ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Класичні методи хімічного аналізу можна поділити на три групи: гравіметричний (ваговий), титриметричний (об'ємний) і газовий аналіз.

Гравіметричний аналіз є одним з найбільш точних класичних методів аналізу, але він має ряд недоліків, основні з яких – значні затрати праці і часу на визначення, а також труднощі при визначенні малих кількостей речовини. Тепер у практиці кількісного аналізу гравіметричний аналіз застосовують порівняно рідко і намагаються замінити його іншими методами.

Основною перевагою титриметричного аналізу є швидкість визначення, а також широкі можливості використання найрізноманітніших хімічних властивостей речовини. Значне скорочення часу для визначення сприяє розвитку і поширенню методів титриметричного аналізу.

Титриметричний аналіз ґрунтується на вимірюванні об'єму реактиву, витраченого на реакцію з речовиною, яку визначають. Реактив найзручніше застосувати у вигляді розчину відомої концентрації. Потім виміряти об'єм розчину, який витрачено на взаємодію з компонентом, що визначають.

Процес приливання одного розчину, що міститься у бюретці, до другого розчину для визначення концентрації одного з них, називається титруванням.

В титриметричному аналізі розчин з точно відомою концентрацією називають титрованим, або робочим розчином; іноді застосовують термін стандартний розчин.

При титруванні до розчину, концентрацію якого визначають, поступово добавляють робочий розчин доти, поки кількість моль- еквівалентів його в усьому об'ємі розчину дорівнювалась би кількості моль- еквівалентів речовини, яку визначають. Цей момент титрування називають точкою еквівалентності [1-3].

1.1. Визначення концентрації у титриметричному аналізі

Молярна концентрація. Молярна концентрація це – число молей речовини в 1 л розчину. Використовують таку форму позначення молярної концентрації:

$$C\ (HCl) = 0{,}1\ \text{моль/л}\ ;\quad 0{,}1\ M\ \ HCl.$$

Нормальна концентрація (молярна концентрація еквівалента) визначається числом моль-еквівалентів речовини в 1 л розчину.
Для H_2SO_4 в реакції

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH = Na_2SO_4 + 2\ H_2O.$$

Записують: C $(1/2\ H_2SO_4)$ = 1 моль/л; 1 н. H_2SO_4 (для однонормального розчину).

Масова концентрація. *Титр розчину*. Т (А), г/мл – це маса речовини А в грамах (або в міліграмах), що міститься в 1 мл розчину.

Титр за речовиною, яку визначають. Т (А/В) – це маса речовини В у грамах або в міліграмах, що реагує з 1 мл розчину реактиву А.
Наприклад,

$$T\ (HCl\ /\ NaOH) = 0{,}004258 \text{ г/мл}$$

читають: титр соляної кислоти за гідроксидом натрію. Він означає, що 0,004258 г *NaOH* титрується 1 мл розчину *HCl*; тобто число молей *NaOH*, що міститься в 0,004258 г *NaOH* дорівнює числу молей *HCl* в 1 мл розчину *HCl*.

Якщо відома нормальна концентрація розчину, можна розрахувати його титр:

$$T(A) = \frac{C(1/z\,A) * M(1/z\,A)}{1000} \quad ,$$

де *C (1/z A)* – молярна концентрація еквівалента речовини А;
M (1/z A) – молярна маса еквівалента речовини А.

Формула переходу від простого титру до титру за речовиною, яку визначають, має вигляд:

$$T(A/B) = \frac{T(A) * M(1/z\,B)}{M(1/z\,A)},$$

де $M(1/z\,A)$, $M(1/z\,B)$ – молярні маси еквівалентів речовини А і В відповідно.

1.2. Розрахунки у титриметричному аналізі

Усі розрахунки в титриметричному аналізі базуються на понятті точки еквівалентності. Точка еквівалентності – момент титрування, в якому число моль-еквівалентів робочого розчину дорівнює числу молей еквівалентів речовини, яку визначають, в усьому об’ємі розчину [1,4].

Необхідно відрізняти поняття точки еквівалентності від точки кінця титрування. Точка кінця титрування – це момент титрування, при якому індикатор різко змінює своє забарвлення.

Приклади розрахунків

1. Розчин речовини А об’ємом *V(A)* титрують розчином речовини В з відомою нормальною концентрацією *(C (1/z B))*. На титрування пішло *V(B)* мл розчину В. Знайти нормальну концентрацію розчину А.

Рішення. У точці еквівалентності число моль-еквівалентів речовини *A(n(A))* дорівнює числу моль-еквівалентів речовини *B (n(B))*. Так як

$$n(A) = \frac{C(1/z\,A) * V(A)}{1000}; \quad n(B) = \frac{C(1/z\,B) * V(B)}{1000}, \quad \text{то}$$

$$C(1/z\,A) * V(A) = C(1/z\,B) * V(B), \quad \text{звідси}$$

$$C(1/z\,A) = \frac{C(1/z\,B) * V(B)}{V(A)}. \qquad (2.1)$$

2. Якщо концентрація робочого розчину речовини В виражена через *T(B)*, нормальну концентрацію *C (1/z A)* визначають із рівності:

$$\frac{C(1/z\,A) * V(A)}{1000} = \frac{T(B) * V(B)}{M(1/z\,B)}; \quad C(1/z\,A) = \frac{T(B) * V(B) * 1000}{M(1/z\,B) * V(A)}. \qquad (2.2)$$

3. Якщо концентрація робочого розчину речовини В виражена у грамах речовини А, яку визначають, тобто через *T(B/A)*, тоді нормальну концентрацію розчину А знаходять у такій послідовності: спочатку знаходять

$$T(B) = \frac{T(B/A) * M(1/z\,B)}{M(1/z\,A)},$$

а потім з рівняння (2.2) знаходять нормальну концентрацію *C (1/z A)*.

При визначенні маси речовини А за результатами титрування всієї кількості речовини А, коли відома концентрація робочого розчину В і об'єм *V(B)*, в залежності від способу вираження концентрації розчину В використовують наступні формули:

– концентрація робочого розчину В виражена через нормальну концентрацію *C(1/z B)*. В точці еквівалентності маємо:

$$\frac{m(A)}{M(1/zA)} = \frac{C(1/zB) * V(B)}{1000}; \quad m(A) = \frac{C(1/zB) * V(B) * M(1/zA)}{1000}, \qquad (2.3)$$

де *M(1/z A)* – молярна маса еквівалента речовини А;

– концентрація робочого розчину В виражена через титр Т(В). У точці еквівалентності справедлива рівність:

$$\frac{m(A)}{M(1/zA)} = \frac{T(B) * V(B)}{M(1/zB)}; \quad m(A) = \frac{T(B) * V(B) * M(1/zA)}{M(1/zB)}, \qquad (2.4)$$

де *M(1/z B)* – молярна маса еквівалента речовини В.

– концентрація робочого розчину виражена через титр, який виражено в грамах речовини А, яку визначають – *T(B/A)*

$$m(A) = T(B/A) * V(B). \qquad (2.5)$$

Коли ж титрується не вся кількість речовини, яку визначають, а лише частка її, що міститься в аліквотній частці розчину, враховують співвідношення $V_к / V_п$, де $V_к$ – об'єм мірної колби, $V_п$ – об'єм піпетки.

1.3. Способи приготування титрованих розчинів

За способом приготування титровані розчини поділяються на приготовлені та установлені.

Приготовлені титровані розчини готують із вихідних речовин. Ці розчини називаються стандартними.

Вихідні речовини повинні відповідати таким вимогам:

– відповідність складу речовини її хімічній формулі. Кількість домішок <0,05–1,0%;

– речовина повинна бути стійкою як в сухому вигляді, так і в розчині;

– бажано, щоб вона мала якомога більшу молярну масу еквівалента.

До вихідних речовин відносяться: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; Na_2CO_3 та ін.

Луги, кислоти до стандартних речовин не відносяться. Для приготування титрованих розчинів таких речовин готують розчин приблизної концентрації, а точну концентрацію визначають за допомогою вихідної речовини.

Розчини, концентрація яких визначається, називаються установленими або стандартизованими.

2. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ (МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ)

В методі кислотно-основного титрування використовують реакції нейтралізації [3,4].:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Цим методом визначають кислоти, основи, солі слабких кислот і солі слабких основ, а також іноді речовини, які реагують з такими солями. Можливе роздільне визначення компонентів, які мають різні кислотно-основні властивості в їх суміші. Застосування неводних розчинників (спирт, ацетон та ін.), в яких ступінь дисоціації кислот та основ дуже змінюється, дає можливість збільшити число речовин, які можна визначити титруванням кислотами або основами.

Основними робочими титрованими розчинами методу нейтралізації є розчини сильних кислот (HCl або H_2SO_4) і розчини лугів ($NaOH$ або KOH).

Точку еквівалентності визначають за допомогою *pH*-індикаторів. Це органічні речовини, які мають характер кислот, основ або амфолітів, що змінюють своє забарвлення залежно від *pH* розчину. Основними характеристиками *pH*-індикаторів, за допомогою яких підбирають індикатор для титрування, є інтервал переходу і показник титрування.

Інтервал переходу *pH*-індикатора – інтервал значень *pH*, у якому різко змінюється забарвлення індикатора.

Інтервал переходу розраховується за формулою

$$pH = pK_{Інд} \pm 1 ,$$

де $pK_{Інд.}$ – уявна константа дисоціації індикатора.

