

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

ЕЛЕКТРОННЕ НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

**ТЕХНІЧНИЙ АНАЛІЗ, СТАНДАРТИЗАЦІЯ І СЕРТИФІКАЦІЯ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ (Частина 1)

для студентів хіміко-технологічного факультету
напряму підготовки:
6.051301 Хімічна технологія

Затверджено Вченою радою НТУУ «ХТФ»

Київ НТУУ «КПІ»

2012

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Технічний аналіз, стандартизація і сертифікація неорганічних речовин» для студентів хіміко-технологічного факультету. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – 60 с.

*Затверджено Вченою радою ХТФ
(Протокол №6 від 24.05.2012 р.)*

Укладачі:

Н.М. Толстопалова, канд. техн. наук, доцент;

Т.І. Обушенко, старший викладач;

В.В. Співак, асистент.

ЕЛЕКТРОННЕ НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Відповідальні редактори: І.М. Астрелін, д.т.н., професор.

Рецензент: О.В. Сангінова, к.т.н., доцент.

За редакцією укладачів

ЗМІСТ

	Стор.
Вступ	5
Охорона праці та техніка безпеки в хімічних лабораторіях	7
1 Аналіз неорганічних речовин методом кислотно-основного титрування	12
1.1 Визначення концентрації розчинів кислот та лугів	14
1.2 Аналіз аміачної води методом зворотного титрування	15
1.3 Визначення амонійних солей формальдегідним методом.....	16
1.4 Визначення концентрації сульфатної кислоти.....	18
1.5 Визначення концентрації фосфатної кислоти.....	19
1.6 Визначення вмісту фосфатної та сульфатної кислот у суміші.....	20
1.7 Визначення вмісту гідрокарбонату натрію та карбонату натрію у зразках технічної соди	23
1.8 Визначення складу суміші карбонату і луку	27
2 Аналіз неорганічних речовин методом комплексометричного титрування	33
2.1 Визначення кальцію в його сполуках	34
2.2 Визначення металів у неорганічних речовинах	37
3 Аналіз неорганічних речовин методом титрування з осадженням..	44
3.1 Аналіз технічного хлориду натрію за методом Мора.....	45
3.2 Визначення вмісту хлоридів, бромідів, роданідів та срібла за методом Фольгарда	47
4 Аналіз неорганічних речовин методом окиснення-відновлення	50
4.1 Аналіз сульфурвмісної руди на вміст сірки йодометричним методом...	51
4.2 Визначення купрум у мідному купоросі	53

4.3 Аналіз суміші сульфідів, сульфату та тіосульфату натрію	55
Список літератури	59

ВСТУП

Курс “Технічний аналіз, стандартизація і сертифікація неорганічних речовин” належить до циклу дисциплін за вибором ВНЗ (вибіркова частина програми навчання) і призначена для продовження поглиблення знань, отриманих при вивченні дисциплін «Неорганічна хімія», «Прикладна хімія», «Аналітична хімія»; набуття студентами навичок розробки та виконання хімічного експерименту при дослідженні складу та властивостей сировини і матеріалів, освоєння техніки проведення лабораторних дослідницьких робіт, одержання практичних знань в області контролю якості продукції та перебігу технологічного процесу. В умовах переходу до ринкової економіки особлива увага приділяється проблемам якості, від успішного вирішення яких частково залежить і вихід економіки України з кризового стану, підвищення добробуту населення, торгівельно-економічне співробітництво України з іншими державами, а також вихід її на міжнародні ринки збуту. Якість, продуктивність, собівартість, ціна, прибуток – тісно пов'язані між собою, тому підприємства повинні чітко визначити основні напрямки і технологічні рішення, які забезпечать випуск високоякісної, конкурентоспроможної та економічно вигідної продукції. Ще одним вагомим елементом, що характеризує систему забезпечення якості, є маркетинг, якому, на жаль, в нашій державі приділяється мало уваги. За кордоном витрачаються величезні кошти на вивчення попиту споживача, ведуться пошуки, у який спосіб повністю і своєчасно задовольнити цей попит. В умовах ринкової економіки успіх буде сприяти тим, хто навчиться найкраще вивчати ринки збуту та виготовляти конкурентоспроможну, економічно вигідну продукцію, що буде мати попит у споживача. Важливими елементами підвищення ефективності експорту промислової продукції є її якість та адаптація продукції до умов зовнішнього ринку. Питання якості

пов'язане з "технічними бар'єрами у торгівлі". При цьому мається на увазі відповідність експортної продукції до певних технічних вимог, які частіше за все приймають форму стандартів, технічних умов, правил тестування (метрологія) і сертифікації. Економіка держави може працювати ефективно тільки за умов чіткої і узгодженої дії всіх згаданих елементів. Виникнення будь-яких невідповідностей в одному з елементів неминуче відбивається на стані економіки в цілому. Це, в першу чергу, стосується діяльності з питань стандартизації, метрології та сертифікації.

Мета лабораторного практикуму:

- опанування методики хімічного аналізу сировини і продуктів;
- виконання відповідних технологічних розрахунків;
- ознайомлення з типовими хіміко-технологічними процесами на лабораторних модельних установках;
- аналіз ефективності розглянутого технологічного процесу.

Дані методичні рекомендації визначають порядок виконання, обсяг і зміст звітів з лабораторних робіт та порядок захисту виконаних робіт.

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ХІМІЧНИХ ЛАБОРАТОРІЯХ

Загальні правила поведінки в хімічній лабораторії:

- в лабораторії дозволяється виконувати лише ту роботу, яка передбачена навчальною програмою. Самовільне (тобто без узгодження з викладачем) виконання інших робіт студентам заборонено;
- забороняється розпочинати роботу, доки не стане зрозумілою її мета, не перевірено наявність обладнання, необхідного для виконання роботи (посуду, приладів, реактивів). Ступінь готовності студентів до виконання поточної лабораторної роботи визначає викладач;
- забороняється залишати робоче місце без дозволу викладача під час всього заняття. Час на перерву узгоджується з викладачем;
- лабораторні роботи слід виконувати в робочому халаті. Звичайний одяг для виконання лабораторних робіт має бути зручним, відповідати сезонним умовам та не мати зайвої фурнітури і вільних незакріплених елементів;
- дії при виконанні лабораторних робіт мають бути чіткими. Працювати слід без метушні, уникати різких рухів;
- в лабораторії слід дотримуватись тиші та порядку, не розмовляти голосно;
- до хімічної лабораторії забороняється приносити і вживати продукти харчування та напої;
- забороняється пробувати на смак та вдихати хімічні речовини;
- в лабораторії забороняється користуватися будь-якими індивідуальними електронними засобами відтворення звуку (мобільними телефонами та плеєрами), які відволікають увагу від виконання лабораторних робіт;

– забороняється захаращувати робоче місце сторонніми предметами.

Основні вимоги техніки безпеки під час виконання лабораторних робіт

Під час роботи в лабораторії слід пам'ятати, що, виконуючи експеримент, необхідно бути обережним і уважним. Слід дотримуватись безпечних прийомів роботи згідно з протоколом лабораторної роботи, що виконується. У разі сумнівів щодо виконання конкретної операції слід звернутися до викладача або лаборантів.

Під час використання електроприладів не слід забувати, що напруга 220 В може бути смертельною для людини. Перед користуванням різними електроприладами, які живляться від мережі (муфелі, сушильні шафи, електроплитки, мішалки з електричним приводом тощо), потрібно впевнитись у наявності заземлення та справності електрошнура (перевірити справність ізоляції). Якщо відчувається запах паленої гуми, пластмаси чи чого-небудь іншого, слід відразу вимкнути нагрівний прилад і повідомити викладача або учбово-допоміжний персонал.

Крім електричних, в лабораторіях користуються газовими та іншими нагрівальними приладами. Не можна залишати пальники без нагляду. Нагрівні прилади не повинні встановлюватися безпосередньо на дерев'яних або пластикових поверхнях лабораторних столів; під них підкладають листи азбесту, керамічну плитку тощо.

У лабораторії обов'язково повинні бути вогнегасники. Слід ознайомитись з правилами користування ними і схемою їх розташування в лабораторії.

З отруйними та леткими речовинами працюють лише у витяжній шафі. Будь яку речовину в рідкому стані слід набирати в піпетку лише за допомогою гумової груші або спеціального дозатора.

