C_{[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}} \cdot 1,5 \text{ (моль-екв/л)} \text{ і тоді моль-еквівалент } \text{Me}^{3+}$$

буде дорівнювати $\frac{M(\text{Me}^{3+})}{3}$, тобто 1 моль Me^{3+} реагує з 1 моль трилону.

Взаємодія трилону Б з катіонами металів супроводжується утворенням внутрішньоконкомплексних сполук. Будову комплексу двовалентного металу можна схематично подати формулою (рис.2):

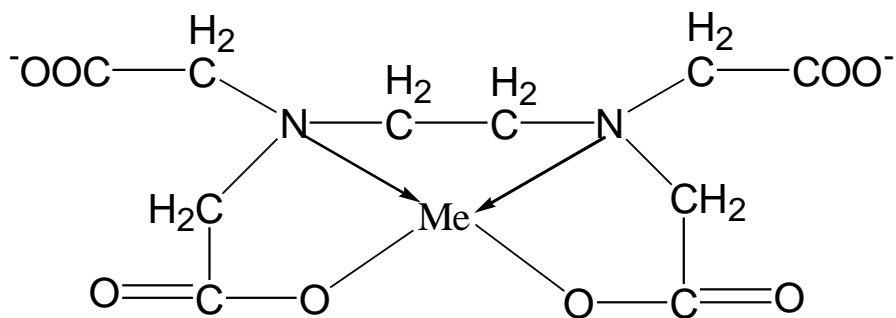


Рис.2. Структура комплексу металу з трилоном Б

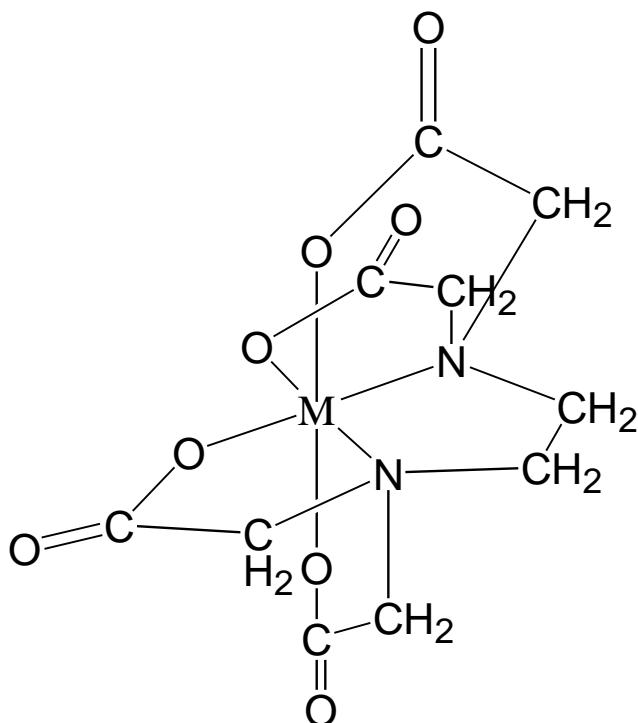


Рис.3. Деформована структура комплексу металу з трилоном Б

У розчинах під дією дипольних молекул води та міжатомних зв'язків молекула деформується, і структура комплексу з трилоном Б може бути подана наступним чином (рис.3). Трьохвалентні та чотирьохвалентні метали утворюють зв'язки з усіма атомами кисню карбоксильних груп, таким чином при формуванні комплексу усі шість донорних груп молекули трилону Б приймають участь в утворенні зв'язків.

Стійкість комплексів металів з трилоном Б можна подати у вигляді константи стійкості:

$$\beta = \frac{[MeY^{n-4}]}{[Me^{n+}] \cdot [Y^{4-}]}, \text{ де } Y^{4-} - \text{аніон } Na_2[H_2Y], \beta = \frac{1}{K_{дис}}.$$

3.2 Умови комплексометричного титрування

Етилендіамінтетраоцтова кислота – чотириосновна кислота. Ступінчасті константи її дисоціації відповідають значенням pK : 2,0; 2,7; 6,2; 10,3. Добуток констант характеризується $pK_{\text{загальн.}} = 21,2$. У комплексі катіон металу заміщує іони гідрогену двох або більше карбоксильних груп реактиву. Тому, очевидно, концентрація іонів гідрогенів має дуже велике значення для титрування розчином етилендіамінтетраоцтової кислоти або трилоном Б. Зв'язок умовної константи утворення комплексів із pH розчину показаний на рис.4.

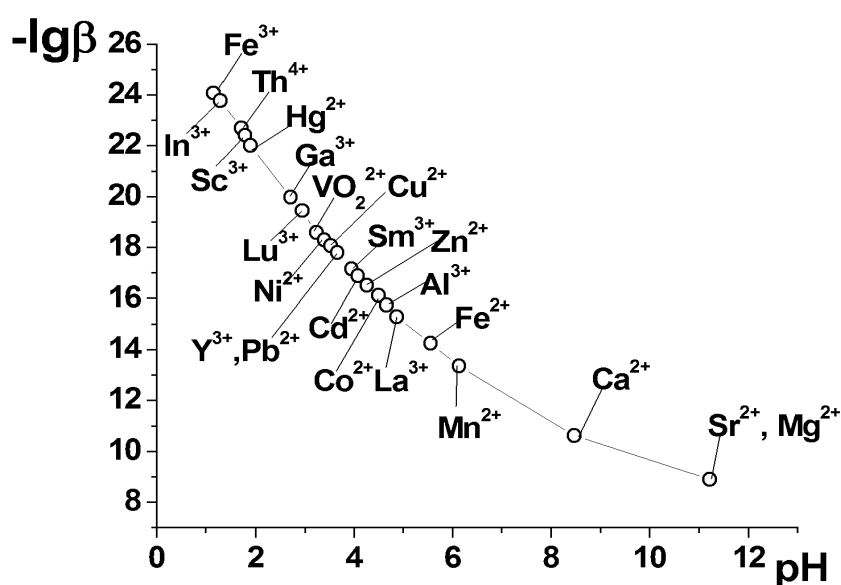


Рис.4. Мінімальне значення pH титрування різних катіонів металів

Багатозарядні іони утворюють дуже стійкі комплекси з трилоном, тому їх можна титрувати у дуже кислому середовищі (Fe^{3+}, Th^{4+}). Іони нікелю, цинку та інші двозарядні іони утворюють менш стійкі комплекси і можуть титруватися у слабкокислому середовищі. Ще менш стійкі комплекси утворюють кальцій і магній, які титруються у лужному середовищі. Звичайно, для цього застосовують буферну суміш амоній гідроокису з амоній хлоридом.