Показник титрування *(pT)* – значення *pH*, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора і закінчується титрування з ним.

Вибір індикатора. Індикатор підбирають таким чином, щоб зміна забарвлення індикатора відбувалася у точці еквівалентності, або в межах стрибка титрування (0,1% в той чи інший бік від точки еквівалентності).

Щоб вибрати індикатор, необхідно:

– записати рівняння реакції;

– розрахувати значення *pH* розчину в межах стрибка титрування,

pH-індикатор підбирають таким чином, щоб інтервал переходу індикатора знаходився у межах стрибка титрування або обчислюють *pH* розчину у точці еквівалентності і для титрування вибирають той індикатор, в якого величина *pT* дорівнювала б величині *pH* розчину у точці еквівалентності чи знаходилася у межах $pT \pm 0,3$.

Для вибору індикатора дуже важливо вміти розрахувати *pH* розчину у процесі титрування.

Графічне зображення зміни *pH* розчину у процесі поступового титрування робочим розчином залежно від об'єму розчину титранта (або відсотків відтитрованості) називається кривою титрування.

Криві титрування характеризуються різкою зміною *pH* розчину поблизу точки еквівалентності – стрибком титрування. Стрибок титрування розраховується в інтервалі 0,1% невідтитрованої речовини і надлишку титранта. Величина стрибка титрування в методі кислотно-основного титрування залежить:

– від сили кислоти і основи, тобто їх здатності дисоціювати $(K_д)$. Чим сильніша кислота (основа), тим більший стрибок;

– від концентрації розчинів. Чим більше концентрація, тим більший стрибок;

– від температури розчину. З підвищенням температури стрибок зменшується. Останнє обумовлене тим, що іонний добуток води (K_{H2O}) дорівнює 10^{-14} при 25^0С. З підвищенням температури іонний добуток води зростає і при 80^0С дорівнює 2,4 10^{-13}.

При титруванні розчину сильної кислоти лугом при 80^0С *pH* розчину в точці еквівалентності дорівнює не 7, а

$$pH = - lg \sqrt{2,4 \cdot 10^{-13}} = 6,31.$$

До точки еквівалентності *pH* розчину від температури не залежить, у точці ж еквівалентності та після точки еквівалентності чим вища температура, тим менша величина *pH* розчину, а також вужчий стрибок титрування.

Криві титрування використовують для вибору *pH*-індикатора: інтервал переходу і *pT* індикатора повинні знаходитись у межах стрибка титрування.

2.1. Приготування розчину соляної кислоти

Концентрована соляна кислота (11-11,7М) – це насичений розчин хлористого водню у воді. При розведенні концентрованого розчину соляної кислоти водою хлористий водень частково летить. Тому приготувати титрований розчин соляної кислоти з концентрованої соляної кислоти неможливо. Спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім точну концентрацію визначають. Для роботи використовують 0,1 М (вони ж 0,1 нормальні) розчини [1,4].

Послідовність приготування розчину соляної кислоти.

Ареометром вимірюють густину концентрованої соляної кислоти і за таблицею (довідник з аналітичної хімії) знаходять молярну концентрацію (масову частку) розчину, яка відповідає даній густині.

Розраховують об'єм цієї кислоти, який потрібно для приготування 0,1 М розчину соляної кислоти необхідного об'єму, відміряють його циліндром, розводять дистильованою водою до заданого об'єму і добре перемішують.

Наприклад, густина концентрованої соляної кислоти *ρ=1,14 г/см*^{3}, за довідником цій густині відповідає концентрація *HCl* 8,8 моль/л. Необхідно приготувати 1 л *(1000 мл)* 0,1 М розчину соляної кислоти.

Об'єм концентрованої соляної кислоти, який потрібно взяти для розведення, розраховують із співвідношення

$$C_1\,(HCl) * V_1(HCl) = C_2(HCl) * V_2(HCl), \text{ звідси}$$

$$V_1(HCl) = \frac{C_2(HCl) * V_2(HCl)}{C_1(HCl)} = \frac{0{,}1\,моль/л * 1000\,мл}{8{,}8\,моль/л} = 11{,}4\,мл.$$

Якщо в довіднику немає молярної концентрації розчину *HCl*, а є тільки масова частка (ω(HCl)=28,18 г в 100 г розчину для густини *ρ=1,14 г/см*^{3}*):*

1) розраховують масу кислоти, що міститься в 1000 мл 0,1 М розчину *HCl*

$$m(HCl) = \frac{C(HCl) * V(HCl) * M(HCl)}{1000}; \quad M(HCl) = 36{,}5\ г/моль;$$

$$m(HCl) = \frac{0{,}1моль/л * 1000мл * 36{,}5г/моль}{1000} = 3{,}65\ г\,.$$

2) розраховують масу розчину концентрованої *HCl*, в якому міститься 3,65 г речовини *HCl*

$$\omega(HCl) = \frac{m(HCl)}{m_{р-ну}(HCl)} * 100\ \%;$$

$$m_{р-ну}(HCl) = \frac{m(HCl) * 100\ \%}{\omega(HCl)} = \frac{3{,}65г * 100\%}{28{,}18\%} = 12{,}95\ г\ .$$

3) оскільки брати наважку розчину незручно, переходять від маси розчину до об'єму

$$V(HCl) = \frac{m_{р-ну}(HCl)}{\rho(HCl)} = \frac{12{,}95г}{1{,}14г/см^3} = 11{,}4\ см^3\ (мл)\ .$$

4) відміряють 11,4 мл концентрованої *HCl*, розводять дистильованою водою до одного літра, перемішують. Одержаний розчин *HCl* – 0,1 М.

2.2 Визначення концентрації розчину HCl за титрованим розчином NaOH (Практична робота)

Концентрацію розчину соляної кислоти визначають титруванням розчином вихідної речовини відомої концентрації [4,5].

Принцип методу. Точний об'єм розчину гідроксиду натрію відомої концентрації титрують розчином *HCl*, концентрацію якого необхідно визначити. При титруванні відбувається реакція:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O.$$

Стрибок титрування сильних основ (лугів) сильними кислотами великий – від 10 до 4 одиниць *pH* для 0,1 М розчинів. Це дозволяє застосувати для фіксації точки еквівалентності будь-який *pH*-індикатор, інтервал переходу якого знаходиться в межах стрибка титрування.

Необхідні реактиви і посуд:
1. Бюретка, 25 мл, 2 шт.
2. Колба для титрування.
3. Титрований розчин NaOH.
4. *pH*-індикатори.

Хід аналізу

В колбу для титрування відміряють із бюретки 10-20 мл розчину гідроксиду натрію, розбавляють дистильованою водою приблизно до 50 мл, добавляють 1-2 краплі метилового оранжевого і титрують розчином кислоти, концентрацію якого слід визначити, при постійному перемішуванні до зміни

забарвлення від жовтого до абрикосового. Записують відлік на бюретці. Титрування проводять не менше трьох разів.

Результати заносять у таблицю. Концентрацію розчину кислоти розраховують за формулою

$$C(HCl) = \frac{C(NaOH) * V(NaOH)}{V(HCl)}.$$

Для ознайомлення з властивостями інших індикаторів проводять ще титрування з метиловим червоним і фенолфталеїном не менше трьох разів. Аналогічно визначають концентрацію розчину лугу за титрованим розчином кислоти.

2.3. Визначення концентрації розчину HCl за натрій тетраборатом (Практична робота)

Щоб визначити концентрацію розчину кислоти, застосовують такі вихідні речовини: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – натрій тетраборат, Na_2CO_3 – натрій карбонат (сода), $KHCO_3$ – калій гідрокарбонат, KJO_3 – калій іодат та ін [1,5].

Принцип методу. Для визначення концентрації *HCl* застосовують метод окремих наважок. При титруванні натрій тетраборату хлороводневою кислотою відбуваються реакції:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \leftrightarrows 2\,NaOH + 4\,H_3BO_3,$$
$$2\,NaOH + 2\,HCl \rightarrow 2\,NaCl + 2\,H_2O,$$

$$Na_2B_4O_7 + 2\,HCl + 5\,H_2O \rightarrow 4\,H_3BO_3 + 2\,NaCl.$$

Для визначення точки еквівалентності, застосовують індикатор, показник титрування *(pT)* якого близький до *pH* у точці еквівалентності. У точці еквівалентності розчин містить тільки хлорид натрію (*pH=7*) та борну кислоту H_3BO_3, яка зумовлює слабокислу реакцію розчину. Значення *pH* розчину у точці еквівалентності можна розрахувати за формулою для обчислення *pH* розчинів слабких кислот. Враховуючи те, що борна кислота є слабкою кислотою, дисоціація її здійснюється, головним чином, за першим ступенем:

$$H_3BO_3 \leftrightarrows H^+ + H_2BO_3^-.$$

Константа дисоціації має вигляд:

$$K'(H_3BO_3) = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}.$$

З рівняння дисоціації кислоти концентрація іонів $[H^+] = [H_2BO_3^-]$. Оскільки H_3BO_3 в розчинах дисоціює мало, то можна вважати, що концентрація молекул кислоти дорівнює загальній концентрації кислоти $[H_3BO_3] = C(H_3BO_3)$. Тоді з виразу константи дисоціації можна вивести таку залежність:

$$[H^+]^2 = K'(H_3BO_3) * C(H_3BO_3); \quad [H^+] = \sqrt{K'(H_3BO_3) * C(H_3BO_3)}.$$

Розрахунки *pH*:

$$\lg[H^+] = \frac{1}{2}\lg K'(H_3BO_3) + \frac{1}{2}\lg C(H_3BO_3);$$

$$-\lg[H^+] = -\frac{1}{2}\lg K'(H_3BO_3) - \frac{1}{2}\lg C(H_3BO_3);$$

$$pH = \frac{1}{2}pK'(H_3BO_3) - \frac{1}{2}\lg C(H_3BO_3);$$

$$pK'(H_3BO_3) = -\lg K'(H_3BO_3), \qquad pK'(H_3BO_3) = 9{,}24;$$

$$C(H_3BO_3) = 0{,}1н \quad , \quad pH = \frac{1}{2} * 9{,}24 - \frac{1}{2}\lg 10^{-1} = 5{,}12.$$

Титрування буде більш точним тоді, коли застосувати індикатор з показником титрування 5,12 або близьким до цього значення. Таке значення *pH* у точці еквівалентності відповідає показнику титрування метилового червоного (*pT=5,5*).