При роботі з посудом, що піддається нагріву, треба пам'ятати основне правило *«Гарячий та холодний посуд виглядають однаково»* і для перенесення нагрітого посуду слід користуватися теплоізоляційними матеріалами, не утримуючи його голими руками.

При розведенні розчинів реактивів треба вливати рідину з більшою густиною в рідину з меншою густиною і додавати малими порціями при постійному перемішуванні. Таким чином запобігають можливості розбризкування розчину внаслідок виділення значних кількостей теплоти і закипання рідини при виділенні теплоти розведення. Наприклад, при розведенні сульфатної кислоти, саме кислоту додають до води, а не навпаки. Внаслідок цього кислота розподіляється у воді і вода не розбризкується.

Під час виконання лабораторних робіт дозволяється користуватися лише тими реактивами, на яких є відповідні написи або етикетки. Сухі речовини дозволяється відбирати лише спеціально призначеним інструментом - ложечкою або шпателем.

Не можна відбирати різні реактиви або реактиви із різного посуду одним і тим же інструментом - піпеткою, ложечкою, шпателем тощо, попередньо не вимивши цей інструмент. Надлишок реактивів не можна висипати (вилити) до того самого посуду, з якого вони були взяті, а тільки в спеціально призначені для цього ємкості.

Основні правила надання невідкладної медичної допомоги

У разі отримання термічних опіків (полум'ям пальника або нагрітими предметами) уражене місце слід обробити етиловим спиртом або рідиною від опіків (з аптечки), після чого накласти суху стерильну пов'язку або чисту тканину і звернутись до лікаря.

У разі отруєння газами потерпілого слід перш за все вивести на свіже повітря.

Якщо на обличчя або руки потраплять бризки кислоти, слід негайно зняти їх ватним тампоном (у разі відсутності, можна скористатися носовою хустинкою), потім змити їх під струменем води, після чого промити уражене місце 3%-вим розчином гідрокарбонату натрію (питної соди).

Луг знімають також спочатку тампоном, потім змивають водою доти, доки уражена ділянка не перестане бути слизькою на дотик. Потім промити це місце 2%-вим розчином оцтової, борної чи лимонної кислоти і накласти марлеву пов'язку.

При порізах слід впевнитись у відсутності уламків скла у рані, після чого її обробляють розчином йоду або 3%-вим розчином перексиду водню, змащуючи не саму рану, а шкіру навкруг неї. При сильній кровотечі слід перев'язати уражену ділянку і викликати лікаря.

Порядок допуску, виконання та захисту лабораторної роботи

На лабораторне заняття слід з'являтися вчасно, згідно з навчальним розкладом. Запізнення на заняття неприпустимі. Студенти повинні бути підготовленими з даної теми, мати написаний протокол лабораторної роботи. На початок заняття протокол повинен мати перші чотири розділи згідно змісту (див. нижче). Дозвіл починати роботу дає викладач після відповідей студентів на запитання згідно змісту перших чотирьох розділів.

Самостійно починати виконувати лабораторну роботу забороняється.

Зміст протоколу лабораторних робіт:

1. Мета роботи.
2. Стислі теоретичні відомості.
3. Порядок виконання роботи.
4. Методи хімічного аналізу досліджуваних речовин.
5. Результати аналізів, кінцевих і проміжних обчислень.
6. Висновки.

Під час виконання лабораторної роботи треба уважно стежити за ходом експерименту і фіксувати всі зміни, що відбуваються, в протоколі лабораторної роботи. Зміни фіксуються звичайною ручкою (не олівцем), ведення чернетки протоколу лабораторних робіт є зайвим і не рекомендується. Ведення протоколу є індивідуальною і обов'язковою для кожного студента процедурою. Записи повинні бути чіткими та акуратними, щоб в них легко можна було розібратись під час перевірки результатів виконання лабораторної роботи.

Після виконання роботи потрібно вимити хімічний посуд, привести робоче місце в порядок і здати його навчально-допоміжному персоналу.

Після оформлення роботи студент захищає її.

1 АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРУВАННЯ

Мета роботи: ознайомитися з теоретичними основами методу кислотно-основного титрування, вивчити основні різновиди методу, що застосовуються в хімічній технології неорганічних речовин, набути практичних навичок виконання об'ємного аналізу, виконати аналіз розчинів кислот, лугів, солей та їх сумішей, зробити необхідні розрахунки, порівняти результати, отримані різними методами.

Стислі теоретичні відомості

Кислотно-основне титрування іноді називають методом нейтралізації. В якості робочих розчинів для титрування застосовують кислоти і луги. Цим методом визначають концентрацію розчинів кислот, лугів, солей слабких кислот, чи слабких основ, а іноді речовин, які реагують з такими солями. Можна окремо визначати компоненти, які мають різні кислотно-основні властивості, у їх суміші. Застосування неводних розчинників (спирт, ацетон та ін.), в яких ступінь дисоціації кислот і основ дуже змінюється, дає змогу збільшити число речовин, які можна визначати методом нейтралізації.

Основним рівнянням процесу нейтралізації у водних розчинах є взаємодія йонів гідроксонію (або водню) з йонами гідроксиду, що супроводжується утворенням малодисоційованих молекул води:



або



Методи нейтралізації дозволяють кількісно визначати кислоти (за допомогою титрованих розчинів лугів), основи (за допомогою титрованих розчинів кислот) та інші речовини, що реагують у стехіометричному співвідношенні з кислотами та основами у водних розчинах (наприклад, солі амонію, які реагують з лугами; карбонати, які реагують з кислотами, тощо).

У випадку титрування розчинів можливі два варіанти проведення процесу:

1) пряме титрування – аліквоту аналізованого розчину титрують стандартним розчином;

2) зворотне титрування – до аліквоти аналізованого розчину додають відому надлишкову кількість стандартного розчину і відтитровують надлишок іншим стандартним розчином. Наприклад, у випадку титрування концентрованого розчину аміаку до аліквоти додають певну кількість стандартного розчину HCl , а потім надлишок кислоти відтитровують стандартним розчином NaOH .

Точне встановлення точки еквівалентності, тобто того моменту, коли кількість доданого реактиву стане еквівалентною кількості речовини, що з ним реагує, має дуже важливе значення в об'ємному аналізі взагалі та в методі нейтралізації зокрема. Практично момент еквівалентності (точку еквівалентності) встановлюють індикаторним методом за зміною забарвлення індикатора, 1÷2 краплі якого додають у розчин, що титрується.

Індикатори, які застосовують в методі кислотно-основного титрування, являють собою органічні речовини – це слабкі електроліти, що мають кислотні або основні властивості. Забарвлення кислотних форм цих індикаторів відрізняються від забарвлень основних форм.

Кислотно-основні індикатори змінюють своє забарвлення при дії кислот та лугів. Ці зміни забарвлення залежать від ступеня зміни концентрації йонів водню (рН розчину).

Область значень рН, в якій стає видимою зміна кольору індикатору, називають інтервалом переходу індикатора.

1.1 Визначення концентрації розчинів кислот та лугів

Матеріали та обладнання

Стандартні розчини NaOH та HCl: 0,1 моль/дм³ або 1 моль/дм³.

Розчини індикаторів: фенолфталеїну, метилового оранжевого, метилового червоного.

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка.

Аналітичні терези.

Метод піпетування

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача розчин кислоти приблизної концентрації.
2. В разі необхідності розрахувати у скільки разів потрібно розвести вихідний розчин.
3. Взяти аліквоту розчину, перенести її до конічної колби і титрувати стандартним розчином титранту в присутності індикатору, фіксуєючи об'єм витраченого реагенту (повторити кілька разів, доти, поки різниця між результатами паралельних дослідів не буде переважати 0,1 см³).
4. Розрахувати середній об'єм реагенту, що пішов на титрування.
5. Розрахувати концентрацію досліджуваного розчину (виданого викладачем).

6. Повторити пункти 3-5, використовуючи по черзі індикатори метиловий оранжевий, метиловий червоний та фенолфталеїн.
7. Порівняти результати, отримані при використанні різних індикаторів.
8. Зробити висновки.