Процес комплексоутворення супроводжується збільшенням концентрації водневих іонів. Але не потрібно перевищувати pH , бо перед титруванням може випасти осад гідроокису металу. Для утворення та збереження певного значення pH рекомендується використовувати буферні суміші. Щоб не було

гідролізу, у розчин додають додатковий комплексоутворювач, який зв'язує метал у розчинний комплекс (що легко руйнується при титруванні трилоном Б). Додатковими комплексоутворювачами можуть бути солі лимонної, винної, ціанідної, фторидної кислот, водний розчин аміаку та ін.

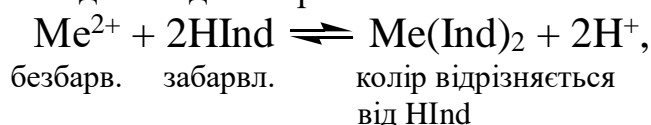
Визначення точки еквівалентності у комплексонометричному титруванні проводиться різними способами.

3.3 Металохромні комплексонометричні індикатори

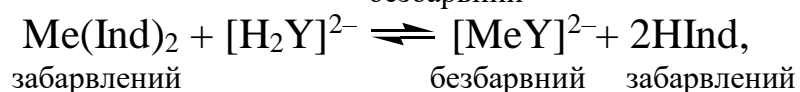
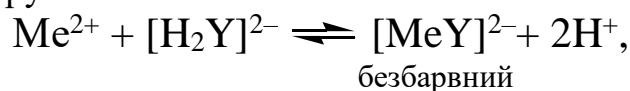
Метало-індикатори – це органічні барвники, які утворюють з катіонами металів забарвлені сполуки, що відрізняються забарвленням від вільного барвника і менш стійкі, ніж відповідні сполуки металу з комплексоном. Якщо до розчину катіону металу (Me^{2+}) додати індикатор, то частка Me^{2+} залишиться незв'язаною.

Схематично (якщо Me^{2+} та його комплексонат незабарвлений):

а) взаємодія з індикатором



б) титрування



3.4 Використання рН індикаторів та окисно-відновних індикаторів у комплексонометричному титруванні

Інколи застосовують звичайні кислотно-основні індикатори, так як реакція комплексоутворення супроводжується виділенням H^+ -іонів у кількості, еквівалентній кількості катіону, який визначаємо:



Кислоту, що утворилася, титрують стандартним розчином NaOH.

Використовують також окисно-відновні індикатори, якщо у розчині титрується одна із форм окисно-відновної пари, наприклад, Fe^{3+} , і при цьому,

відповідно, змінюється окисно-відновний потенціал (у розчин треба ввести і Fe^{2+} , яке не реагує з трилоном Б у кислому середовищі).

Спостерігаємо при цьому перехід забарвлення: спочатку проміжне, означене присутністю невідтитрованого до кінця забарвленого комплексу металу $\text{Me}(\text{Ind})_2$, а потім кінцеве чітке забарвлення чистого індикатора, яке з'являється від однієї краплі трилону.

Приклади та властивості метало-індикаторів наведено у таблиці 2.

Таблиця 2.

Властивості метал-індикаторів та умови їх застосування

№ п/п	Індикатор	Забарвлення індикатора	Забарвлення комплексу індикатора з металом	Іони, які визначають
1.	Еріохром чорний Т, азобарвник	pH 7-11 синій колір	pH 7-11 червоний	pH 7-11 Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , In^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Ni^{2+}
2.	Мурексид, азобарвник	pH ≤ 9 - червоно-фіолетовий; pH ≥ 11 - синьо-фіолетовий; pH 9-10-голубий	pH 8-12 для Ni^{2+} , Cu^{2+} - жовтий, для Ca^{2+} - червоний	pH 8, Cu^{2+} pH 10-12, Ni^{2+} pH 12-13, Ca^{2+}
3.	Ксиленоловий оранжевий, барвник, трифенілметанового ряду	pH 1-6 жовтий	pH < 7 - червоний	pH 1-1,5, Fe^{3+} pH 3-3,5, Bi^{3+} pH 2-4, Al^{3+} pH 5-6, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}

3.5 Методи комплексонометричного титрування

1)Метод прямого титрування. У розчин, який вміщує катіон металу, що визначають, після досягнення певного pH (інколи треба додати додатковий

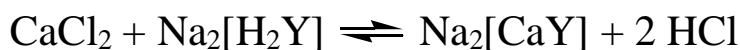
комплексант) додають індикатор. У процесі титрування концентрація іону, який визначається, змінюється поступово, поблизу точки еквівалентності - різко падає. Цей момент відмічається появою забарвлення індикатора, який витісняється трилоном з комплексу металу з індикатором. Так визначаються іони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ti^{3+} , Zn^{2+} , Tn^{4+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

2)Метод зворотного титрування (метод залишків). До розчину, який аналізуємо, додають відмірений надлишок титрованого розчину трилону Б (при необхідності нагрівають до кипіння для завершення реакції комплексоутворення) і потім на холоді відтитровують залишок трилону Б титрованим розчином сульфату магнію або цинку при відповідному рН. Застосовують метал-індикатори на іони магнію та цинку.

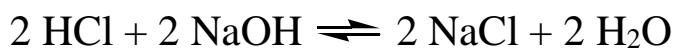
Метод використовують у тих випадках, коли немає відповідного індикатора на катіон металу, що визначається, якщо цей метал зв'язаний у малорозчинну сполуку і реакція комплексоутворення протікає повільно. Так можна визначити катіони у нерозчинних у воді залишках: Ca^{2+} у CaC_2O_4 , Mg^{2+} у MgNH_4PO_4 , Ba^{2+} у BaSO_4 , Pb^{2+} у PbSO_4 .

3)Метод заміщення (титрування продукту реакції H^+).

До розчину іону, що визначають, додають надлишок трилону Б. У результаті реакції, що протікає, утворюється кислота, наприклад:



Кислоту, що утворилася, відтитровують стандартним розчином лугу з кислотно-основним індикатором:



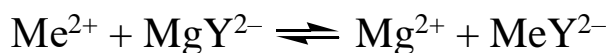
Концентрацію іонів, що визначаються, розраховують за законом еквівалентів:

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = n_{\text{NaOH}}$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}\right) \cdot V_{\text{Ca}^{2+}} = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

4)Метод витіснення. Відомо, що катіон магнію утворює з трилоном Б менш стійку сполуку ($pK_{ст} = 8,7$), ніж більшість металів. Між катіоном металу, який визначаємо (Me^{2+}), та трилонатом магнію протікає реакція обміну:



Рівновага реакції зсунена вправо. Після закінчення процесу витіснення відтитровують магній трилоном Б.

Комплексонометричне титрування використовується у роботах по визначенню Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} .