Обчислення маси наважки

Натрій тетраборат має перевагу, як вихідна речовина, у тому, що має велику молярну масу еквівалента. Згідно з рівнянням реакції

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

Наважку обчислюють з огляду на рівність кількості моль-еквівалентів реагуючих речовин, а саме:

$$\frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{M(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)} = \frac{C(HCl) * V(HCl)}{1000}.$$

Концентрація кислоти (*HCl)* приблизно 0,1 М, об’єм кислоти беруть такий, щоб на титрування було достатньо однієї заповненої бюретки. Якщо користуються бюреткою на 25 мл, то для обчислення наважки беруть 20,0 мл:

$$m\,(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{0{,}1 моль/л * 20 мл * 190{,}71 г/моль}{1000} = 0{,}38\ г.$$

Необхідні реактиви і посуд:

1. Бюретка, 25 мл.
2. Колба для титрування.
3. Лійка.
4. Мірний циліндр, 100 мл.
5. Натрій тетраборат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
6. Індикатор – метиловий червоний.

Хід аналізу

Наважку натрій тетраборату близько 0,38 г зважують на аналітичних терезах, висипають її в колбу для титрування, розчиняють у гарячій воді приблизно 50 мл. Розчин охолоджують до кімнатної температури, добавляють 1-2 краплини метилового червоного і титрують розчином *HCl* до зміни забарвлення розчину від жовтого до рожевого.

Титрування проводять тричі. Концентрацію хлороводневої кислоти розраховують за формулою

$$C(HCl) = \frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) * 1000}{M(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) * V(HCl)}.$$

2.4. Приготування розчину їдкого натру

Приготувати титрований розчин їдкого натру розчиненням точної наважки *NaOH* неможливо, так як *NaOH* не відповідає вимогам вихідної речовини.

Їдкий натр являє собою кристалічну речовину білого кольору, яка поглинає вологу (тому на повітрі розпливається) і легко реагує з CO_2 повітря з утворенням Na_2CO_3. Тобто, склад їдкого натру невідомий, так як він забруднений деякою кількістю карбонату натрію і води.

Для приготування титрованого розчину їдкого натру спочатку готують розчин приблизної концентрації, а точну концентрацію визначають за вихідною речовиною, або за титрованим розчином кислоти. Звичайно готують приблизно 0,1 н. розчин їдкого натру. Наважку *NaOH*, необхідну для приготування розчину, розраховують за формулою

$$m(NaOH) = \frac{C(NaOH) * V(NaOH) * M(NaOH)}{1000}, \quad M(NaOH) = 40\ г/моль.$$

Якщо необхідно приготувати 500 мл 0,1 М розчину *NaOH*, то:

$$m(NaOH) = \frac{0{,}1 моль/л * 500 мл * 40 г/моль}{1000} = 2\ г.$$

Розчин *NaOH* потрібної концентрації можна отримати і шляхом розбавлення більш концентрованого розчину лугу. В цьому випадку спочатку вимірюють густину концентрованого розчину лугу, за таблицею (довідник з аналітичної хімії) знаходять молярну концентрацію розчину лугу і розраховують об'єм *NaOH* за формулою

$$V^{конц}{}_{(NaOH)} = \frac{C^{розб}{}_{(NaOH)} * V^{розб}{}_{(NaOH)}}{C^{конц}{}_{(NaOH)}}.$$

2.4.1. *Приготування NaOH, не забруднених Na_2CO_3 і стандартизація розчинів лугу*

Розчин *NaOH*, отриманий розчиненням їдкого натру, містить домішок Na_2CO_3 від якого потрібно позбутися.

Для приготування розчину *NaOH*, вільного від домішок карбонату, використовують один з наведених нижче способів:

1. Готують приблизно 1 М розчин лугу і добавляють до нього невелику кількість розчину $BaCl_2$ або $Ca(OH)_2$, зв'язуючи іони CO_3^{2-} в осад. Розчину дають відстоятися, перевіряють на повноту осадження, після чого прозору рідину обережно зливають або відбирають піпеткою в іншу посудину. Для приготування 0,1 М розчину 100 мл одержаного розчину розбавляють водою до 1 л.

2. Використовують дуже малу розчинність карбонату натрію в концентрованих розчинах лугів. Розчиняють 50 г їдкого натру в невеликому об'ємі води (50 мл) при сильному перемішуванні, розчин переливають у високий циліндр, який закривають пробкою. Розчину дають відстоятися. Через деякий час Na_2CO_3 осідає на дно циліндра і прозорий розчин лугу над осадом не містить домішок вуглекислого натрію. Далі визначають концентрацію розчину *NaOH*. Потрібну кількість його обережно відбирають піпеткою, необхідний об'єм прозорої рідини розбавляють водою так, щоб одержати приблизно 0,1 М розчин *NaOH*.

3. Сіль Na_2CO_3 утворюється на поверхні твердого *NaOH* при взаємодії останнього з CO_2 повітря. Тоненька кірка соди на поверхні кристалу *NaOH* при ополіскуванні водою розчиняється.

Для приготування 1 л приблизно 0,1 М розчину *NaOH* беруть не 4 г, як це виходить із розрахунку, а більшу – 5-6 г. Наважку висипають у склянку і швидко 2-3 рази ополіскують невеликими порціями води. Кристали *NaOH*, що залишилися, розчиняють у воді і доводять об'єм розчину до 1 л. Цей метод ґрунтується на тому, що вуглекислий газ реагує з їдким натром спочатку тільки на поверхні. Тонкий шар соди, що покриває зверху кристали їдкого натру, при ополіскуванні водою розчиняється.

4. Інколи розчин їдкого натру, що не містить слідів карбонатів, готують з металічного натрію, піддають його дії пари води у закритому посуді, або спочатку розчиняють у безводному спирті, а потім розчин розбавляють водою.

При будь-якому способі приготування необхідно розбавляти розчин водою без вуглекислого газу. Воду, що містить вуглекислий газ, спочатку необхідно прокип'ятити. Робочі розчини їдкого натру при зберіганні слід захищати від доступу вуглекислого газу повітря. Для цього посуд з розчином закривають пробкою, в яку вставлена спеціальна поглинальна трубка з натронним вапном (суміш *NaOH* і *CaO*). Натронне вапно поглинає CO_2 і захищає розчин *NaOH*.

В практиці для установлення нормальної концентрації лугів використовують різноманітні хімічно чисті сполуки точно відомого складу, які реагують з лугами у строго визначених стехіометричних співвідношеннях. Для цієї мети використовують:

1. Оксалатову кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.
2. Бензойну кислоту C_6H_5COOH.
3. Янтарну кислоту $HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$.
4. Біфталат калію $KOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$.
5. Біiодат калію $KJO_3 \cdot HJO_3$.
6. Бітартрат калію $KHC_4H_4O_6$.

2.5. Визначення концентрації розчину NaOH за оксалатовою кислотою (Практична робота)

Оксалатова кислота задовольняє вимогам вихідних речовин і реагує з *NaOH* за рівнянням:

$$H_2C_2O_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

Оксалатова кислота є слабкою кислотою ($K_1=6{,}5\cdot10^{-2}$, $K_2=6{,}1\cdot10^{-5}$). Вона титрується як двоосновна кислота, але на кривій титрування помітний лише один стрибок *pH*, так як $K_1/K_2<10^4$. Визначення концентрації розчину їдкого натру за оксалатовою кислотою здійснюють методом піпетування. Наважку кислоти розраховують з огляду на рівність кількості моль-еквівалентів $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ та *NaOH*.

$$n\,(H_2C_2O_4) = n\,(NaOH).$$

$$\frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) * V_n}{M(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) * V_K} = \frac{C(NaOH) * V(NaOH)}{1000}.$$

Молярна маса еквівалента оксалатової кислоти дорівнює половині молярної маси, тобто 126,07/2= 63,04 г/моль.

Якщо V_k (об'єм колби)=250 мл , а V_n(об'єм піпетки)=25 мл , і титрують із бюретки 25,0 мл, то

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{0{,}1 моль/л * 20 мл * 250 мл * 63{,}04 г/моль}{1000 * 25 мл} = 1{,}25\ г.$$

При титруванні оксалатової кислоти їдким натром у точці еквівалентності розчин містить натрій оксалат, який гідролізує за першим ступенем, що обумовлює відповідну кислотність розчину:

$$C_2O_4^{2-} + H_2O \leftrightarrows HC_2O_4^{-} + OH.^{-} \qquad (3.1)$$

Гідроліз за другим ступенем незначний.