Метод точних наважок

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача склянку з твердим лугом.
2. Розрахувати наважку лугу, яку необхідно взяти для аналізу.
3. Зважити на аналітичних терезах розраховану наважку лугу у попередньо зваженому бюксі (всі маси записувати з чотирма знаками після коми!)
4. Кількісно перенести наважку з бюксу до конічної колби, додати дистильованої води, розчинити зразок речовини, і титрувати стандартним розчином кислоти в присутності індикатора метилового оранжевого або фенолфталеїну (за завданням викладача).
5. Зафіксувати об'єм кислоти, що пішов на титрування.
6. Розрахувати відсотковий вміст лугу у вихідному (твердому) зразку.
7. Повторити пункти 3 – 6 мінімум три рази.
8. Порівняти отримані результати.
9. Зробити висновки.

1.2 Аналіз аміачної води методом зворотного титрування

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин HCl : 0,1 моль/дм³ або 1 моль/дм³.

Стандартний розчин $NaOH$: 0,1 моль/дм³ або 1 моль/дм³.

Розчин індикатору метилового оранжевого.

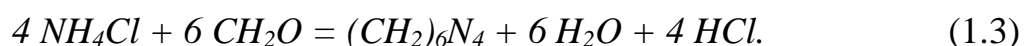
Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача розчин аміаку (приблизної концентрації).
2. В разі необхідності розрахувати у скільки разів потрібно розвести вихідний розчин.
3. До конічної колби, що містить певну кількість стандартного розчину кислоти додати аліквоту досліджуваного розчину аміаку (для більш точного визначення кількість кислоти має бути вдвічі більшою, ніж аліквота аміаку).
4. Титрувати вміст колби стандартним розчином лугу в присутності метилового оранжевого, фіксуючи об'єм титранту (повторити кілька разів, доти, поки різниця між результатами паралельних дослідів не буде переважати $0,1 \text{ см}^3$).
5. Розрахувати середній об'єм лугу, що пішов на титрування.
6. Розрахувати концентрацію аміаку у вихідному (заданому викладачем) розчині.
7. Зробити висновки.

1.3 Визначення амонійних солей формальдегідним методом

Одним з найточніших методів визначення солей амонію є формальдегідний метод. Він оснований на реакції:



Кислоту, яка утворюється в результаті реакції, титрують розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну. Точка еквівалентності

лежить в інтервалі $\text{pH} > 7$, так як одним з продуктів реакції є слабка основа – гексаметилтетрамін (уротропін), крім того, формальдегід часто містить домішки мурашиної кислоти, яка при взаємодії з лугом утворює форміат натрію, що також підвищує значення pH реакційного середовища.

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин NaOH : 0,1 моль/дм³ або 1 моль/дм³.

Формальдегід CH_2O : 20%-вий розчин.

Розчин індикатору метилового оранжевого.

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача пробу для аналізу.
2. Приготувати розчин солі амонію, тієї ж концентрації, що і титрант.
3. До аліквоти досліджуваного розчину (рекомендовано $V_{\text{ал.}} = 20 \text{ см}^3$) додати розчин формальдегіду (в два рази менше, ніж об'єм аліквоти) та залишити на 1-2 хв, після чого відтитрувати стандартним розчином гідроксиду натрію в присутності індикатору фенолфталеїну, фіксуючи об'єм витраченого реагенту (повторити кілька разів, доти, поки різниця між результатами паралельних дослідів не буде переважати $0,1 \text{ см}^3$).
4. Розрахувати середній об'єм реагенту, що пішов на титрування.
5. Повторити пункти 3-4, але без додавання аліквоти досліджуваного розчину (для визначення поправки на вміст мурашиної кислоти у формальдегіді).
6. Середній об'єм реагенту, що пішов на титрування формальдегіду, відняти від об'єму гідроксиду натрію, розрахованого за пунктом 4.

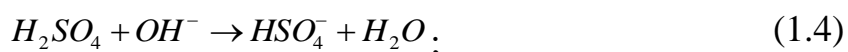
7. Розрахувати концентрацію досліджуваного розчину солі амонію (виданого викладачем) або масову частку солі амонію в технічному продукті.

1.4 Визначення концентрації сульфатної кислоти

Визначення H_2SO_4 базується на титруванні її розчинів стандартним розчином гідроксиду натрію. Можна також титрувати стандартні (титровані) розчини $NaOH$ розчином кислоти, що визначається, розраховану наважку якої попередньо розводять дистильованою водою до певного об'єму.

Як індикатор застосовують метиловий оранжевий або метиловий червоний, але можна титрувати з фенолфталеїном.

Під час титрування перебігають наступні реакції:



Нейтралізація сульфатної кислоти відбувається у дві стадії, але так як H_2SO_4 та HSO_4^- досить сильні кислоти, то при титруванні водних розчинів сульфатної кислоти спостерігається лише один стрибок титрування та одна точка еквівалентності.

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин $NaOH$: 0,1 моль/дм³ або 1 моль/дм³.

Розчини індикаторів: фенолфталеїну, метилового оранжевого, метилового червоного.

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача розчин сульфатної кислоти приблизної концентрації.
2. В разі необхідності розрахувати у скільки разів потрібно розвести вихідний розчин.
3. Взяти аликвоту розчину, перенести її до конічної колби і титрувати стандартним розчином лугу в присутності індикатора, фіксуючи об'єм витраченого реагенту (повторити кілька разів, доти, поки різниця між результатами паралельних дослідів не буде переважати $0,1 \text{ см}^3$).
4. Розрахувати середній об'єм гідроксиду натрію, що пішов на титрування.
5. Розрахувати концентрацію досліджуваного розчину сульфатної кислоти (виданого викладачем).
6. Повторити пункт 3-5, використовуючи по черзі індикатори метиловий оранжевий, метиловий червоний та фенолфталеїн.
7. Порівняти результати, отримані при використанні різних індикаторів.
8. Зробити висновки.

1.5 Визначення концентрації фосфатної кислоти

Фосфатна кислота є триосновною. Відношення $K_1:K_2$ і $K_2:K_3$ більше 10^4 , тому теоретично відтитрувати можна кожний із трьох йонів водню; але, так як K_3 дуже мала, практично можливо титрувати тільки перші два йони водню, тобто кислоти H_3PO_4 й $H_2PO_4^-$, застосовуючи відповідні індикатори: метиловий оранжевий і тимолфталеїн відповідно.

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин NaOH: 0,1 моль/дм³ або 1 моль/дм³.

Розчини індикаторів: тимолфталейну, метилового оранжевого.

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка.

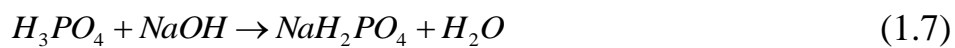
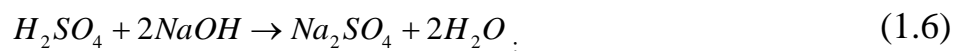
Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача розчин фосфатної кислоти приблизної концентрації.
2. В разі необхідності розрахувати у скільки разів потрібно розвести вихідний розчин.
3. Взяти аликвоту досліджуваного розчину, перенести її до конічної колби і титрувати стандартним розчином лугу в присутності метилового оранжевого до зміни забарвлення з рожевого на жовтий, фіксуючи об'єм титранту (повторити кілька разів, доти, поки різниця між результатами паралельних дослідів не буде переважати 0,1 см³).
4. Розрахувати середній об'єм лугу, що пішов на титрування.
5. Розрахувати масу кислоти у вихідному (виданому викладачем) зразку.
6. Повторити пункти 3-5, використовуючи індикатор тимолфталейн.
7. Порівняти результати, отримані при титруванні в присутності різних індикаторів.
8. Зробити висновки.