Контрольні запитання

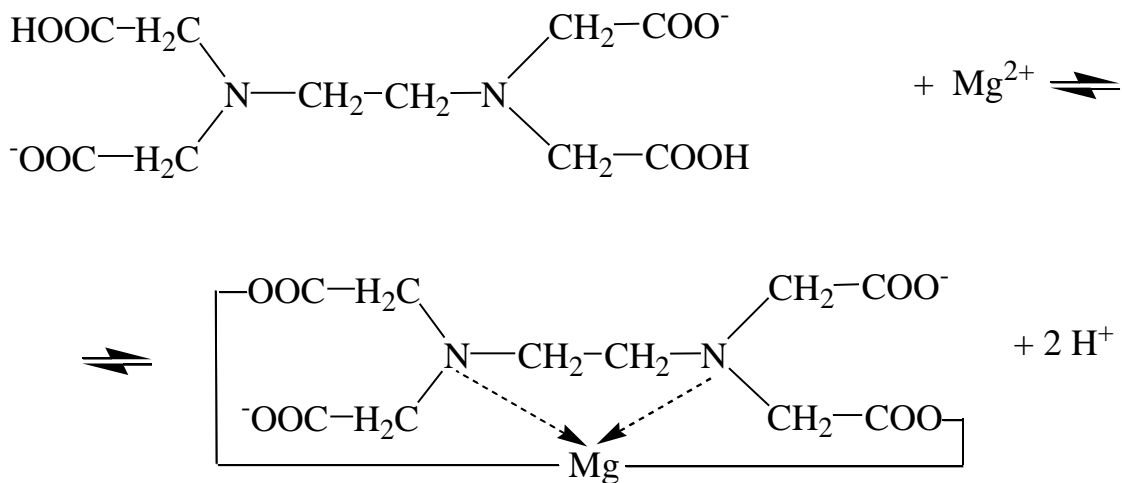
1. Що таке комплекси?
2. Які переваги комплексонометрії?
3. Будова комплексонатів.
4. Які умови комплексонометричного титрування?
5. Засоби визначення точки еквівалентності.
6. Механізм дії метал-індикаторів.

4. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ЗА КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

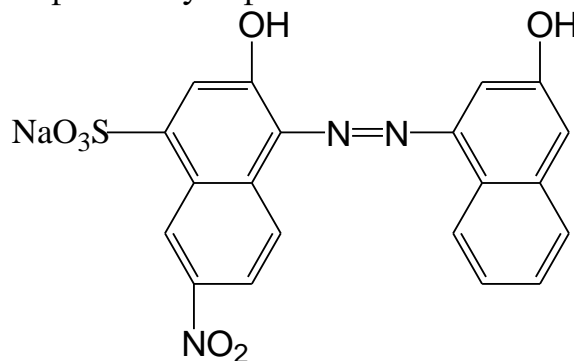
4.1 Стандартизація розчинів трилону Б

Трилон Б не відповідає вимогам, які ставляться до вихідних речовин. Тому готують розчини трилону Б приблизної концентрації та визначають його титр по вихідній речовині.

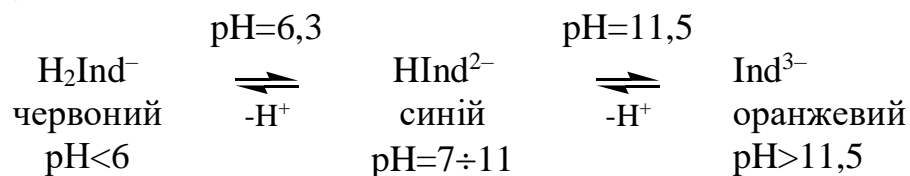
Принцип методу. Як вихідну речовину використовують сірчаноокислий магній $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Магній стехіометрично реагує з трилоном Б з утворенням міцної внутрішньоконплексної сполуки:



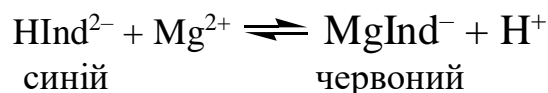
Кінець титрування фіксують за допомогою індикатора еріохром чорного Т. Еріохром чорний Т (NaH_2Ind) являється натрієвою сіллю (1-оксі-2-нафтилазо)-6-нітро-2-нафтол-4-сульфо кислоти.



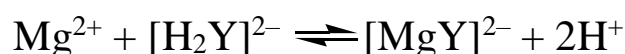
У водних розчинах еріохром чорний Т поводить себе як триколірний кислотно-основний індикатор. Якщо позначити аніон індикатора як H_2Ind^- , тоді ступінчасту дисоціацію, яка супроводжується зміною забарвлення, можна подати у вигляді:

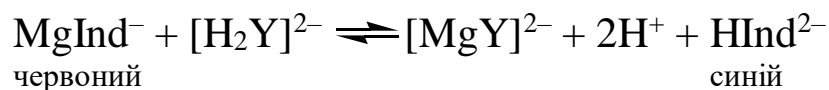


Найбільш чіткий перехід забарвлення спостерігається у лужному середовищі ($\text{pH}=7-11$), коли індикатор має синій колір, при таких значення рН багато іонів металів, у тому числі Mg^{2+} , утворюють з індикатором комплекси червоного кольору.



При титруванні трилоном Б послідовно проходять реакції:





Нормальність трилону Б визначають методом піпетування.

Необхідний посуд та реактиви

- | | |
|---|---|
| 1. Бюретка, 50 мл, воронка; | 6. Мірний циліндр, 25 мл; |
| 2. Конічна колба, 300 мл; | 7. Аміачна буферна суміш; |
| 3. Мірна колба, 250 мл; | 8. Індикатор еріохром чорний Т; |
| 4. Піпетка, 25 мл; | 9. Магнію сульфат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). |
| 5. Розчин трилону Б невідомої концентрації; | |

Хід аналізу. Наважку $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (3,07 г) зважують на аналітичних терезах і переносять у мірну колбу ємністю 250мл. Розчиняють у невеликій кількості води. Після повного розчинення солі доводять об'єм дистильованою водою до мітки, добре перемішують. Відбирають піпеткою у конічну колбу 25мл розчину, який приготували, подають 5мл аміачного буфера, і лопатку індикатора еріохрому чорного Т. Суміш нагрівають до 60°C та титрують розчином трилону, нормальність якого треба установити, до переходу червоно-фіолетового забарвлення розчину в чисто-синє. Титрування поблизу точки еквівалентності необхідно проводити дуже повільно при енергійному перемішування розчину. Обчислюють нормальність трилону Б за формулою:

$$C\left(\frac{1}{2} Na_2[H_2Y]\right) = \frac{m_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot V_n \cdot 1000}{M(1/2\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k \cdot V_{Na_2[H_2Y]}}$$