Визначення pH розчину у точці еквівалентності. Константа рівноваги реакції гідролізу (3.1):

$$K_p = \frac{[HC_2O_4^{-}]*[OH^{-}]}{[C_2O_4^{2-}]*[H_2O]}.$$

Оскільки $[H_2O]$ для води і розведених розчинів є сталою величиною, її можна перенести до K_p – теж сталої величини:

$$K_p \cdot [H_2O] = \frac{[HC_2O_4^{-}]*[OH^{-}]}{[C_2O_4^{2-}]}.$$

Добуток $K_p \cdot [H_2O]$ носить назву константи гідролізу $K_г$:

$$K_г = \frac{[HC_2O_4^{-}]*[OH^{-}]}{[C_2O_4^{2-}]}.$$

Помноживши чисельник і знаменник рівняння на одну і ту ж величину – концентрацію іонів водню $[H^+]$, одержимо:

$$K_г = \frac{[HC_2O_4^{-}]*[OH^{-}]*[H^{+}]}{[C_2O_4^{2-}]*[H^{+}]} = \frac{K_{H_2O}}{K''_{H_2C_2O_4}}.$$

Згідно з іонним рівнянням реакції гідролізу (3.1) у розчині $[HC_2O_4^{-}]=[OH^{-}]$. Так як іонізація $HC_2O_4^{-}$ дає досить мало іонів $C_2O_4^{2-}$, можна прийняти, що $[C_2O_4^{2-}] = C_{солі}$.

Враховуючи це, отримаємо

$$\frac{[OH^{-}]^2}{C_{солі}} = \frac{K_{H_2O}}{K''_{H_2C_2O_4}};\ звідси\ [OH^{-}] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} * C_{солі}}{K''_{H_2C_2O_4}}}.$$

Логарифмуючи і міняючи знаки у логарифмів на зворотні знаходимо:

$$\lg[OH^{-}] = \frac{1}{2}\lg[K_{H_2O}] + \frac{1}{2}\lg C_{солі} - \frac{1}{2}\lg K''_{H_2C_2O_4..};$$

$$-\lg[OH^{-}] = -\frac{1}{2}\lg[K_{H_2O}] - \frac{1}{2}\lg C_{солі} + \frac{1}{2}\lg K''_{H_2C_2O_4};$$

$$pOH = 7 - \frac{1}{2}\lg K''_{H_2C_2O_4} - \frac{1}{2}\lg C_{солі};$$

$$pH = 14 - pOH = 7 + \frac{1}{2}\lg K''_{H_2C_2O_4} + \frac{1}{2}\lg C_{солі}.$$

Для оксалатової кислоти $pK'' = 4,3$. Концентрація солі в кінці титрування 0,1 н. $H_2C_2O_4$ дорівнює приблизно 0,1 н. Тому

$$pH = 7 + \frac{1}{2} * 4,3 + \frac{1}{2}\lg 10^{-1} = 7 + 2,15 + 0,5 = 8,65.$$

Таким чином, для фіксування точки еквівалентності при титруванні оксалатової кислоти їдким натром слід використовувати фенолфталеїн (*pT=9*) як індикатор.

Необхідні реактиви і посуд:

1. Бюретка, 25 мл.
2. Мірна колба, 250 (200) мл.
3. Піпетка, 25 (20) мл.
4. Колба для титрування, 300 мл.
5. Оксалатова кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.
6. Індикатор – фенолфталеїн.

Хід аналізу

Наважку оксалатової кислоти ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) близько 1,25 г зважують на аналітичних терезах, переносять у мірну колбу і розчиняють у дистильованій воді. Після повного розчинення оксалатової кислоти розчин доводять водою до мітки, ретельно перемішують. Відбирають піпеткою (25 мл) аліквотну частку (V_n) розчину, переносять її в колбу для титрування, розбавляють водою приблизно до 50 мл, добавляють 7-8 крапель фенолфталеїну і титрують розчином *NaOH*, концентрацію якого визначають, до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 20-30 с. Титрування повторюють 3-4 рази. Концентрацію *NaOH* розраховують за формулою

$$C(NaOH) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) * 1000 * V_n}{M(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) * V(NaOH) * V_K}.$$

2.6. Методи визначення вмісту аміаку в солях амонію: NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ (Практична робота)

Водні розчини солей, які гідролізуються, титруються безпосередньо, якщо *pK* слабкої кислоти (або слабкої основи), що входить до складу солі »7. Якщо сіль утворена більш сильними кислотами або основами, реакція що проходить при титруванні, зворотна; на кривій титрування відсутній стрибок. В цьому випадку підібрати індикатор неможливо і для кількісного визначення солі необхідно використовувати метод зворотного титрування або метод заміщення і, якщо можливо, метод відгонки. Розглянемо кожний із перелічених методів непрямого визначення на прикладі визначення маси аміаку в солях, який має велике практичне значення. Цими методами визначають азот в аналізі речовини рослинного і тваринного походження, в багатьох технічних матеріалах, добривах та ін.

2.6.1. *Метод зворотного титрування (титрування залишку)*

Суть методу полягає у тому, що в розчин, який містить амонійну сіль, добавляють точно відмірений об'єм титрованого розчину *NaOH*, взятого у надлишку. Відбувається хімічна реакція:

$$NH_4Cl + NaOH \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + H_2O + NaCl$$

Аміак видаляють із розчину кип'ятінням розчину. Повноту видалення аміаку перевіряють індикаторним папірцем, змоченим водою (при відсутності аміаку папірець не синіє).

Розчин охолоджують, добавляють індикатор. Надлишок їдкого натру, що не прореагував з амонійною сіллю, титрують стандартним розчином соляної кислоти. Так як титрується сильний луг сильною кислотою, можна використовувати такі індикатори, як метиловий червоний або метиловий оранжевий. Фенолфталеїн як індикатор не рекомендується, оскільки можливе одержання неправильних результатів внаслідок взаємодії лугу з CO_2. За результатами аналізу мають рівність:

$$n^{\Sigma}{}_{NaOH} - n_{NaOH}{}^{надлишок} = n_{NaOH}$$

$$\Downarrow \qquad\qquad \Downarrow$$

$$n_{HCl} \qquad\qquad n_{NH_4Cl} = n_{NH_3}$$

Звідси $n_{NH_3} = n^{\Sigma}{}_{NaOH} - n_{HCl}$,

де

n_{NH_4Cl} – число моль-еквівалентів солі амонію і, відповідно, аміаку;

$n^{\Sigma}{}_{NaOH}$ – загальне число моль-еквівалентів їдкого натру, добавленого в розчин солі амонію;

n_{HCl} – число моль-еквівалентів соляної кислоти, витрачене на титрування надлишку;

$n^{\Sigma}{}_{NaOH} - n_{HCl}$ – число моль-еквівалентів їдкого натру, що прореагував із сіллю амонію і, відповідно дорівнює числу моль-еквівалентів аміаку у солі амонію.

Таким чином, масу аміаку (г) розраховують за формулою

$$m(NH_3) = \left(\frac{C(NaOH) * V(NaOH)}{1000} - \frac{C(HCl) * V(HCl)}{1000} \right) * M(1/zNH_3),$$

де

C(NaOH) і *V(NaOH)* – концентрація та об'єм розчину *NaOH*, добавленого до розчину з сіллю амонію, яка аналізується, мл;

C(HCl) і *V(HCl)* – концентрація та об'єм розчину *HCl*, витрачений на титрування надлишку *NaOH*, мл;

$M(1/z\ NH_3)$ – молярна маса еквівалента аміаку.

Молярна маса еквівалента аміаку $M(1/zNH_3) = M(NH_3)$.

Для визначення маси аміаку можна використати інший метод розрахунку (умовні позначення такі ж). Із співвідношення $C(NaOH)*V(NaOH)=C(HCl)*V(HCl)$ знаходять об'єм їдкого натру ($V^{надлишок}{}_{NaOH}$), який не прореагував із сіллю амонію:

$$V^{надлишок}{}_{NaOH} = \frac{C(HCl) * V(HCl)}{C(NaOH)}.$$

За різницею між об'ємом їдкого натру, добавленого до розчину солі, що піддається аналізу, і надлишком їдкого лугу знаходять об'єм їдкого натру (V_{NaOH}), витрачений на реакцію з сіллю амонію $V'_{NaOH} = V^{\Sigma}{}_{NaOH} - V^{надлишок}{}_{NaOH}$, відповідно, маса солі амонію в грамах

$$m(NH_3) = \frac{C(NaOH) * V'_{NaOH} * M(NH_3)}{1000}.$$

Визначення аміаку методом зворотного титрування має ряд обмежень. Він не використовується для аналізу препаратів амонійних солей, що містять вільні кислоти і інші солі, наприклад, солі алюмінію та заліза.

2.6.2. *Метод відгонки (дистиляційний метод)*

Визначення ґрунтується на відгонці аміаку разом із водяною парою у перегінному апараті і подальшому уловлюванні його певним об'ємом стандартного розчину кислоти. Частка кислоти реагує з аміаком, а надлишок її

титрують робочим розчином лугу в присутності метилового оранжевого або метилового червоного:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl,$$

$$HCl_{надлишок} + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O.$$

Вміст аміаку (г) розраховують за формулою

$$m(NH_3) = \left(\frac{C(HCl) * V(HCl)}{1000} - \frac{C(NaOH) * V(NaOH)}{1000} \right) * M(1/zNH_3),$$

де

V(HCl) – об'єм робочого розчину *HCl* , взятого для уловлювання аміаку, мл;

V(NaOH) – об'єм робочого розчину *NaOH*, витраченого на титрування надлишку кислоти, мл.