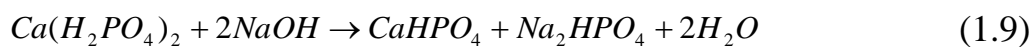
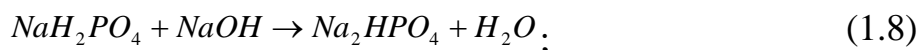
1.6 Визначення вмісту фосфатної та сульфатної кислот у суміші

В основі методу лежить титрування суміші кислот або фосфатної кислоти й однозаміщеного фосфату кальцію розчином лугу спочатку в присутності метилового оранжевого, а потім у присутності фенолфталейну. У

першому випадку відтитровуються обидва йони водню сульфатної кислоти та один фосфатної:



У другому випадку відтитровується другий йон водню фосфатної кислоти і один однозаміщеного фосфату кальцію:



Як видно з наведених рівнянь, при титруванні суміші кислот у присутності фенолфталеїну можна визначити кількість фосфатної кислоти, а при титруванні в присутності метилового оранжевого – суму фосфатної та сульфатної кислот. За різницею між результатами першого й другого титрування обчислюють вміст сульфатної кислоти. У випадку відсутності сульфатної кислоти, тобто при наявності в суміші фосфатної кислоти й однозаміщеного фосфату кальцію, при титруванні проби розчином лугу в присутності метилового оранжевого визначається фосфатна кислота, а потім у присутності фенолфталеїну – сума фосфатної кислоти й однозаміщеного фосфату кальцію. За різницею обчислюють вміст $Ca(H_2PO_4)_2$. При перерахуванні останнього на сульфатну кислоту отриманому результату надають знак “мінус”. Це вказує на нестачу сульфатної кислоти в порівнянні з її кількістю, необхідною для повного розкладання фосфатної сировини до фосфатної кислоти.

Для аналізу суміші кислот беруть деяку кількість екстракційної пульпи, отриманої при обробці фосфату сульфатною кислотою, і відфіль-

творюють. Потім відбирають піпеткою певний об'єм фільтрату і переносять до мірної колби, яку доводять до мітки дистильованою водою. Розчин у колбі добре перемішують. Відбирають аліквоту, переносять до конічної колби, додають індикатор метиловий оранжевий й титрують розчином NaOH до жовтого забарвлення. Відзначають об'єм лугу V_1 , який пішов на титрування. Після цього додають у розчин фенолфталеїн, титрують далі розчином NaOH до появи нового забарвлення. Відзначають об'єм лугу V_2 , який пішов на друге титрування.

Якщо $V_1 > V_2$, то в розчині присутні сульфатна й фосфатна кислоти.

Матеріали та обладнання

Стандартні розчини NaOH: 0,1 моль/дм³ або 1 моль/дм³.

Розчини індикаторів: фенолфталеїну, метилового оранжевого.

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка.

Порядок виконання аналізу

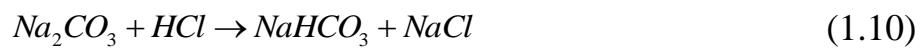
1. Отримати у викладача зразок суміші кислот.
2. В разі необхідності розрахувати у скільки разів потрібно розвести вихідний розчин.
3. Відібрати аліквоту, перенести її до конічної колби, додати індикатор метиловий оранжевий й титрувати розчином NaOH до жовтого забарвлення.
4. Зафіксувати об'єм лугу, що пішов на титрування за метиловим оранжевим (V_1).
5. Відібрати аліквоту того ж об'єму, що і для титрування з метило-оранжем, але додати до розчину фенолфталеїн і відтитрувати розчином NaOH до появи забарвлення.

6. Зафіксувати об'єм лугу, що пішов на титрування за фенолфталеїном (V_2).
7. Повторити п. п. 3 – 6 мінімум три рази.
8. Розрахувати вміст кислот в досліджуваному розчині.

1.7 Визначення вмісту гідрокарбонату натрію та карбонату натрію у зразках технічної соди

Залежно від способу одержання і від сорту соди вміст у препараті чистого карбонату натрію може бути різним. Основними домішками є хлорид і сульфат натрію, іноді гідроксид натрію, невелика кількість нерозчинного залишку та ін. Крім того, безводна сода дуже гігроскопічна. Якість препарату соди визначається відсотковим вмістом чистого карбонату натрію. Для визначення вмісту Na_2CO_3 соду розчиняють у воді і титрують розчином хлороводневої кислоти з молярною концентрацією еквівалента $0,1$ моль/дм³ в присутності індикатора метилового оранжевого.

Визначення Na_2CO_3 і NaHCO_3 в суміші проводять, наприклад, щоб оцінити якість гідрокарбонату натрію, який може містити від 1,5 до 4,5% карбонату натрію. Метод ґрунтується на тому, що реакція між карбонатом натрію і хлороводневою кислотою відбувається у дві стадії. Спочатку кислота нейтралізує карбонат „наполовину” за реакцією:



Потім гідрокарбонат натрію, який утворився, реагує з хлороводневою кислотою:



Крива титрування карбонату натрію хлороводневою кислотою має два стрибки, тобто реакція характеризується двома точками еквівалентності. Перша точка еквівалентності встановлюється після того, як весь карбонат натрію нейтралізувався кислотою за рівнянням (1.10); у цей момент розчин містить тільки гідрокарбонат натрію і хлорид натрію. Величина pH у першій точці еквівалентності [1]:

$$pH = (pK_1 + pK_2) / 2 = (6,5 + 10,2) / 2 = 8,35 . \quad (1.12)$$

Тому найкращим індикатором для титрування до першої точки еквівалентності є фенолфталеїн.

Друга точка еквівалентності встановлюється після того, як весь гідрокарбонат натрію нейтралізувався кислотою за рівнянням (1.11). Розчин у другій точці еквівалентності насичений оксидом вуглецю (IV) і містить тільки хлорид натрію. Числове значення pH можна визначити за рівнянням:

$$pH = pK_1 / 2 - \lg C_{\text{св}} / 2 = 6,5 / 2 - \lg(5 \cdot 10^{-2}) = 3,9 . \quad (1.13)$$

Тому при титруванні для встановлення другої точки еквівалентності найкраще застосувати метиловий оранжевий.

Основний недолік цього методу полягає в тому, що важко точно визначити першу точку еквівалентності.

Кращі результати дістають при титруванні зі «свідком». Як свідок застосовують щойно приготовлений розчин чистого NaHCO_3 .

Вміст Na_2CO_3 і NaHCO_3 у пробі обчислюють за наступними формулами:

1) для методу піпетування:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_{\kappa} \cdot V_1 \cdot E \cdot V_{\kappa}}{g \cdot V_{\text{ал}}} \cdot 100\% ; \quad (1.14)$$

2) для методу точних наважок:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C_{\kappa} \cdot V_1 \cdot E}{g \cdot 1000} \cdot 100\% , \quad (1.15)$$

де C_{κ} – молярна концентрація еквівалента розчину кислоти, моль/дм³; V_1 – об'єм хлороводневої кислоти, витраченої на титрування, см³; E – молярна маса еквівалента карбонату натрію, г/моль; V_{κ} – об'єм мірної колби, в якій розчинили наважку, см³; $V_{ал}$ – об'єм аліквоти, см³; g – маса наважки, г.

На титрування NaHCO_3 витрачено $(V_2 - V_1)$ см³ кислоти. Але не всю цю кількість треба брати до уваги при обчисленні результатів аналізу. Насправді, $(V_2 - V_1)$ см³ хлороводневої кислоти витрачено на титрування не тільки тієї кількості NaHCO_3 , яка була у початковій пробі, а й на нейтралізацію кількості NaHCO_3 , що утворилася за реакцією (1) між карбонатом натрію і кислотою. На титрування Na_2CO_3 до утворення NaHCO_3 витрачено V_1 см³ кислоти; отже, на нейтралізацію NaHCO_3 , який утворився при реакції між Na_2CO_3 і HCl , було витрачено ще таку саму кількість соляної кислоти, тобто V_1 см³. Тому кількість кислоти, витраченої на титрування NaHCO_3 , який містився в початковій пробі, дорівнює $(V_2 - V_1) - V_1$, тобто $(V_2 - 2V_1)$ см³. Відсотковий вміст гідрокарбонату натрію обчислюють за рівнянням:

1) для методу піпетування:

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{C_{\kappa} \cdot (V_2 - 2V_1) \cdot E \cdot V_{\kappa}}{g \cdot V_{ал} \cdot 1000} \cdot 100\% ; \quad (1.16)$$

2) для методу точних наважок:

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{C_{\kappa} \cdot (V_2 - 2V_1) \cdot E}{g \cdot 1000} \cdot 100\% , \quad (1.17)$$

де E – молярна маса еквівалента $NaHCO_3$, г/моль; V_1 – об'єм хлороводневої кислоти, витраченої на титрування з фенолфтолеїном, см³; V_2 – об'єм хлороводневої кислоти, витраченої на титрування з фенолфталеїном та метиловим оранжевим, см³.

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин HCl; 0,1 моль/дм³ або 1 моль/дм³.

Розчини індикаторів: фенолфталеїну, метилового оранжевого.