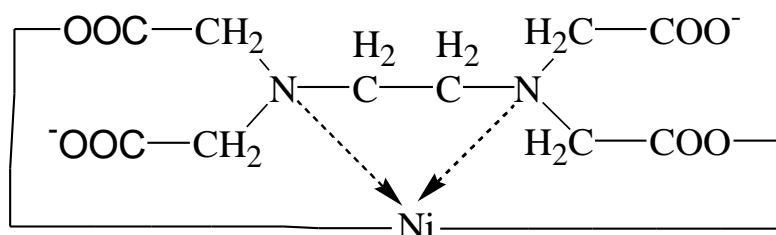
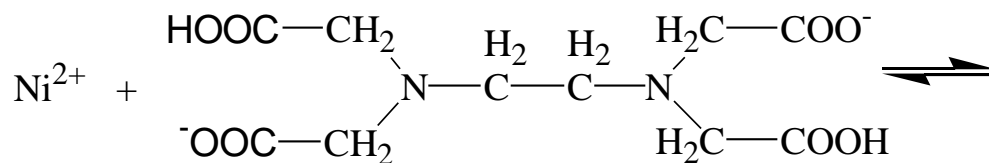
Контрольні запитання

1. Приготування розчину трилону Б.
2. Принцип методу визначення нормальності трилону Б за магнієм.
3. Обчислення наважки вихідної речовини.
4. Яке значення має кислотність розчину?
5. Механізм дії індикатора еріохрому чорного Т.
6. Обчислення нормальності трилону Б за результатами титрування.

7. Хід аналізу та розрахунок концентрації.

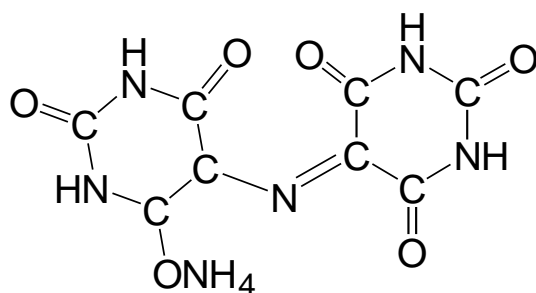
4.2 Визначення масової частки NiSO₄ в технічному продукті

Принцип методу. Нікель стехіометрично реагує з трилоном Б з утворенням стійкого комплексу

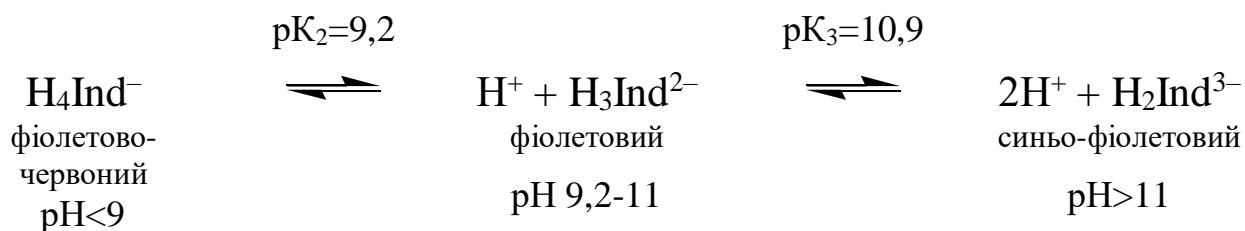


Розчин, який містить іони Ni²⁺, титрують трилоном Б в аміачному середовищі (рН 8-10). Кінець титрування визначають за допомогою металоіндикатора мурексида.

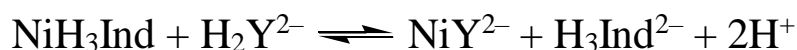
Мурексид – амонійна сіль п'ятиосновної пурпурової кислоти H₅Ind:



В залежності від рН в розчині знаходяться різного складу протоновані форми мурексида, які різняться між собою за забарвленням:



Іони Ni^{2+} в аміачному середовищі утворюють з мурексидом комплекс жовтого кольору. Комплексонометричне титрування ведуть до зміни жовтого забарвлення комплексу NiH_3Ind на фіолетово-голубе забарвлення $\text{H}_3\text{Ind}^{2-}$ іонів.



жовтий

фіолетовий

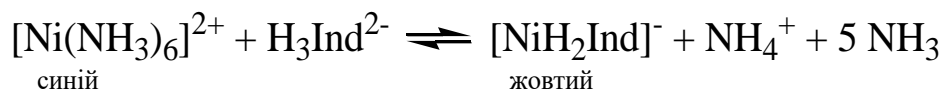
Необхідний посуд та реактиви:

- | | |
|---|---|
| 1. Бюретка 50мл, воронка; | 5. Хлоридна кислота, HCl , 2М; |
| 2. Конічна колба 300 мл; | 6. Розчин аміаку, NH_4OH , конц.; |
| 3. Мірний циліндр 10 мл; | 7. Індикатор – мурексид. |
| 4. Розчин трилону Б відомої концентрації; | |

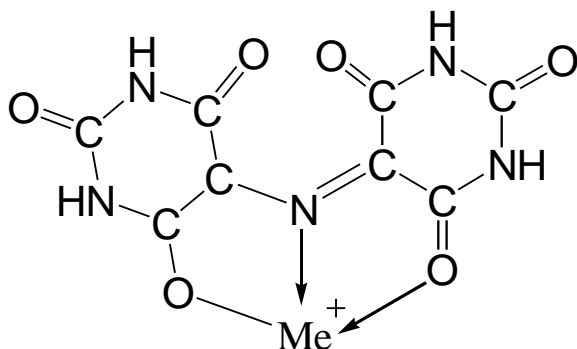
Хід аналізу. Наважку речовини, яку аналізуємо (0,3 - 0,4г), зважують на аналітичних терезах і переносять у конічну колбу. Розчиняють у 50мл дистильованої води, приливають 5мл 2н HCl для розчинення домішок, та добре перемішують. Потім додають краплями концентрований аміак до переходу зеленого забарвлення у блакитне:



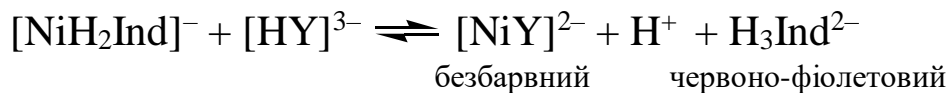
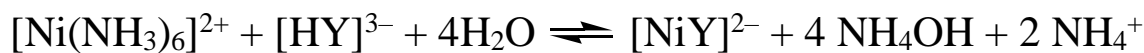
Додають щіпку індикатора – мурексиду. Розчин при цьому забарвлюється у лимонно-жовтий колір:



Будову комплексу двовалентного катіону з мурексидом можливо представити наступним чином:



Суміш титрують розчином трилону Б точно відомої концентрації до переходу жовтого забарвлення у червоно-фіолетове (якщо $\text{pH} < 9$) або синьо-фіолетове (якщо $\text{pH} > 9$). При титруванні у розчині послідовно проходять реакції:



$$\omega_{\text{NiSO}_4} = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]\right) \cdot V(\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{NiSO}_4\right) \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{наважки}}}$$

$$M\left(\frac{1}{2}\text{NiSO}_4\right) = \frac{M(\text{NiSO}_4)}{2} = 77,5, \text{ г/моль}$$

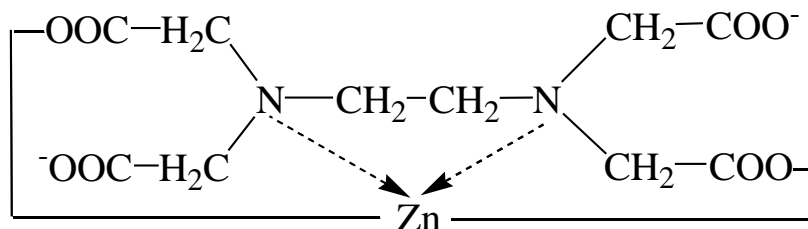
Примітка. Різкий перехід забарвлення зумовлений різкою зміною концентрації реагуючих компонентів у точці еквівалентності. Для того, щоб перехід не був "розтягнутим" слід додавати обмежену кількість індикатора (до лимонно-жовтого забарвлення, а не оранжевого).

Контрольні запитання.

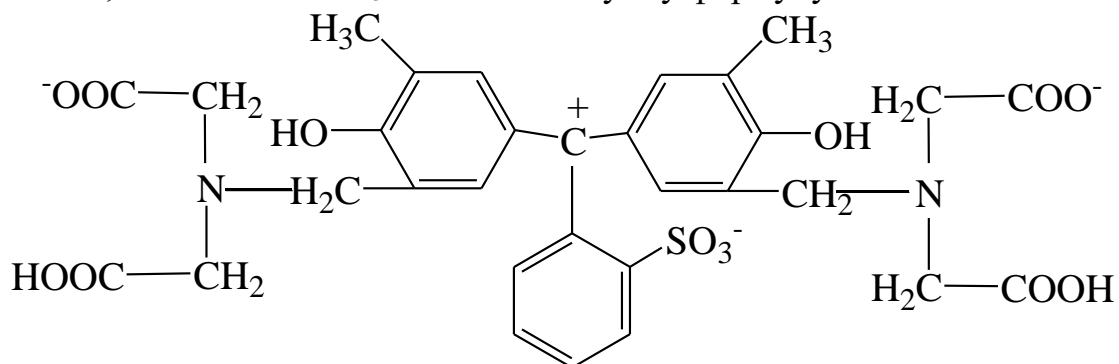
1. Принцип визначення нікелю трилонометричним методом.
2. Яка структурна формула трилонату нікелю?
3. Вплив pH середовища.
4. Механізм дії індикатора мурексиду.
5. Обчислення масової частки NiSO_4 за результатами титрування.

4.3 Трилометричне визначення цинку (II)

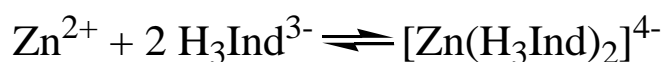
Принцип методу. Цинк (II) стехіометрично реагує з трилоном Б з утворенням стійкої безбарвної внутрішньокмплексної сполуки



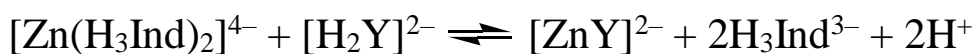
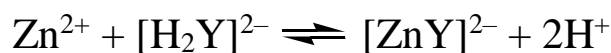
Розчин, який містить іони цинку (II), титрують трилоном Б відомої концентрації в оцтовому буферному середовищі – рН 5,5. Точку еквівалентності визначають за допомогою індикатора – ксиленолового оранжевого, аніон якого – $\text{H}_3\text{Ind}^{3-}$ має наступну формулу:



Після додавання ксиленолового оранжевого в оцтовий розчин, який досліджуємо, цинк частково зв'язується індикатором у внутрішньокмплексну сполуку, яка забарвлена у червоний колір:



При титруванні трилоном Б послідовно проходять реакції:



червоний

жовтий

Необхідний посуд та реактиви:

1. Бюретка 50 мл, воронка;
2. Конічна колба, 300 мл;
3. Титрований розчин трилону Б;
4. Мірний циліндр, 50 мл;
5. Оцтовий буфер (рН 5,5);
6. Індикатор ксиленоловий оранжевий.

Хід аналізу. До x мл розчину, який досліджуємо, приливають 10 мл оцтового буферного розчину та 30 мл дистильованої води, додають щіпку індикатора. Розчин при цьому забарвлюється у червонуватий колір. При енергійному перемішуванні повільно титрують трилоном Б відомої концентрації до переходу червоного забарвлення розчину у жовте, титрування проводять 3-5 разів. Обчислюють масу цинку за формулою:

$$m_{Zn} = \frac{C\left(\frac{1}{2}Na_2[H_2Y]\right) \cdot V(Na_2[H_2Y]) \cdot M\left(\frac{1}{2}Zn\right)}{1000}$$

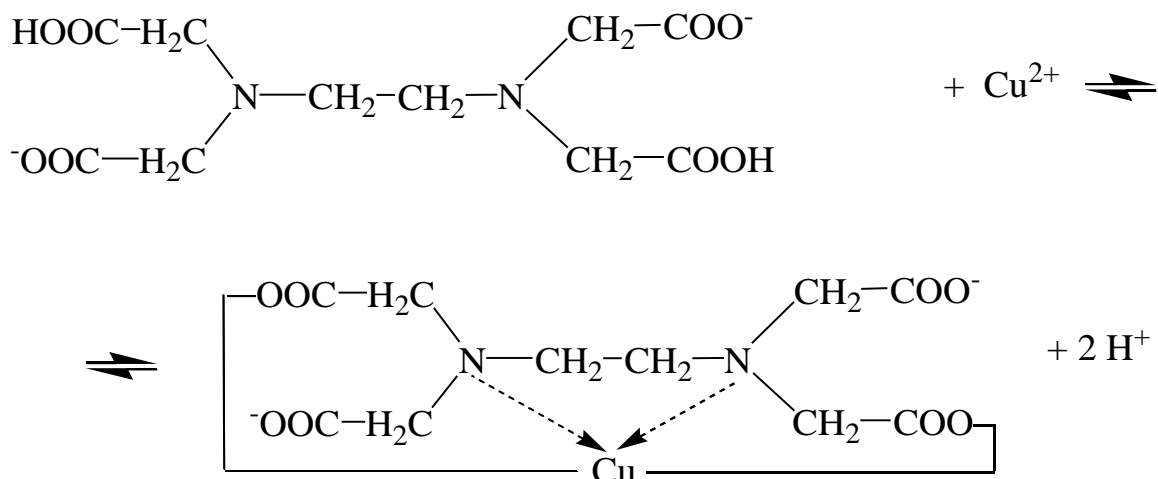
Результати аналізу обробляють методом математичної статистики.