2.6.3. *Метод заміщення (формальдегідний метод)*

Є найбільш точним і найбільш зручним методом визначення аміаку в солях амонію. Суть методу полягає у тому, що амонійну сіль заміщують еквівалентною кількістю соляної кислоти, яка потім титрується стандартним розчином лугу. Таке заміщення можливе при добавленні до розчину солі амонію формальдегіду, який міститься у водному розчині у вигляді гідрату.

Формальдегід реагує з амонійними солями з утворенням гексаметилентетрааміну $(CH_2)_6N_4$ (уротропіну) і відповідної мінеральної кислоти:

$$4NH_4Cl + 6\ CH_2O \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6\ H_2O.$$

При цьому еквівалентна кількість хлороводневої кислоти, що утворилась, титрується розчином *NaOH* відомої концентрації:

$$4\ HCl + 4\ NaOH \rightarrow 4\ NaCl + 4\ H_2O.$$

Сумарне рівняння має вигляд:

$$4NH_4Cl + 6\ CH_2O + 4NaOH \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4NaCl + 10H_2O.$$

У точці еквівалентності мають рівність кількості моль-еквівалентів речовин:

$$n_{(NH_4Cli)} = n(NH_3) = n(HCl) = n(NaOH).$$

Звідки $$\frac{m(NH_3)}{M(NH_3)} = \frac{C(NaOH) * V(NaOH)}{1000};$$

$$m(NH_3) = \frac{C(NaOH) * V(NaOH) * M(NH_3)}{1000}, \quad \text{або}$$

$$m(NH_3) = T\left(NaOH / NH_3\right) * V(NaOH),$$

де $$T(NaOH / NH_3) = \frac{C(NaOH) * M(NH_3)}{1000}.$$

Вибір індикатора. У точці еквівалентності розчин містить хлористий натрій і уротропін, який є слабкою основою (К=1,4·10^{-9}). Із константи дисоціації знаходимо:

$$(CH_2)_6N_4 \cdot H_2O \Leftrightarrow (CH_2)_6N_4H^+ + OH^- \Leftrightarrow R^+ + OH^-;$$

$$K_{ROH} = \frac{\left[R^+\right] * \left[OH^-\right]}{\left[ROH\right]} = \frac{\left[OH^-\right]^2}{C_{осн}}; \quad \left[OH^-\right] = \sqrt{K_{ROH} * C_{осн}};$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_{ROH} + \frac{1}{2}\lg C_{осн} = 14 - \frac{1}{2} * 8{,}87 + \frac{1}{2} * \lg 10^{-1} = 9{,}07.$$

Використовують індикатор фенолфталеїн (*pT=9*).

Необхідні реактиви і посуд:

1. Бюретка, 25 мл.
2. Індикатор – фенолфталеїн.
3. Титрований розчин їдкого натру.
4. Нейтральний водний розчин формальдегіду.
5. Розчин солей амонію з невідомою концентрацією.
6. Колба для титрування.

Хід аналізу

До розчину, що аналізують, доливають 5 мл нейтралізованого формаліну, видержують протягом 5 хв (для проходження реакції), добавляють 7-8 крапель фенолфталеїну і титрують розчином їдкого натру до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 20-30 с.

Масу аміаку розраховують за формулою

$$m(NH_3) = T(NaOH / NH_3) * V(NaOH) = \frac{C(NaOH) * M(NH_3)}{1000} * V(NaOH).$$

Контрольні запитання:

1. При аналізі яких речовин визначають аміак?

2. Які існують методи визначення аміаку, їх переваги і недоліки?
3. Поясніть суть формальдегідного методу.
4. Розрахувати pH розчину у точці еквівалентності. Вибір індикатора.
5. Наведіть формули для розрахунку маси аміаку в усіх методах.
6. Як визначають молярну масу еквівалента аміаку?

2.7. Визначення $NaOH$ і Na_2CO_3 у суміші (Практична робота)

Визначення вмісту $NaOH$ і Na_2CO_3 у суміші має значення при контролі чистоти їдкого лугу. Як відомо, тверді луги поглинають із повітря вологу і CO_2, перетворюючись у карбонат, внаслідок чого розчин їдкого натру завжди містить домішок Na_2CO_3. У деяких випадках потрібно знати вміст $NaOH$ і Na_2CO_3 у розчині. Для вирішення цієї задачі можливо використати два методи.

Один з них базується на фіксації двох точок еквівалентності, а другий на осадженні CO_3^{2-}-іонів іонами барію і відокремлення осаду від розчину.

Метод фіксації двох точок еквівалентності

Принцип методу: визначення їдкого натру і вуглекислого натрію частіше проводять методом фіксації двох точок еквівалентності. Реакція між Na_2CO_3 і HCl протікає у дві стадії. На кривій титрування фіксуються два стрибки, які відповідають двом точкам еквівалентності.

При титруванні NaOH і Na_2CO_3 розчином HCl спочатку проходить нейтралізація всього NaOH і половини Na_2CO_3

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O,$$

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl.$$

Перша точка еквівалентності характеризується присутністю у розчині кислої солі ($NaHCO_3$); pH розчину, що містить кислу сіль, розраховують за формулою:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6{,}4 + 10{,}3}{2} = 8{,}35.$$

Першу точку еквівалентності фіксують за допомогою індикатора фенолфталеїну, який змінює своє забарвлення в інтервалі pH 10-8 з малинового в безбарвний.

Подальше титрування відповідає реакції нейтралізації гідрокарбонату:

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O.$$

У другій точці еквівалентності розчин містить окрім хлористого натрію слабку карбонатну кислоту; pH у другій точці еквівалентності розраховують, з огляду на константу дисоціації слабкої карбонатної кислоти за формулою

$$pH = \frac{1}{2} pK_1(H_2CO_3) - \frac{1}{2}\lg C(H_2CO_3);$$

$$pH = \frac{6,4}{2} - \frac{1}{2}\lg 10^{-1} = 3,69.$$

Фіксують другу точку еквівалентності за допомогою індикатора метилового оранжевого (*pT*= 3,8).

Розглянутий метод має порівняно невелику точність. Це зумовлено тим, що відношення констант іонізації K_1 : K_2 карбонатної кислоти менше 10^4, внаслідок чого стрибок *pH*, який відповідає утворенню $NaHCO_3$, недостатньо великий. Окрім цього, однією з причин, що понижують точність визначення, є поглинання CO_2 із повітря, внаслідок чого *NaOH* частково перетворюється в Na_2CO_3 у процесі аналізу.

Тому при аналізі необхідно:

1) швидко відбирати розчин;
2) відразу ж титрувати відібраний розчин;
3) поблизу точки еквівалентності слід добавляти кислоту повільно, краплями, щоб запобігти утворенню замість $NaHCO_3$ вільної H_2CO_3;
4) слід запобігати також контакту розчину з повітрям, так як розчин поглинає CO_2 із повітря.

Необхідні реактиви і посуд:

1. Бюретка, 25 мл.
2. Індикатори: фенолфталеїн і метилоранж.
3. Мірний циліндр, 50 мл.
4. Титрований розчин хлороводневої кислоти.
5. Колба для титрування, 300 мл.

Хід аналізу

До розчину, що містить суміш *NaOH* і Na_2CO_3, добавляють води до об'єму – 50-60 мл, 6-7 крапель індикатора фенолфталеїну і титрують розчином *HCl* відомої концентрації до зникнення рожевого забарвлення. Записують об'єм розчину *HCl* (V_1). Потім добавляють до розчину суміші 2 краплі метилоранжу і продовжують титрування до зміни забарвлення від жовтого до оранжевого. Записують другий загальний об'єм (V_2).

Розрахунок результатів аналізу

Якщо на титрування $NaOH + 1/2Na_2CO_3$ пішло V_1 мл HCl, а на титрування всієї суміші $NaOH + Na_2CO_3$ пішло V_2 мл HCl, то на титрування $1/2Na_2CO_3$ буде витрачено (V_2-V_1) мл HCl. На титрування усієї солі Na_2CO_3 піде 2(V_2-V_1), а на титрування *NaOH* V_2- 2(V_2-V_1)=2V_1-V_2 мл HCl. Масу *NaOH* та Na_2CO_3 у суміші розраховують за формулами:

$$m(NaOH) = \frac{C(HCl) * (2V_1 - V_2) * M(NaOH)}{1000};$$

$$m(Na_2CO_3) = \frac{C(HCl) * 2(V_2 - V_1) * M(1/2Na_2CO_3)}{1000}.$$

2.8. Визначення магнію методом кислотно-основного титрування (Практична робота)

Принцип методу. MgO і $MgCO_3$ малорозчинні у воді, але добре розчинні у сильних кислотах. У зв'язку з цим магній в указаних сполуках може бути визначений методом кислотно-основного титрування по залишку (метод зворотного титрування).