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка, бюкс, лійка.

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача зразок досліджуваної речовини.
2. Розрахувати наважку, яку необхідно взяти для титрування.
3. Зважити на аналітичних терезах розраховану наважку зразка солі у попередньо зваженому бюксі.

В залежності від варіанту, перейти до потрібного пункту 4 або 5 (див. таблиця 1.1).

4. Розчинити наважку в дистильованій воді в мірній колбі. Відібрати аліквоту розчину і перенести її до конічної колби.
5. Наважку перенести до конічної колби та додати довільну кількість дистильованої води.
6. Додати індикатор фенолфталеїн і титрувати стандартним розчином кислоти до зникаючого рожевого забарвлення (в разі повного знебарвлення розчин буде перетитрований!). Зафіксувати об'єм розчину кислоти, що пішов на титрування за фенолфталеїном.

7. До відтитрованого за фенолфталеїном розчину додати метиловий оранжевий і продовжувати титрування до переходу забарвлення з жовтого до оранжевого (в разі переходу до рожевого розчин вважається перетитрованим!). Зафіксувати об'єм розчину кислоти, що пішов на титрування за метиловим оранжевим.
8. Повторити п. п. 4(5) – 7 мінімум три рази.
9. Розрахувати масові частки Na_2CO_3 та $NaHCO_3$ у досліджуваному зразку солі.
10. Зробити висновки.

Таблиця 1.1 – Варіанти виконання аналізу

Варіант 1	Варіант 2	Варіант 3	Варіант 4	Варіант 5
Метод піпетування			Метод точних наважок	
Спільна аліквота для обох індикаторів	Спільна аліквота для обох індикаторів	Окрема аліквота для кожного з індикаторів	Спільна наважка для обох індикаторів	Спільна наважка для обох індикаторів
Загальний об'єм титранту для обох індикаторів	Окремі об'єми титранту для кожного з індикаторів	Окремі об'єми титранту для кожного з індикаторів	Загальний об'єм титранту для обох індикаторів	Окремі об'єми титранту для кожного з індикаторів

1.8 Визначення складу суміші карбонату і лугу

Визначення вмісту Na_2CO_3 та $NaOH$ в суміші може бути виконано двома методами, що базуються на різних принципах.

Перший метод полягає в тому, що спочатку титрують аналізовану суміш кислотою в присутності фенолфталеїну. При цьому нейтралізується весь $NaOH$ та „наполовину” Na_2CO_3 , що перетворюється на $NaHCO_3$. Цим шляхом можна встановити, який об'єм кислоти (V'_{HCl}) іде на титрування

$NaOH$ та $\frac{1}{2}Na_2CO_3$. Потім розчин дотитрують кислотою в присутності метилового оранжевого. Так встановлюють, який об'єм кислоти потрібний на титрування $NaHCO_3$, який утворився з Na_2CO_3 , тобто половини Na_2CO_3 .

Таким чином, користуючись двома індикаторами, вдається спостерігати дві точки еквівалентності: першу, коли повністю нейтралізовано $NaOH$ та „наполовину” Na_2CO_3 , та другу, коли нейтралізується $NaHCO_3$. В цей момент настає повна нейтралізація суміші $Na_2CO_3 + NaOH$.

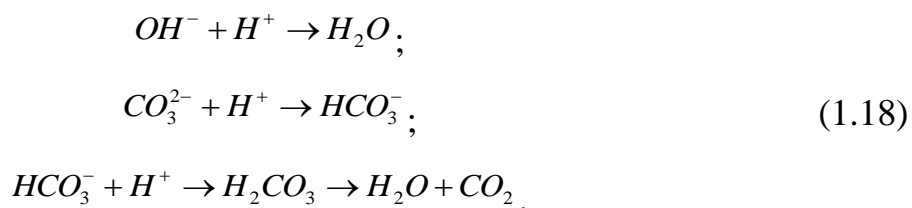
В першій точці еквівалентності pH 8,35, згідно (1.12).

Отже, коли гідроксид натрію буде повністю нейтралізований, а карбонат натрію перетвориться на гідрокарбонат, розчин стане слабо лужним. Цей момент фіксують за допомогою фенолфталеїну, який змінює свій колір в інтервалі pH 8,0 – 10,0.

У другій точці еквівалентності pH 3,9, згідно (1.13).

Цей момент фіксують за допомогою метилового оранжевого, який змінює своє забарвлення в інтервалі pH 3,1 – 4,4.

Рівняння реакцій:



До досліджуваного розчину додають індикатор фенолфталеїн та титрують розчином HCl до знебарвлення. Фіксують об'єм, що пішов на титрування за фенолфталеїном – V_{HCl}^1 , см³. Потім додають індикатор метиловий оранжевий та титрують до появи оранжевого забарвлення. Закінчивши титрування, фіксують витрачену кількість кислоти – V_{HCl}^2 , см³.

Титрування краще проводити зі «свідками».

Лужні розчини легко поглинають CO_2 з повітря. Тому відміряний об'єм аналізованого розчину титрують одразу і швидко, уникаючи сильного збовтування.

Знаючи V_{HCl}^1 (перше значення за шкалою бюретки) та V_{HCl}^2 (друге значення за шкалою бюретки), можна розрахувати вміст в суміші Na_2CO_3 та $NaOH$, скориставшись відповідними формулами. Якщо на титрування $NaOH + \frac{1}{2}Na_2CO_3$ пішло V_{HCl}^1 см³, а на титрування суміші $Na_2CO_3 + NaOH$ пішло V_{HCl}^2 см³, то на титрування $\frac{1}{2}Na_2CO_3$ буде витрачено:

$$V_{HCl}^3 = V_{HCl}^2 - V_{HCl}^1. \quad (1.19)$$

На титрування всього Na_2CO_3 :

$$V_{HCl}^4 = 2 \cdot V_{HCl}^3 = 2(V_{HCl}^2 - V_{HCl}^1). \quad (1.20)$$

На титрування $NaOH$:

$$V_{HCl}^5 = V_{HCl}^2 - V_{HCl}^4 = V_{HCl}^2 - 2(V_{HCl}^2 - V_{HCl}^1) = 2V_{HCl}^1 - V_{HCl}^2. \quad (1.21)$$

Якщо відома наважка суміші $Na_2CO_3 + NaOH$, розчинена в V_k (загальний об'єм розчину), то можна розрахувати відсотковий вміст окремих компонентів суміші, помноживши $g(Na_2CO_3)$ та $g(NaOH)$ на 100 та розділивши на величину наважки.

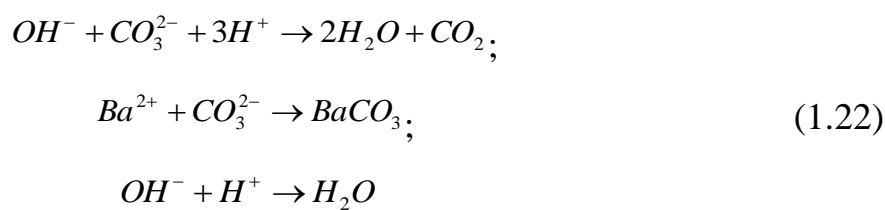
Титрування з осадженням

Другий метод відрізняється тим, що спочатку титрують одну порцію аналізованого розчину в присутності метилового оранжевого. Цим шляхом встановлюють, який об'єм кислоти (V_{HCl}^2) іде на титрування суміші $Na_2CO_3 + NaOH$.

Потім до другої порції аналізованого розчину додають $BaCl_2$. При цьому випадає осад $BaCO_3$, а $NaOH$ залишається в розчині. Якщо, не відфільтровуючи осаду, відтитрувати кислотою $NaOH$ в присутності фенолфталеїну, то можна визначити, який об'єм кислоти (V_{HCl}^1) знадобився на титрування тільки $NaOH$.

Різниця між об'ємом V_{HCl}^2 та об'ємом V_{HCl}^1 виражає об'єм розчину HCl , необхідний для нейтралізації Na_2CO_3 .

Рівняння реакцій:



Даний метод дає гарні результати при незначних кількостях гідроксиду натрію в суміші.

Слід пам'ятати, що при поглинанні досліджуваною сумішшю CO_2 з повітря, кількість $NaOH$ зменшується, а кількість Na_2CO_3 збільшується внаслідок взаємодії $NaOH$ з карбонатною кислотою.