Контрольні запитання

1. Суть визначення цинку трилонометричним методом.
2. Напишіть структурну формулу трилонату цинку.
3. Вплив рН середовища.
4. Механізм дії індикатора ксиленолового оранжевого.
5. Обчислення маси цинку за результатами титрування.
6. Хід аналізу.

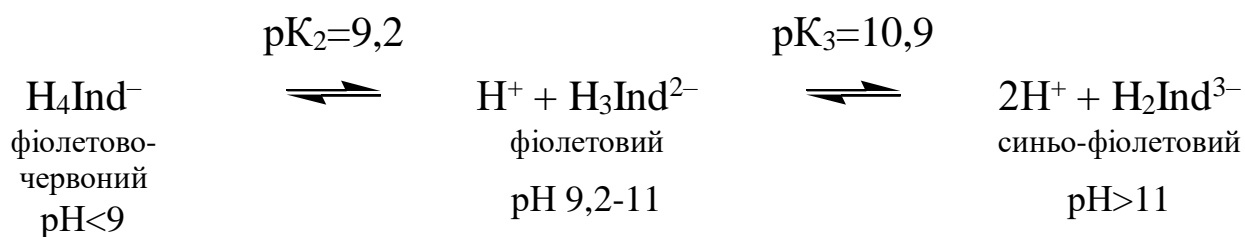
4.4 Трилонометричне визначення міді (II)

Принцип методу. Мідь(II) стехіометрично реагує з трилоном Б з утворенням стійкої внутрішньокмплексної сполуки:

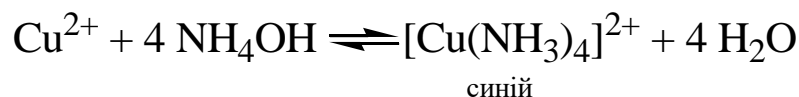


Кінець титрування визначають за допомогою метало-індикатора мурексиду в аміачному середовищі (рН 9-10).

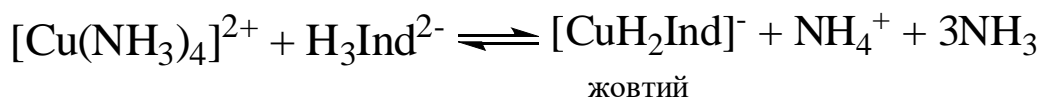
Мурексид – амонійна сіль пурпурової кислоти. Аніон індикатора в залежності від рН має такі кольори:



В аміачному середовищі мідь знаходиться у розчині у вигляді аміакату міді яскраво-синього кольору:

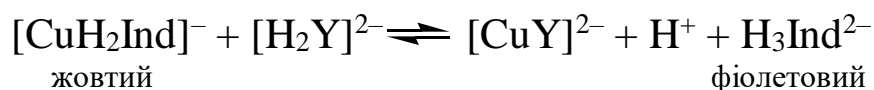


При додаванні мурексиду частина іонів міді зв'язується у комплекс CuH_2Ind^- жовтого кольору, розчин набуває синьо-зеленого забарвлення (накладання кольорів – синього та жовтого).



Під час титрування відбувається взаємодія міді (що зв'язана в аміакат) з

трилоном Б; синьо-зелене забарвлення змінюється на зелене. Коли аміакат міді в основному відтитрований, тоді трилон Б реагує з комплексом $[\text{CuH}_2\text{Ind}]^-$. Трилон Б витісняє з комплексу іони індикатору, які мають фіолетовий колір:



Необхідний посуд та реактиви:

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. Бюретка 25 мл, воронка; | 4. Циліндр, 100 мл; |
| 2. Конічна колба, 300 мл; | 5. Конц. розчин аміаку, NH_4OH ; |
| 3. Титрований розчин трилону Б; | 6. Індикатор мурексид. |

Хід аналізу. До x мл розчину, який аналізуємо, додають краплинами концентрований аміак до появи синього забарвлення (розчин має бути прозорим). Доливають 100 мл дистильованої води, додають щіпку мурексиду, розчин при цьому забарвлюється у синьо-зелений колір. Повільно титрують трилоном Б відомої концентрації при енергійному перемішуванні розчину до переходу синьо-зеленого забарвлення у зелене і далі до появи синьо-фіолетового забарвлення від однієї краплини реагенту, титрування проводять 3-5 разів.

Обчислюють масу міді за формулою:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]\right) \cdot V(\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right)}{1000}$$

Результати аналізу обробляють методом математичної статистики.

Контрольні запитання

1. Суть визначення міді трилонометричним методом.
2. Напишіть структурну формулу трилонату міді.
3. Вплив рН середовища.

4. Механізм дії індикатора мурексиду.
5. Як пояснити всі зміни забарвлення розчину при титруванні міді трилоном Б?
6. Обчислення маси міді за результатами титрування.
7. Статистична обробка результатів.

4.5 Аналіз технічного магній (II) оксиду

Сполуки магнію, наприклад, $MgCO_3$ (магнезит), подвійна сіль $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (доломіт) та MgO , що у результаті поглинання CO_2 з повітря містять $MgCO_3$, широко використовуються у виготовленні вогнестійких матеріалів. Трилонометричним методом зазвичай визначають загальний вміст магнію у суміші.

Принцип методу. Магній (II) стехіометрично реагує з трилоном Б з утворенням стійкої внутрішньокмлексної сполуки. Хімізм процесу взаємодії магнію з трилоном Б наведений у лабораторній роботі 4.1.

Необхідний посуд та реактиви:

- | | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. Бюретка 50 мл, воронка; | 5. Циліндр, 50-100 мл; |
| 2. Конічна колба, 300 мл; | 6. Розчин аміаку (1:1); |
| 3. Хлоридна кислота, 0,1 н; | 7. Аміачний буферний розчин, рН 9; |
| 4. Титрований розчин трилону Б; | 8. Індикатор еріохром чорний Т. |

Хід аналізу. Наважку малорозчинного у воді MgO або $MgCO_3$ (0,1-0,15г) зважують на аналітичних терезах, переносять у конічну колбу, додають 40-50мл 0,1 н розчину HCl (циліндром), повільно нагрівають до повного розчинення, додають NH_4OH (1:1) до слабого запаху (15-20 краплин), приливають 20 мл аміачного буферного розчину (рН 9), лопатку індикатора еріохрому чорного Т. При енергійному перемішуванні повільно титрують розчином трилону Б відомої концентрації до зміни червоного забарвлення на синє. Титрування проводять 3-5 разів.