Суть методу. Наважку сполуки розчиняють у певному об'ємі стандартного розчину *HCl*. Надлишок кислоти титрують стандартним розчином *NaOH*. Має місце рівність кількостей моль-еквівалентів реагуючих речовин: *n(HCl)= n(Mg) + n(NaOH).*

Необхідні реактиви і посуд:
1. Титрований розчин *HCl*.
2. Титрований розчин *NaOH.*
3. Індикатор – метиловий оранжевий.
4. Бюретка, 50 мл.
5. Колба для титрування.

Хід аналізу

Наважку речовини, що аналізують (MgO, $MgCO_3$) близько 0,1 г переносять у колбу для титрування, добавляють з бюретки 50 мл титрованого розчину *HCl*. Суміш нагрівають до повного розчинення *MgO*. Потім розчин охолоджують, добавляють 1-2 краплі індикатора метилового оранжевого і надлишок *HCl* титрують розчином *NaOH* відомої концентрації.

Масову частку магнію розраховують за формулою

$$\omega(Mg),\% = \frac{\left(\frac{C(HCl) * V(HCl)}{1000} - \frac{C(NaOH) * V(NaOH)}{1000}\right) * M(1/2Mg)}{\text{маса наважки}} * 100\%,$$

де

V(HCl) – об'єм розчину *HCl*, взятий для розчинення наважки, (50 мл);
V(NaOH) – об'єм розчину їдкого натру, витраченого на титрування надлишку соляної кислоти.

3. МЕТОДИ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

3.1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЯ

Перманганатометрія – метод, заснований на використанні калій перманганату як титранту для визначення сполук, які мають відновні властивості [1-3,5].

Продукти відновлення перманганат-іонів можуть бути різними, в залежності від pH середовища:

– в сильнокислому середовищі: $MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$, $E^0 = 1{,}51$ В;

– в слабколужному або нейтральному середовищі: $MnO_4^- + 3e + 4H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 4OH^-$; $E^0 = 0{,}60$В.

Для аналізу частіш за все використовують окисні властивості MnO_4^--іонів в кислому середовищі, тому що продуктом їх відновлення є безбарвні іони Mn^{2+} (на відміну від бурого осаду MnO_2), на фоні яких чітко видно забарвлення від надлишкової краплі розчину титранту.

Необхідне значення pH середовища створюють за допомогою розчину сірчаної кислоти. Інші сильні мінеральні кислоти не використовують. Так, хлороводнева кислота (HCl) при певних умовах (в присутності Fe^{2+}-іонів) взаємодіє з $KMnO_4$ і відбувається індуктивна реакція окиснення хлорид-іонів:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 5C1_2 + 8H_2O.$$

Тому, калію перманганат витрачається як на окислення речовини, яка титрується, так і на часткове окиснення Cl^--іонів, тобто результати титрування виявляються завищеними.

Титрант методу — розчин калій перманганату (C1/5 $KMnO_4$) – готують і стандартизують за стандартними речовинами: щавлевою кислотою, натрію оксалатом, арсен (Ш) оксидом, сіллю Мора тощо.

Встановлення кінцевої точки титрування виконується безіндикаторним (за забарвленням надлишку перманганат-іонів) методом.

За допомогою перманганатометричного методу можна визначати низку харчових добавок: $NaNO_2$, $NaNO_3$, H_2O_2 та інші.

3.1.1. Приготування та стандартизація робочого розчину $KMnO_4$

Калій перманганат не задовольняє вимогам вихідних речовин і тому приготувати його робочий розчин виходячи з наважки немає можливості. Препарат $KMnO_4$ завжди містить домішки MnO_2 і інших продуктів його відновлення.

Розчини $KMnO_4$ нестійкі, так як має місце реакція:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \leftrightarrow 4\,MnO_2 + 3O_2 + 4OH^- \quad E^0 = 0{,}187В.$$

Швидкість цієї реакції дуже мала, її прискорюють кислоти, основи, солі мангану(II) і, особливо MnO_2 а, також нагрівання і дія світла.

Для одержання стійкого титрованого розчину $KMnO_4$ необхідно відокремити від нього манган діоксид. Оскільки запобігти реакції між перманганатом і органічними речовинами, які є у дистильованій воді, неможливо, слід дати можливість дійти цій реакції до кінця.

Після розчинення $KMnO_4$ у воді, розчин нагрівають для прискорення реакції і дають відстоятися. Відокремлюють осад MnO_2 за допомогою скляних фільтрів або зливають розчин над осадом. Зберігають розчин $KMnO_4$ у посудині із темного скла.

Робочий розчин $KMnO_4$ має концентрацію близько (C1/5 $KMnO_4$)=0,1моль/л. Для приготування 1 л розчину беруть наважку m=0,1·31,61=3,16 г, де 31,61г/моль – молярна маса еквівалента $KMnO_4$-M(1/5 $KMnO_4$).

Визначення концентрації розчину $KMnO_4$. Для визначення точної концентрації розчину калій перманганату використовують вихідні речовини: оксид арсену(As_2O_3), натрій оксалат($Na_2C_2O_4$), оксалатову кислоту($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), солі заліза(II). Найчастіше використовують оксалатову кислоту або натрій оксалат. При титруванні відбувається реакція:

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

Окиснення $C_2O_4^{2-}$ відбувається за схемою:

$$C_2O_4^{2-} - 2e \rightarrow 2CO_2$$

Особливістю цієї реакції є те, що перші краплі розчину $KMnO_4$ реагують дуже повільно і тільки у підігрітому до 70^0C розчині наступні порції титранту реагують все швидше і швидше, і нарешті, реакція стає миттєвою. Так відбуваються реакції, у яких один із продуктів є каталізатором реакції, такі реакції називаються *автокаталітичними*, а каталізатори – *автокаталізаторами*. У наведеній нами реакції автокаталізаторами є іони Mn^{2+}.

Наважку оксалатової кислоти для титрування за методом окремих наважок обчислюють, виходячи із рівності кількостей моль-еквівалентів реагуючих речовин.

$$\frac{m(H_2C_2O4 \cdot 2H_2O)}{M(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} = \frac{C(\frac{1}{5}KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)}{1000}.$$

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{0{,}05 \cdot 40 \cdot 63{,}04}{1000} = 0{,}126г,$$

де 20 – приблизний об’єм розчину $KMnO_4$ в мл, витрачений на титрування при користуванні бюреткою ємністю 50,0 мл; 63,04 г/моль-молярна маса еквівалента $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ M(1/2 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$).

Необхідні речовини та посуд:

1. Бюретка, 50,0 мл;
2. Колба для титрування;
3. Мірний циліндр, 50 мл;
4. Оксалатова кислота($H_2C_2O_4$*$2H_2O$);
5. Сірчана кислота H_2SO_4 (1:4);
6. Розчин $KMnO_4$.

Хід аналізу. Наважку оксалатової кислоти близько 0,126 г розчиняють у 40 мл води, добавляють 10 мл розчину H_2SO_4 (1:4), нагрівають суміш до 70-80^{0}С. Титрують гарячий розчин розчином $KMnO_4$ до появи рожевого забарвлення. Титрування повторюють 2-3 рази. Обчислюють концентрацію розчину калій перманганату.

$$C(\frac{1}{5}KMnO_4)=\frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)\cdot 1000}{M(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot H_2O)\cdot V(KMnO_4)}.$$

3.1.2. Якісне виявлення та перманганатометричне визначення масового вмісту натрій нітриту

Визначення нітритів полягає на їх взаємодії з калій перманганатом в кислому середовищі:

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

Напівреакція: $NO_3^- + 2e + 3H^+ = HNO_2 + H_2O$, $E^0 = 0{,}94B$

Азотиста кислота (HNO_2) нестійка, летуча, легко окислюється киснем повітря:

$$NO_2^- + H^+ \leftrightarrow HNO_2.$$

$$HNO_2 \leftrightarrow NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$$

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2.$$

При повільному титруванні азотистої кислоти перманганатом в кислому середовищі одержують занижені результати. Тому метод прямого титрування нітритів перманганатом, як правило, не використовуються. Використовується або метод зворотного титрування, коли до надлишку $KMnO_4$ додають розчин $NaNO_2$ і титрують надлишок $KMnO_4$ тим або іншим відновником, або титрують певний об'єм титрованого розчину $KMnO_4$ розчином $NaNO_2$ до обезбарвлення розчину. Останній варіант і використовується в даній роботі.

Розрахунок наважки і приготування розчину $NaNO_2$.

Для того щоб уникнути втрат при перманганатометричному визначенні нітритів титрують робочий розчин $KMnO_4$ розчином $NaNO_2$. Тому спочатку готують розчин $NaNO_2$ за наважкою солі. Розрахунок наважки $NaNO_2$

виконують виходячи із рівності кількості еквівалентів $NaNO_2$ і $KMnO_4$ при титруванні: $\frac{m(NaNO_2)\cdot V_б}{M(\frac{1}{2}NaNO_2)\cdot V_к} = \frac{C(\frac{1}{5}KMnO_4)\cdot V(KMnO_4)}{1000}$ і

$$m(NaNO_2) = \frac{C(\frac{1}{5}KMnO_4)\cdot V(KMnO_4)\cdot V_к \cdot M(\frac{1}{2}NaNO_2)}{1000\cdot V_б}$$

Якщо C(1/5 $KMnO_4$)=0,1 моль/л, V($KMnO_4$)=20,0мл, $V_к$=200,0 мл, $V_б$(об'єм розчину $NaNO_2$, що повинен витрачатись на титрування 20,0 мл $KMnO_4$)=20,0мл, M(1/2 $NaNO_2$)=34,5 г/моль, то:

$$m(NaNO_2) = \frac{0,1\cdot 20,0\cdot 200,0\cdot 34,5}{1000\cdot 20,0} = 0,69г.$$

Наважку солі $NaNO_2$ 0,6-0,7 г. Зважують на аналітичних терезах, переносять у вимірювальну колбу (200,0 мл) , розчиняють у дистильованій воді, доводять до риски водою і старанно перемішують. Потім цим розчином заповнюють бюретку і титрують розчин $KMnO_4$.