Для попередження поглинання CO_2 з повітря аналізований розчин титрують одразу й швидко, уникаючи надлишкового перемішування.

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин HCl : 0,1 моль/дм³ або 1 моль/дм³.

Розчини індикаторів: фенолфталеїну, метилового оранжевого.

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка, бюкс, лійка.

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача зразок досліджуваної речовини.
2. Розрахувати наважку, яку необхідно взяти для титрування.
3. Зважити на аналітичних терезах розраховану наважку зразка суміші у попередньо зваженому бюксі.

В залежності від варіанту, перейти до потрібного пункту 4 або 5 (див. таблиця 1.2).

4. Розчинити наважку в дистильованій воді в мірній колбі. Відібрати аліквоту розчину і перенести її до конічної колби.
5. Наважку перенести до конічної колби та додати довільну кількість дистильованої води.
6. Додати індикатор фенолфталеїн і титрувати стандартним розчином кислоти до знебарвлення. Зафіксувати об'єм розчину кислоти, що пішов на титрування за фенолфталеїном.
7. До відтитрованого за фенолфталеїном розчину додати метиловий оранжевий і продовжувати титрування до переходу забарвлення з жовтого до оранжевого (в разі переходу до рожевого розчин вважається перетитрованим!). Зафіксувати об'єм розчину кислоти, що пішов на титрування за метиловим оранжевим.
8. Повторити п. п. 4(5) – 7 мінімум три рази.
9. Розрахувати масові частки Na_2CO_3 та $NaOH$ у досліджуваній суміші.
10. Зробити висновки.

Таблиця 1.2 – Варіанти виконання аналізу

Варіант 1	Метод піпетування	Спільна аліквота для обох індикаторів	Загальний об'єм титранту для обох індикаторів
Варіант 2		Спільна аліквота для обох індикаторів	Окремі об'єми титранту для кожного з індикаторів
Варіант 3		Окрема аліквота для кожного з індикаторів	Окремі об'єми титранту для кожного з індикаторів
Варіант 4		Окрема аліквота для кожного з індикаторів. До першої аліквоти додати розчин хлориду барію	Окремі об'єми титранту для кожного з індикаторів.
Варіант 5		Використовувати фенолфталеїн для обох аліквот. До однієї з аліквот додати розчин хлориду барію	Окремі об'єми титранту для кожного з індикаторів
Варіант 6	Метод точних наважок	Спільна наважка для обох індикаторів	Загальний об'єм титранту для обох індикаторів
Варіант 7		Спільна наважка для обох індикаторів	Окремі об'єми титранту для кожного з індикаторів

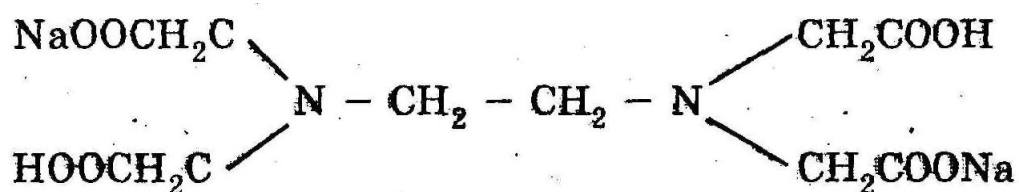
2 АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Мета роботи: ознайомитися з теоретичними основами методу комплексометричного титрування, вивчити основні різновиди методу, що застосовуються в хімічній технології неорганічних речовин, провести хімічний аналіз досліджуваних сполук із застосуванням даного методу, виконати необхідні розрахунки та зробити висновки.

Стислі теоретичні відомості

У хімічному аналізі широке застосування знайшла група органічних речовин, які представляють собою похідні імінодіоцтової кислоти. Ці речовини об'єднують спільною назвою «комплексони».

Найбільш вивченим є метод застосування етилендіамінтетраоцтової кислоти (загальноновживане скорочення *ЕДТА*). Вільна кислота малорозчинна у воді, тому застосовують її двозаміщену натрієву сіль – *Na₂-ЕДТА*, трилон *Б* (звідси іноді термін «трилонометрія»), або комплексон III:



Більшість металів здатні заміщувати атоми водню карбоксильних груп *ЕДТА*, одночасно об'єднуючись координаційними зв'язками з нітрогеном аміногрупи. Утворюються дуже стійкі комплексні сполуки з кількома п'ятичленими кільцями. Тривалентні метали замикають ще одне кільце з карбоксильною групою і т.д.

Комплекси *ЕДТА* з лужноземельними металами (крім берилію), алюмінієм, залізом, цинком, міддю, рідкісноземельними металами, цирко-

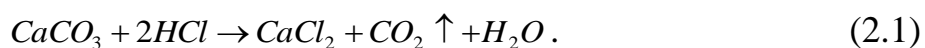
нієм і багатьма іншими елементами дуже стійкі. Важливо також, що з найрізноманітнішими металами в різних умовах утворюються завжди комплекси строго певного складу, а саме такі, де відношення металу до ліганду дорівнює 1:1. Це дуже відрізняє *ЕДТА* від більшості інших комплексоутворювачів для металів. У результаті, застосування *ЕДТА* розвинулося в окрему групу методів об'ємного аналізу.

2.1 Визначення кальцію в його сполуках

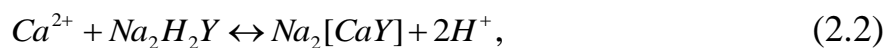
Кальцій належить до ряду найважливіших елементів, що містяться у в'язучих матеріалах: вапняку, крейди, доломіті, мармурі, гіпсі, негашеному та гашеному вапні, клінкері, цементі, силікатній цеглі та різноманітних кальцієвих силікатах. Визначення кальцію та його сполук (найчастіше за все оксидів) у досліджуваних матеріалах можна проводити різними методами: гравіметричним, титриметричним (кислотно-основним, перманганатометричним та ін.). Гравіметричним методом осадження ведуть у вигляді оксалату $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ та ін., але це визначення, як відомо, являє собою досить тривалий процес. Перевагою титриметричних способів визначення кальцію є більш швидке завершення аналізу порівняно з гравіметричним визначенням. Аналіз перманганатометричним методом проводиться тільки непрямим шляхом: методами зворотного титрування або заміщення, що базуються на осадженні катіонів кальцію у вигляді оксалату та подальшому титруванні оксалат-йонів перманганатом калію. При цьому неможливе повне кількісне осадження та відокремлення оксалату кальцію, а звідси, і точне отримання результатів аналізу. Тому, завдяки точності та швидкості виконання, комплексонометричний метод набув широкого застосування у визначенні кальцію та його сполук.

Визначення кальцію в цементі, клінкері, вапняку, доломіті, магнезиті та інших матеріалах, що містять значну кількість полуторних (Fe_2O_3 , Al_2O_3) оксидів, ведуть з досліджуваного розчину тільки після відокремлення Fe^{3+} та Al^{3+} .

Проте, існують методики виконання аналізу на вміст кальцію в кальциті, технічному карбонаті кальцію, гашеному та негашеному вапні з незначним вмістом домішок заліза та алюмінію (сліди) без їх відокремлення. Кальцит, карбонат кальцію, гашене та негашене вапно нерозчинні у воді, але розчиняються в хлороводневій кислоті, наприклад:



За відсутності в лабораторії середніх проб цих матеріалів, можна вести аналіз будь-якої розчинної у воді солі кальцію, наприклад $CaCl_2$ та $Ca(NO_3)_2$. Методика виконання аналізу цих солей не відрізняється від аналізу кальциту, крейди тощо, за виключенням того, що відпадає необхідність розчинення наважки у хлороводневій кислоті, її одразу переносять до мірної колби, тим самим скорочується час виконання аналізу, розчин доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і аліквотні частини титрують комплексом III за реакцією:



де Y – комплексоутворююча частина.

Слід пам'ятати, що стійкість внутрішньокмлексної солі, утвореної катіонами кальцію з комплексом III, залежить від pH розчину, тому титрування солей кальцію треба проводити при $pH > 12$ (в присутності амоній-

ної буферної суміші та розчину лугу KOH або $NaOH$). Тільки в цьому випадку досягається повна нейтралізація вільної кислоти, що утворюється, і реакція буде незворотною.

Матеріали та обладнання

Розчин HCl : 2 моль/дм³.