Обчислюють масову частку магнію за формулою:

$$\omega_{\text{Mg}} = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]\right) \cdot V(\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Mg}\right) \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{наважки}}}$$

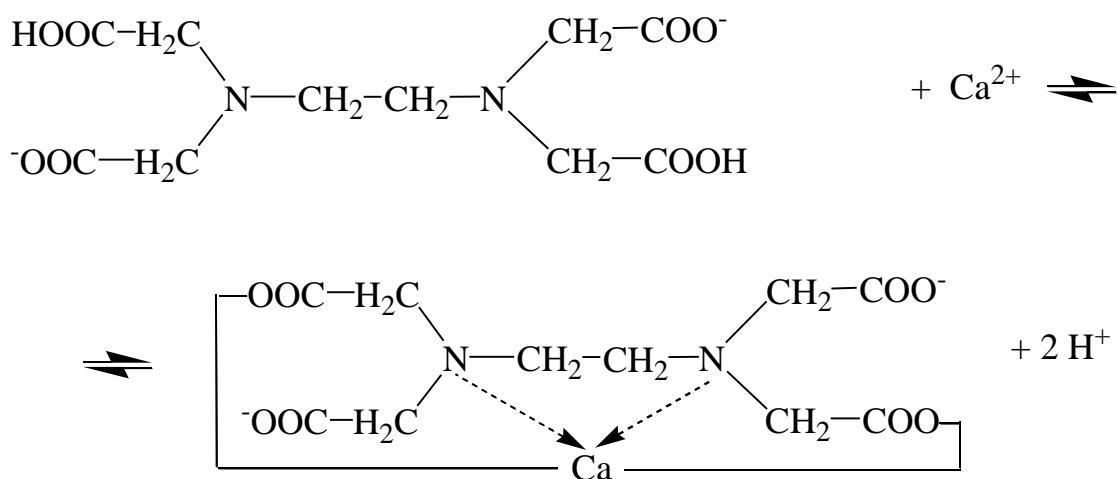
Результати аналізу обробляють методом математичної статистики.

Контрольні запитання

1. Будова комплексонату магнію.
2. Характеристика метало-індикаторів.
3. Механізм дії індикатора еріохрому чорного Т.
4. Як впливає рН середовища на визначення магнію?
5. Обчислення масового вмісту міді за результатами титрування.
6. Статистична обробка результатів.

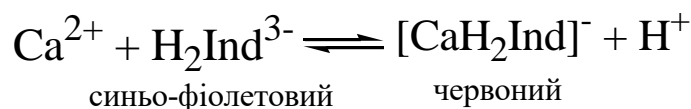
4.6 Трилонометричне визначення кальцію (II)

Принцип методу. Кальцій (II) стехіометрично реагує з трилоном Б з утворенням стійкої внутрішньокмлексної сполуки.

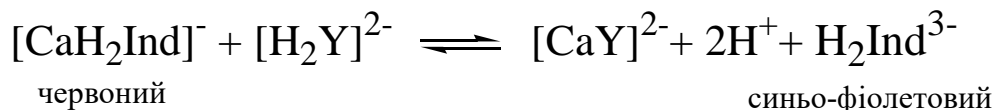


Титрування проводять у лужному середовищі (рН 12-13) у присутності метало-індикатора мурексиду.

При додаванні мурексиду у лужний розчин, кальцій частково зв'язується мурексидом у комплекс, розчин забарвлюється у червоний колір:



Якщо цей розчин титрувати розчином трилону Б, то послідовно проходять реакції:



Необхідний посуд та реактиви:

- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| 1. Бюретка 50 мл, воронка; | 4. Циліндр, 25 мл; |
| 2. Конічна колба, 300 мл; | 5. Розчин NaOH, 1н; |
| 3. Титрований розчин трилону Б; | 6. Індикатор мурексид. |

Хід аналізу. До розчину x мл, який аналізуємо, додають 10 мл 1н розчину NaOH, розбавляють дистильованою водою до 100 мл і після старанного перемішування додають 50-100мг (половину лопатки) сухого індикатора, далі при енергійному перемішуванні повільно титрують розчин трилоном Б відомої концентрації до зміни червоного забарвлення на синьо-фіолетове забарвлення індикатора. Титрування проводять 3-5 разів.

Обчислюють масу кальцію за формулою:

$$m_{Ca} = \frac{C\left(\frac{1}{2} Na_2[H_2Y]\right) \cdot V(Na_2[H_2Y]) \cdot M\left(\frac{1}{2} Ca\right)}{1000}$$

Результати аналізу обробляють методом математичної статистики.

Контрольні запитання

1. Яка структурна формула трилонату кальцію?
2. Механізм дії метало-індикатора (мурексиду).
3. Вплив рН середовища на визначення кальцію.
4. Обчислення маси кальцію за результатами титрування.
5. Статистична обробка результатів.

4.7 Трилонометричне визначення жорсткості води

Принцип методу. Визначення жорсткості води було практично першим важливим застосуванням трилону Б в аналітичній хімії. Жорсткість води - це властивість природної води, яка залежить, головним чином, від наявності в ній розчинних солей кальцію та магнію. Розрізняють карбонатну або тимчасову жорсткість та постійну жорсткість. Карбонатна жорсткість визначається вмістом у воді гідрокарбонатів кальцію та магнію, які при кип'ятінні переходять у карбонати, що випадають в осад.



Жорсткість води усувається або зменшується, тому карбонатну жорсткість ще називають тимчасовою або усуненою.

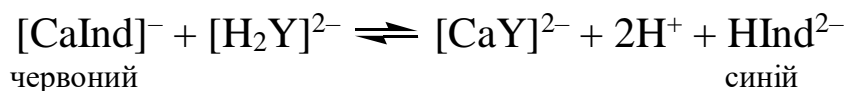
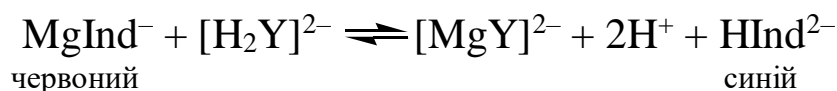
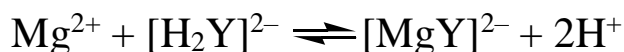
Постійна жорсткість зумовлена наявністю у воді солей кальцію та магнію сильних кислот і при кип'ятінні не зменшується.

Сума карбонатної та постійної жорсткості води складає загальну жорсткість. Характеризують жорсткість води мілімолярною концентрацією еквівалентів кальцію і магнію у 1 л води (мМоль-екв/л).

Жорсткість води змінюється в широких межах. Вода з жорсткістю менше 4 мМоль-екв/л вважається м'якою, від 4 до 8 мМоль-екв/л – середньої жорсткості, від 8 до 12 мМоль-екв/л – жорсткою і вище 12 мМоль-екв/л – дуже жорсткою. Величина загальної жорсткості питної води не повинна бути більше 10 мМоль-екв/л.