Хід аналізу. В конічну колбу відмірюють із бюретки 20,0 мл титрованого розчину $KMnO_4$, додають 50-70 мл води, 5 мл H_2SO_4 (1:4), нагрівають до ~40^0 С і титрують розчином $NaNO_2$ до обезбарвлення від однієї краплі розчину. Титрування повторюють 2-3 рази.

Масову частку $NaNO_2$ розраховують за формулою:

$$\omega(NaNO_2) = \frac{C(\frac{1}{5}KMnO_4)\cdot V(KMnO_4)\cdot V_к(NaNO_2)\cdot M(\frac{1}{2}NaNO_2)\cdot 100}{1000\cdot V_б \cdot m_{нав.}(NaNO_2)}$$

3.2. ЙОДОМЕТРИЯ

Титриметричні методи, які ґрунтуються на реакціях окиснення іонів I^- до I_2 або відновлення I_2 до I^- називають йодометрією. Для всіх йодометричних визначень характерна напівреакція[1]:

$I_2+2\bar{e} \leftrightarrow 2I^-$ E^0=0,54В.

Окисно-відновний потенціал пари $I_2/2I^-$ свідчить про те, що I_2 не є сильним окисником, а I^- не є сильним відновником. Вони займають проміжне місце між значеннями потенціалу для типових сильних окисників і відновників. Тому йодометричні методи використовують для визначення і окисників і відновників.

Робочими титрованими розчинами в йодометрії є розчин I_2 та розчин натрій тіосульфату.

Титрований розчин йоду можна приготувати, виходячи із точної наважки хімічно чистого кристалічного йоду, який після очищення за допомогою сублімації задовольняє вимогам вихідних речовин. Можна приготувати

робочий розчин йоду користуючись готовим препаратом, що є у продажу. Однак, у цьому разі титр його визначають титруванням розчином тіосульфату.

3.2.1. Приготування титрованого розчину йоду за точною наважкою хімічно чистого препарату

Кристалічний йод містить домішки хлору і брому, а також гігроскопічну воду. Очищають його за допомогою сублімації. Одержаний таким способом йод використовують, як вихідну речовину. Кристали йоду розтирають з йодидом калію та оксидом кальцію. Оксид кальцію поглинає воду, а йодид калію зв'язує хлор і бром у сполуки:

$Cl_2+2KI \rightarrow 2KCl+I_2$ $\quad$ $ICl+KI \rightarrow KCl+I_2$

$Br_2+2KI \rightarrow 2KBr+I_2$ $\quad$ $IBr+KI \rightarrow KBr+I_2$.

Суміш йоду, KI і CaO вміщують у стакан, який накривають годинниковим склом або круглодонною колбою, наповненою водою. Нагрівають суміш у стакані, при цьому йод сублімується, а потім конденсується на поверхні годинникового скла (круглодонній колбі). Чистий йод знімають із холодної поверхні скляною паличкою і переносять у скляний бокс, який зберігають у ексикаторі над хлоридом кальцію.

Щоб приготувати 500,0 мл 0,05 М розчину I_2 (для навчальних робіт використовують саме такий розчин) необхідно взяти наважку:

$$m(I_2)=\frac{C(\frac{1}{2}I_2)\cdot V(I_2)\cdot M(\frac{1}{2}I_2)}{1000}$$

або $m(I_2)=\frac{0,05\cdot 500,0\cdot 126,91}{1000}=3,1727г.$

Йод є речовиною леткою, його пара отруйна, крім того, пара йоду викликає корозію металевих деталей приладів. Всі операції з йодом слід виконувати під тягою.

Йод малорозчинний у воді, тому його розчиняють в концентрованому розчині KI, з яким він утворює розчинний комплексний іон червоно-бурого кольору $[I_3]^-$.

Щоб розчинення I_2 відбулося досить легко і швидко, необхідно брати не менш ніж трикратну кількість KI в порівнянні з масою йоду. Крім того при зважуванні необхідно враховувати леткість йоду. Тому краще зважувати йод, попередньо розчинивши його, оскільки йод в розчині KI менш леткий.

При цьому поступають наступним чином. Зважують в бюксі ~10г. KI на технічних терезах і розчиняють в 10-15 мл дистильованої води. Після того як розчин в бюксі прийме кімнатну температуру (при розчиненні KI відбувається поглинання тепла), закривають бюкс кришкою і точно зважують бюкс на аналітичних терезах. Після цього у витяжній шафі пересипають в бюкс з розчином KI зважену на технічних терезах масу I_2 в 3,1г, закривають бюкс кришкою і точно зважують бюкс на аналітичних терезах. Різниця між результатами обох зважувань дає точну величину наважки чистого йоду. Обережним перемішуванням розчину в закритому бюксі досягають повного

розчинення кристаликів йоду, після чого переливають розчин через лійку у вимірювальну колбу ємн.500мл. Ретельно ополіскують бюкс дистильованою водою, промивні води переносять теж у вимірювальну колбу, доводять водою об'єм розчину в колбі до риски, перемішують, концентрацію розчину йоду $C(\frac{1}{2}I_2)$ обчислюють за формулою

$$C(\frac{1}{2}I_2)=\frac{m(I_2)\cdot 1000}{M(\frac{1}{2}I_2)\cdot V(I_2)},$$

де $m(I_2)$ – маса наважки I_2; $M(\frac{1}{2}I_2)$ – молярна маса еквівалента I_2; $V(I_2)$ – об"єм розчину, який приготували.

Якщо титрований розчин йоду готують з неочищеного препарату, то спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім визначають точну концентрацію титруванням якою-небудь вихідною речовиною або титрованим розчином натрій тіосульфату.

3.2.2. Якісне виявлення і приготування титрованого розчину натрій тіосульфату

Пряме титрування розчину $Na_2S_2O_3$ розчином $K_2Cr_2O_7$ неможливе, так як біхромат окиснює тіосульфат натрію до політіонових кислот. Користуються методом заміщення: до розчину калію біхромату добавляють KI у надлишку, при цьому утворюється еквівалентна кількість I_2.

$$K_2Cr_2O_7+6KI+7H_2SO_4 \leftrightarrow 4K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+3I_2+7H_2O.$$

Йод, що утворився за реакцією, титрують робочим розчином натрій тіосульфату:

$$I_2+2\ Na_2S_2O_3 \leftrightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6.$$

Розчин крохмалю використовують, як індикатор, для визначення точки еквівалентності.

Хід аналізу .Наважку калію біхромату, близько 0,6 г, зважують на аналітичних терезах, переносять у мірну колбу 250,0 мл, розчиняють у воді, доводять розчин водою до риски, ретельно перемішують розчин. Відбирають піпеткою 15,0 мл розчину $K_2Cr_2O_7$, переносять його в колбу для титрування, добавляють 5 мл розчину H_2SO_4 (1:4) і приблизно 1 г сухого KI.

Обережно ополіскують горло колби, добавляють близько 50 мл води, колбу закривають і залишають на 2-3 хвилини. Потім титрують розчином $Na_2S_2O_3$, концентрацію якого визначають. Титрують до жовтого забарвлення розчину, потім добавляють близько 1 мл розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення. Розчин матиме зеленувате забарвлення солі хрому(III).

Обчислюють концентрацію розчину $Na_2S_2O_3$, виходячи із рівності кількостей моль-еквівалентів реагуючих речовин:

$$\frac{m(K_2Cr_2O_7)\cdot Vn}{M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)\cdot Vк} = \frac{C(Na_2S_2O_3)\cdot V(Na_2S_2O_3)}{1000},$$

де Vп – обєм піпетки; Vк – обєм мірної колби.

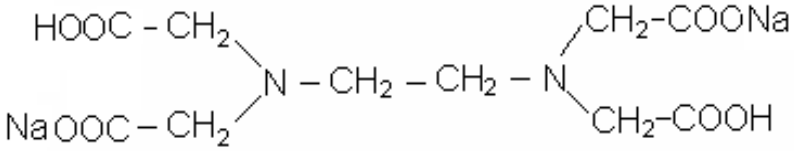
$$C(Na_2S_2O_3)=\frac{m(K_2Cr_2O_7)\cdot 1000\cdot Vn}{M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)\cdot V(Na_2S_2O_3)\cdot Vк}.$$

4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ

Комплексонометрія ґрунтується на реакціях утворення комплексів. Титрування з використанням полідентантних органічних реагентів називають *комплексонометрією*, а самі реагенти *комплексонами* [4,5].

Серед великої кількості амінополікарбонових кислот і їх солей в харчовій промисловості як харчові добавки знайшли використання динатрієва і динатрій-кальцієва

солі етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА) pK_1=2,0; pK_2=2,67; pK_3=6,16; pK_4:=10,26:



Na_2H_2Y (Е386) і Na_2CaY (Е385).