Розчин комплексону III: 0,05 моль/дм³.

Розчин $NaOH$ або KOH : 20 %-вий.

Амонійна буферна суміш.

Індикатор: мурексид (суха суміш з $NaCl$ або KCl (1:100)).

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка, бюкс, лійка.

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача зразок речовини для аналізу.
2. Розрахувати наважку і зважити її на аналітичних терезах (масу записати з чотирма знаками після коми).
3. Кількісно перенести наважку до термостійкої склянки, додавши 10÷15 см³ розчину HCl .
4. Закрити склянку годинниковим склом або фарфоровою чашкою, та нагрівати на водяній бані, або через азбестову сітку на невеликому полум'ї пальника до повного розчинення наважки та видалення бульбашок газу CO_2 .
5. Охолодити розчин та кількісно перенести до мірної колби, довести до мітки дистильованою водою та ретельно перемішати.
6. Відібрати аліквоту отриманого розчину до конічної колби, додати 10 см³ амонійної буферної суміші, 5 см³ 20%-го розчину лугу та на кінчику шпателя сухої суміші індикатора.

7. Ретельно перемішати вміст колби, спостерігаючи за появою забарвлення.
8. Титрувати розчином комплексону III, ретельно перемішуючи, до появи синьо-фіалкового забарвлення, що переходить у синє від однієї краплі комплексону III.
9. Повторити п. п. 6 – 8 мінімум три рази.
10. Обчислити середній об'єм розчину комплексону III, що пішов на титрування, і розрахувати масову частку кальцію у перерахунку на оксид кальцію CaO .
11. Зробити висновки.

2.2 Визначення металів у неорганічних речовинах

2.2.1 Визначення магнію

Константи стійкості етилендіамінтетраацетатів кальцію та магнію відрізняються на 2 порядки. Тому ці йони не можна відтитрувати окремо, використовуючи лише різницю в константах стійкості комплексонатів. При $pH \sim 10$ в якості металоіндикаторів використовують еріохром чорний Т. За таких умов визначають суму кальцію та магнію. В іншій аліквотній частині створюють $pH > 12$, при цьому магній осаджується у вигляді гідроксиду, а в розчині залишається комплексонометричний кальцій, який титрується в присутності мурексиду. Магній визначається за різницею.

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин ЕДТА, 0,050 моль/дм³;

Аміачна буферна суміш з pH 10;

Індикатор: еріохромовий чорний Т, мурексид (суміш з $NaCl$ 1:100);

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка, бюкс, лійка;

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача розчин для аналізу.
2. Для визначення суми кальцію та магнію слід відібрати піпеткою 10 см³ досліджуваного розчину в конічну колбу для титрування, додати 2÷3 см³ буферної суміші, 15 см³ дистильованої води, на кінчику шпателя 20-30 мг індикаторної суміші еріохрому чорного Т. Як тільки порошкоподібний індикатор розчиниться, відтитрувати досліджуваний зразок розчином ЕДТА до зміни забарвлення з винно-червоного на блакитне.
3. Для визначення кальцію відібрати піпеткою 10 см³ досліджуваного розчину в конічну колбу для титрування, додати 2÷3 см³ розчину гідроксиду натрію або калію, розбавити дистильованою водою до 25 см³, після чого внести до розчину на кінчику шпателя 20-30 мг індикаторної суміші мурексиду. Як тільки порошкоподібний індикатор розчиниться, відтитрувати досліджуваний зразок розчином ЕДТА до зміни забарвлення з рожевого на фіолетове.
4. Зафіксувати об'єм ЕДТА, що пішов на титрування в обох випадках.
5. Повторити п. п. 2 – 4 мінімум три рази.
6. Об'єм титранту, витраченого на титрування магнію, визначити за різницею об'єму ЕДТА, що пішов на титрування при рН 10 та при рН 12.
7. Розрахувати концентрацію кальцію та магнію у досліджуваних зразках, зробити висновки.

2.2.2 Визначення міді

Йони міді утворюють з ЕДТА комплекси блакитного кольору з константою стійкості $6,3 \cdot 10^{18}$. Умови прямого титрування міді визначаються обраним металоіндикатором. В присутності мурексиду, який утворює з міддю комплекс зеленувато-жовтого кольору, титрування можна проводити при рН 6 (умовна константа стійкості комплексонату міді при рН 6 дорівнює $1,4 \cdot 10^{14}$).

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин ЕДТА: 0,050 моль/дм³.

Ацетатна буферна суміш з рН 6.

Індикатор: мурексид (суха суміш з *NaCl* або *KCl* (1:100)).

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка, бюкс, лійка.

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача розчин (зразок порошку) для аналізу.
2. Приготувати розчин для аналізу з концентрацією в межах $C(\text{Cu}^{2+}) = 1 \div 2 \text{ г/дм}^3$.
3. Після перемішування відібрати піпеткою 10 см³ розчину в конічну колбу для титрування, додати 20 см³ дистильованої води, 5 см³ буферної суміші, на кінчику шпателя 20-30 мг індикаторної суміші.
4. Як тільки порошкоподібний індикатор розчиниться, відтитрувати досліджуваний зразок розчином ЕДТА до зміни забарвлення на фіолетове.
5. Зафіксувати об'єм ЕДТА, що пішов на титрування, та додати 1-2 см³ ацетатного буферного розчину. Якщо колір розчину не

змінився, титрування слід припинити. У випадку, коли після додавання буферу розчин набуває жовтого або жовтувато-зеленого кольору, титрування продовжують до отримання стійкого фіолетового кольору.

6. Повторити п. п. 3 – 5 мінімум три рази.
7. Розрахувати концентрацію міді у досліджуваних зразках, зробити висновки.

2.2.3 Визначення цинку

Йони цинку утворюють з ЕДТА безбарвний комплекс складу ZnY^{2-} з константою стійкості $3,27 \cdot 10^{16}$. Пряме титрування цинку в присутності еріохромчорного Т проводять за кімнатної температури при рН 6 (умовна константа стійкості рівна $7,0 \cdot 10^{11}$).

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин ЕДТА; 0,050 моль/дм³.

Аміачна буферна суміш.

Індикатор: еріохром чорний Т (суха суміш з *NaCl* у співвідношенні 1:100).

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка, бюкс, лійка.

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача розчин (зразок порошку) для аналізу.
2. Приготувати розчин для аналізу з концентрацією в межах $C(Zn^{2+}) = 1 \div 1,5$ г/дм³.
3. Після перемішування відібрати піпеткою 10 см³ розчину в конічну колбу для титрування, додати 20 см³ дистильованої води, 5 см³ буферної суміші, на кінчику шпателя 20-30 мг індикаторної

суміші.

4. Як тільки порошкоподібний індикатор розчиниться, відтитрувати досліджуваний зразок розчином ЕДТА до зміни забарвлення з винно-червоного на блакитне (синє).
5. Зафіксувати об'єм ЕДТА, що пішов на титрування.
6. Повторити п. п. 3 – 5 мінімум три рази.
7. Розрахувати концентрацію міді у досліджуваних зразках, зробити висновки.

Зауваження

Константи стійкості етилендіамінтетраацетатів міді та цинку близькі за значенням, що не дозволяє окремо титрувати ці елементи, ґрунтуючись на різниці умовних констант стійкості при зміні рН. Для підвищення селективності неможна використовувати і специфічні металоіндикатори, оскільки вони однакові для міді та цинку. Тіосульфат натрію маскує вибірково мідь (II), відновлюючи її до міді (I) і утворюючи стійкий розчинний комплекс. Етилендіамінтетраацетат міді (I) нестійкий. Метод окремого комплексонометричного титрування ґрунтується на визначенні суми міді та цинку при рН 6 в присутності індикатору 4-(2-піриділазо)резорцину (ПАР) і на визначенні одного лише цинку в присутності ПАР в окремій порції розчину після маскування міді тіосульфатом.

2.2.4 Визначення заліза

В сильно кислому середовищі при рН < 0,9, комплекси заліза (III) з ЕДТА утворюються відповідно до рівняння:



При $\text{pH} > 1,3$ переважає комплекс FeY^- з константою стійкості $1,3 \cdot 10^{25}$.

Комплексонат заліза (II) значно меншстійкий (константа стійкості за тих же умов $2,0 \cdot 10^{14}$) та вкрай нестійкий по відношенню до окисників. Навіть киснем повітря він окиснюється до комплексонату заліза (III), тому комплексонометрично можна визначити лише залізо (III).