Визначення загальної жорсткості води, тобто загального вмісту в ній солей кальцію та магнію, можливе з використанням комплексометричного методу аналізу. Вміст кальцію та магнію визначають прямим титруванням проби води в амонійно-аміачному буфері (рН 10) стандартним розчином

трилону Б. В якості індикатора використовують еріохром чорний Т. Хімізми процесів взаємодії кальцію і магнію з трилоном Б може бути представлений:



Важкі метали заздалегідь осаджують у вигляді сульфідів або маскують ціанідом. Щоб усунути заважаючий вплив іонів марганцю, заліза, алюмінію, додають 0,2-0,5мл 5%-ного розчину солянокислого гідроксиламіну $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$.

4.7.1 Визначення загальної жорсткості води

Необхідний посуд та реактиви:

- | | |
|----------------------------|----------------------------------|
| 1. Бюретка 50 мл, воронка; | 4. Стандартний розчин трилону Б; |
| 2. Конічна колба, 300 мл; | 5. Аміачний буфер, рН 10; |
| 3. Циліндр, 25 мл; | 6. Індикатор еріохром чорний Т. |

Хід аналізу. До 100 мл води, яку аналізують, приливають 15 мл аміачного буферного розчину (рН 10), старанно перемішують, додають сухий індикатор еріохром чорний Т до появи червоно-фіолетового забарвлення. Потім повільно титрують стандартним розчином трилону Б до зміни червоно-фіолетового забарвлення розчину на голубе.

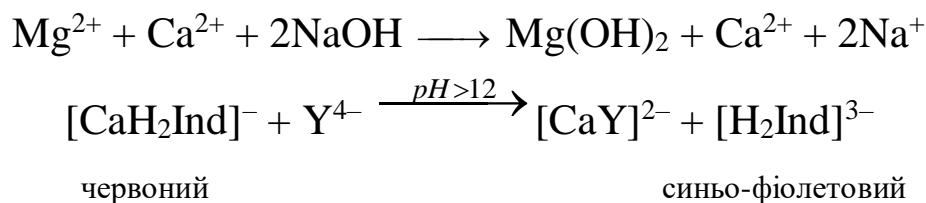
Обчислюють загальну жорсткість у мМоль-екв/л за формулою:

$$C_{\text{з.ж.}} = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]\right) \cdot V^I(\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]) \cdot 10^3}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

де $V^I(Na_2[H_2Y])$ – об'єм трилону Б, який затратили на титрування суми іонів кальцію і магнію.

4.7.2 Визначення кальцієвої та магнієвої жорсткості води.

Комплексонометричним методом можна визначити не тільки загальну жорсткість (кількість мМоль-екв Ca^{2+} та Mg^{2+} в 1л води), але й кількість кожного з цих елементів, як в мМоль-еквівалентах, так і в грамах. Для цього спочатку титрують в аміачному середовищі одну порцію води ($V_{H_2O} = 100мл$) за методикою, описаною вище, а потім у другій порції води ($V_{H_2O} = 100мл$) відтитровують тільки кальцій. Титрування Ca^{2+} виконують у лужному середовищі (рН 12-13), при цьому усувають вплив іонів Mg^{2+} , які у лужному середовищі взаємодіють з OH^- іонами з утворенням малорозчинного гідроксиду $Mg(OH)_2$:



Трилон Б не реагує з $Mg(OH)_2$.

В якості індикатора використовують мурексид.

Обчислюють вміст кальцію за формулою:

$$m_{Ca} (мг / л) = \frac{C\left(\frac{1}{2} Na_2[H_2Y]\right) \cdot V^II(Na_2[H_2Y]) \cdot 10^3 \cdot M\left(\frac{1}{2} Ca\right)}{V(H_2O)},$$

де $M\left(\frac{1}{2} Ca\right) = 20,06$ г/моль, $V^II(Na_2[H_2Y])$ – об'єм трилона, що був

затрачений на титрування проби на фоні NaOH.

Вміст магнію у воді знаходять розрахунковим шляхом, спочатку знаходять різницю між об'ємом розчину трилону Б ($V^I(Na_2[H_2Tp])$), що затрачений на титрування при визначенні загальної жорсткості води, та об'ємом трилону Б ($V^{II}(Na_2[H_2Tp])$) при визначенні іонів кальцію. Потім знаходять масу Mg.

Обчислюють концентрацію магнію за формулою:

$$m_{Mg} (мг/л) = \frac{C\left(\frac{1}{2}Na_2[H_2Tp]\right) \cdot (V^I(Na_2[H_2Tp]) - V^{II}(Na_2[H_2Tp])) \cdot 10^3 \cdot M\left(\frac{1}{2}Mg\right)}{V(H_2O)},$$

де $M\left(\frac{1}{2}Mg\right) = 24,3/2 = 12,15$ г/моль

$$m_{Mg} (мг/л) = \frac{C\left(\frac{1}{2}Na_2[H_2Y]\right) \cdot \Delta V(Na_2[H_2Y]) \cdot 1000 \cdot M\left(\frac{1}{2}Mg\right)}{V(H_2O)}.$$

Контрольні запитання

1. Чим обумовлена жорсткість води?
2. Види жорсткості води.
3. Як усувається жорсткість?
4. Принципи методу і хід аналізу визначення загальної жорсткості.
5. Принципи методу і хід аналізу визначення кальцієвої і магнієвої жорсткості.
6. Розрахунки за результатами титрування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія. – Дніпропетровськ: ВПК УДХТУ, 2002. – 657с.
2. Супрунович В.І., Шевченко Ю.І., Федорова Н.Г., Шевченко Ю.І. Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів. Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 152 с.
3. Алексеев А.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504с.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1970. – Т2. – С.93-188.
5. Пилипенко А.К., Пятницький Ю.В. Аналітична хімія. - М.: Химия, 1990. Т. 1. – 480 с.
6. Основы аналитической химии. Кн.2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. Т.2 – 494 с.
7. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 412 с.
8. Васильев В.П. Аналітична хімія. – М.: Высш. шк., 1989. – Кн. 1.– 320 с.
9. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. - М.: Мир, 1979. – Т.1. 480с.
10. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. – М.: Мир, 1975. – 532с.
11. Жаровський Ф.Г., Піліпенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. – К.: Вища школа, 1982. – 544с.
12. Пришибл Р. Комплексоны в химическом анализе. – М.: ИЛ Иностр. лит., 1960. – 580с.
13. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, 1970. – 416с.
14. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544с.

15. Толстоусов В.Н., Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. – Л.: Химия, 1986. – 160с.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия 1979. – 340с.