Вони використовуються як антиоксиданти і синергісти антиоксидантів, як консерванти, комплексоутворюючі агенти і диспергатори. Вони запобігають окисненню аскорбінової кислоти в соках і потемнінню картоплі при зберіганні, застосовуються для освітлення вина і пониження набрякання засолених баликових напівфабрикатів. ГДС (гранично допустиме споживання) складає 2,5 мг/кг маси тіла людини.

Використання динатрій–кальцій етилендіамінтетраацетату (ЕДТА) дозволено в країнах СНД і Європи (крім Німеччини), а динатрій етилендіамінтетраацетату – тільки в країнах СНД.

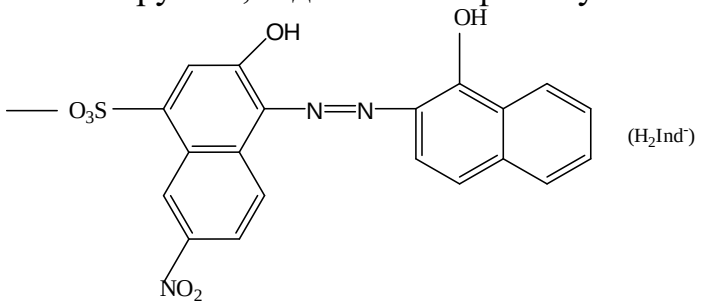
З іншого боку, здатність амінополікарбонових кислот утворювати з іонами металів стійкі внутрішньокомплексні сполуки широко використовується в аналітичній хімії в різних методах хімічного аналізу. Цей розділ аналітичної хімії отримав назву комплексонометрії, а самі реактиви-комплексонів.

В практиці використовують добре розчинну (108 г/л при 22°С) динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (комплексон III), де Y^{4-} - аніон поліамінокарбонової кислоти. Цей реагент широко відомий під торговою назвою –трилон Б. Розчинність H_4Y при 20^0С складає 0,283г в 1,0л H_2O.

4.1. Приготування титрованого розчину комплексону III

Кількісне визначення. Двозаміщена натрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти не є вихідною речовиною ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$).

Спочатку готують розчин приблизної концентрації, а потім, титруванням робочим розчином $MgSO_4$ або $ZnSO_4$ визначають точну концентрацію. Використовують в якості індикатора еріхром чорний (ЕХЧ-Т), який відноситься до барвників групи 0,0′-діоксіазонафталіну:



рК 6,3 рК 11,5

$$H_2Ind^- \leftrightarrow HInd^{2-} + H^+ \leftrightarrow Ind^{3-} + 2H^+$$

червоний синій жовто-оранжевий

Індикатор застосовують при титруванні металів в інтервалі pH=7-11, у цьому інтервалі pH індикатор має синє забарвлення, а комплекси з металами Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+} та інші–червоне забарвлення.

Кінець титрування визначається за зміною забарвлення від червоного до синього кольору:

$$M^{2+} + HInd^{2-} \leftrightarrow MInd^- + H^+$$

синій → червоний

$$MInd^- + H_2Y^{2-} + OH^- \rightarrow MY^{2-} + HInd^{2-} + H_2O$$

червоний → синій

де Y^{4-} -аніон етилендіамінтетраоцетової кислоти.

Розрахунки. Для приготування 1л 0,1 М розчину необхідно взяти наважку $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$

$$m = \frac{C \cdot V \cdot M(Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O)}{1000} = \frac{0{,}1 \cdot 1000 \cdot 372{,}2}{1000} = 37{,}22г,$$

а для приготування 200,0 мл 0,1 М розчину необхідно взяти 7,444г.

Хід аналізу. Наважку солі $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ близько 3,1 г переносять у мірну колбу ємкістю 250,0 мл. Розчиняють сіль водою і наповнюють колбу дистильованою водою до риски. Відбирають піпеткою 25,0 мл розчину і переносять його у колбу для титрування, добавляють 5 мл аміачного буферного розчину і пучку індикатора еріхром чорного Т. Суміш нагрівають до 60^0С і титрують розчином комплексону, концентрацію якого визначають, до зміни забарвлення розчину від червоно-фіолетового до синього. Поблизу точки еквівалентності розчин титранту добавляють краплями і ретельно переміщують розчин. За результатами титрування обчислюють концентрацію розчину комплексону III.

$$C(Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O) = \frac{m(MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot Vn \cdot 1000}{M(MgSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot Vк \cdot V(Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O)},$$

де Vп і Vк – об′єми піпетки і колби відповідно.

Визначенні масової частки трилону Б. Для визначення масової частки трилону Б в реактиві наважку в 7,44г переносять у вимірювальну колбу ємністю 200(250)мл, розчиняють у дистильованій воді, доводять до мітки водою і ретельно перемішують. Відбирають 20(25)мл розчину трилону Б в колбу для титрування, додають 50,0мл води, 5мл аміачноамонійного розчину, щіпку індикатора еріохром чорного Т, суміш нагрівають до 60^0С і титрують 0,1М розчином $MgSO_4$ до зміни забарвлення від синього до червоно-фіолетового. Поблизу точки еквівалентності розчин $MgSO_4$ добавляють краплями і ретельно перемішують. За результатами титрування обчислюють масову частку трилону в препараті:

$$\omega(Na_2H_2C_{10}N_2O_8 \cdot 2H_2O) = \frac{C(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4) \cdot M(Na_2H_2C_{10}N_2O_8 \cdot 2H_2O) \cdot V_k \cdot 100}{1000 \cdot V_n \cdot m_{нав}}.$$

4.2. Комплексонометричне визначення масового вмісту кальцію карбонату (Е170)

Принцип методу. Кальцій карбонат легко розчиняється в соляній кислоті:

$CaCO_3 + 2\ HC1 \leftrightarrow CaCl_2 + H_2CO_3$

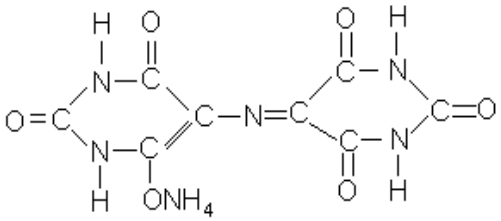
Іони кальцію, що перейшли в розчин, легко взаємодіють у лужному середовищі з комплексоном III, з утворенням стійкої внутрішньокомплексної сполуки:

$$Ca^{2+} + [H_2Y]^{2-} \rightarrow [CaY]^{2-} + 2H^+$$

Титрування виконують у присутності металіндикатора мурексиду.

Мурексид- амонійна сіль п’ятиосновної пурпурової кислоти (H_5Ind).

мурексид



В залежності від pH в розчині знаходяться різного складу протоновані форми мурексиду, які різняться між собою забарвленням:

рК 9,2 рК 10,9

$$H_4Ind^- \leftrightarrow H^+ + H_3Ind^{2-} \leftrightarrow H_2Ind^{3-} + 2H^+ .$$

фіолетово-червоне pH<9 | фіолетове pH 9,2-11 | синьо-фіолетове pH>11

Аніон індикатора H_2Ind^{3-} при pH > 11 забарвлений у синьо-фіолетовий колір. При додаванні мурексиду в лужний досліджуваний розчин, кальцій частково зв'язується мурексидом у комплекс CaH_2Ind, розчин при цьому забарвлюється в червоний колір. Якщо цей розчин титрувати розчином трилону Б відомої концентрації, то буде протікати реакція:

$$CaH_2Ind^- + [H_2Y]^{2-} = [CaY]^{2-} + H_2Ind^{3-} + 2H^+ .$$

червоний | синьо-фіолетовий

В точці еквівалентності відбувається різка зміна забарвлення від червоного до синьо-фіолетового кольору.

Хід аналізу: Наважку карбонату кальцію масою близько 1 г. зважують на аналітичних терезах, переносять у конічну колбу, додають 50 мл 1н. розчину НС1, розчин нагрівають і кип'ятять до повного розчинення наважки. Охолоджують і переносять у мірну колбу ($V_к$) на 200мл (250 мл), розчин доводять водою до мітки, ретельно перемішують. Відбирають піпеткою аліквотну частину ($V_п$) 20 (25 мл), переносять у конічну колбу для титрування, додають 10(15) мл 1н. NaOH, розбавляють дистильованою водою до 100 мл і після ретельного перемішування додають пів-лопаточки сухої індикаторної суміші. Потім при ретельному перемішуванні повільно титрують отриманий розчин розчином трилону Б відомої концентрації до переходу забарвлення з червоного у фіолетове. Розраховують масову частку карбонату кальцію за формулою

$$\omega(CaCO_3) = \frac{C(Na_2H_2Y) \cdot V(Na_2H_2Y) \cdot M(CaCO_3) \cdot Vк \cdot 100}{Vп \cdot 1000 \cdot m_{нав}} .$$

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 658 с.
2. Аналітична хімія: підручник для вищих навчальних закладів / А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва, Н.Д. Щепіна, С.М. Гождзінський / Під ред. В.М. Зайцева. – Донецьк: ДонНУ, 2009. – 415 с.
3. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навч. посібник / Д.І. Семенишин, М.М. Ларук. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 148 с.
4. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник / Л.П. Циганок, Т.О. Бубель, А.Б. Вишнікін, О.Ю. Вашкевич. – Дніпропетровськ: ДНУ ім. О. Гончара, 2014. – 252 с.
5. Теоретичні основи та способи розв’язання задач з аналітичної хімії: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів / О.А. Бугаєвський, А.В. Дрозд, Л.П. Логінова та ін. – Х.: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2003. − 320 с.