В якості металоіндикаторів використовують тайрон, саліцилову або сульфосаліцилову кислоти. Ці індикатори в розчинах безбарвні, але здатні утворювати з залізом (III) інтенсивно забарвлені комплекси: червоного кольору з тайроном, фіолетового кольору з саліциловою або сульфосаліциловою кислотами.

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин ЕДТА: $0,050$ моль/дм³.

Хлороводнева кислота: конц. ($\rho = 1,17$ г/см³), 1М та 2М розчини.

Нітратна кислота: конц. ($\rho = 1,4$ г/см³).

Аміак, 10%-вий розчин.

Індикатор: сульфосаліцилова кислота (25%-вий водний розчин).

Піпетки, мірні колби, конічні колби, бюретка, лійка.

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача розчин (зразок порошку) для аналізу.
2. Приготувати розчин для аналізу з концентрацією в межах $C(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1 \div 2$ г/дм³.
3. Після перемішування відібрати піпеткою 10 см³ розчину в конічну колбу для титрування, додати 5 см³ концентрованої HCl та 2 см³ концентрованої HNO_3 для окиснення заліза (II), накрити колбу го-

динниковим склом, помістити на піщану баню та нагрівати, не допускаючи бурхливого кипіння, 3-5 хвилин до появи оранжево-жовтого забарвлення розчину.

4. Знявши колбу з бані, слід змити над колбою годинникове скло водою та охолодити її вміст під струменем водопровідної води. Обережно нейтралізувати розчином аміаку за індикатором конго до бурого кольору паперу. Розчин можна нейтралізувати аміаком без індикатора, вводячи аміак по краплинах до зміни забарвлення з лимонно-жовтої на жовту (з'являється слабке незникаюче помутніння). Після чого додати $1 \div 2$ краплі 2М розчину HCl, 1 см^3 1М розчину HCl, розбавити дистильованою водою до 50 см^3 та нагріти майже до кипіння.
5. До гарячого розчину додати $4 \div 5$ крапель розчину сульфосаліцилової кислоти та відтитрувати розчином EDTA до зміни забарвлення з фіолетового на лимонно-жовте. Поблизу точки еквівалентності розчин EDTA слід додавати повільно, слідкуючи щоб розчин протягом всього титрування залишався гарячим.
6. Повторити п. п. 3 – 5 мінімум три рази.
7. Розрахувати концентрацію міді у досліджуваних зразках, зробити висновки.

3 АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ ТИТРУВАННЯ З ОСАДЖЕННЯМ

Мета роботи: ознайомитися з теоретичними основами методу титрування з осадженням, вивчити основні різновиди методу, що застосовуються в хімічній технології неорганічних речовин, провести хімічний аналіз досліджуваних сполук із застосуванням методу Мора та Фольгарда, набути практичних навичок виконання аналізу досліджуваних речовин методом титрування з осадженням, зробити висновки щодо отриманих результатів.

Стислі теоретичні відомості

Метод титрування з осадженням базується на реакціях, в результаті яких утворюються важкорозчинні осади. Реакції утворення важкорозчинних солей срібла застосовували спочатку для визначення аргентуму. Цими методами і тепер користуються для встановлення відсоткового вмісту (проби) срібла в сплавах (пробірний аналіз) і при аналізі руд. Але значно ширше застосування знайшов даний метод для визначення різних аніонів, особливо при аналізі природних і технічних вод. Деякі аніони утворюють з катіонами аргентуму забарвлені осади, тому важко спостерігати за зміною забарвлення; тоді зручніше титрувати за залишком. Наприклад, визначаючи фосфати, йодиди, арсенати тощо, досліджуваний розчин обробляють надлишком робочого титрованого розчину нітрату срібла. Осад відокремлюють, а надлишок срібла титрують іншим робочим розчином, наприклад, розчином роданіду амонію.

Вибір того або іншого методу найчастіше залежить від концентрації водневих йонів у досліджуваному розчині і від наявності в ньому інших аніонів, які можуть осаджуватися сріблом.

3.1 Аналіз технічного хлориду натрію за методом Мора

Метод базується на реакції взаємодії йонів аргентуму з йонами галогенів:



В якості робочих використовують розчини $AgNO_3$ та $NaCl$. Індикатор – розчин хромату калію K_2CrO_4 . Методом Мора можна визначати вміст хлоридів та бромідів, титруючи досліджуваний розчин робочим розчином нітрату аргентуму. При титруванні розчину хлориду або броміду до нього додають 1÷2 краплі розчину хромату калію і, перемішуючи, приливають з бюретки розчин нітрату аргентуму до отримання незникаючого червонуватого осаду Ag_2CrO_4 . Методом Мора титрують тільки в нейтральному середовищі. Кислі розчини попередньо нейтралізують лугом (індикатор – фенолфталеїн). Потім приливають розведений розчин оцтової кислоти до знебарвлення індикатора. Для кислих та лужних розчинів метод не застосовується. Окрім того, неможна титрувати нейтральні розчини, які містять йони, що утворюють осадки з K_2CrO_4 , наприклад Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} . Солі алюмінію та феруму також заважають тому, що внаслідок гідролізу дають кислу реакцію. В присутності забарвлених катіонів (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) також неможна застосовувати метод Мора, так як вони заважають спостерігати зміну забарвлення в точці еквівалентності. Титруванню перешкоджають також аніони CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , CN^- , SCN^- та інші аніони, що утворюють з йонами аргентуму нерозчинні у воді осадки або розчинні комплекси. Метод Мора непридатний для титрування йодидів та роданідів, так як утворені сполуки сильно адсорбують хромат калію і точку еквівалентності неможливо встановити з необхідною точністю.

В методі Мора використовують робочий розчин нітрату аргентуму з молярною концентрацією еквівалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Так як у продажу не буває х.ч. AgNO_3 , готують робочі розчини нітрату аргентуму приблизної концентрації. $8 - 9 \text{ г}$ солі зважують на технічних терезах та розчиняють в 1 дм^3 води, відміряної мірним циліндром. Розчин добре перемішують та зберігають у посуді з темного скла. Точну концентрацію отриманого розчину визначають за х.ч. хлоридом натрію. Щоб приготувати розчин індикатора K_2CrO_4 , 10 г х.ч. солі розчиняють в 100 см^3 води.

Матеріали та обладнання

Стандартний розчин AgNO_3 : $0,05 \text{ моль/дм}^3$.

Розчин індикатора K_2CrO_4 .

Конічні колби, мірні колби, бюретка, бюкс, лійка.

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати у викладача зразок досліджуваної речовини.
2. Розрахувати масу наважки зразку для аналізу, необхідну для приготування розчину приблизно такої ж концентрації, що і робочий розчин нітрату аргентуму.
3. Зважити на аналітичних терезах наважку, близьку до розрахованої, кількісно перенести до мірної колби та розчинити у дистильованій воді.
4. Колбу щільно закрити пробкою і розчин добре перемішати.
5. Відібрати аліквоту розчину і перенести до конічної колби.
6. Додати індикатор і титрувати розчином нітрату срібла, фіксуючи об'єм, що пішов на титрування.
7. Повторити п. п. 5, 6 мінімум три рази.

8. Розрахувати середнє значення об'єму розчину срібла, що пішов на титрування.
9. Розрахувати масову частку хлориду у досліджуваному зразку.
10. Зробити висновки.

3.2 Визначення вмісту хлоридів, бромідів, роданідів та срібла за методом Фольгарда

Метод роданідометрії ґрунтується на реакції:



Робочими розчинами є розчини нітрату срібла та роданіду калію або амонію. Як індикатор застосовують насичений розчин залізо-амонієвого галуону $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кінець титрування визначають за появою незникаючого червонуватого забарвлення розчину, пов'язаного з утворенням комплексного іону $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Роданідометрією користуються для аналізу солей срібла, роданідів та галогенідів. Її використовують значно частіше, так як роданідометрію можна застосовувати для аналізу не тільки в нейтральному, але і в кислому середовищі. В лужному середовищі метод застосовується тільки після попередньої нейтралізації надлишку йонів OH^- . Цей метод не використовується в присутності окисників та солей ртуті, так як окисники руйнують йон SCN^- , а йон ртуті осаджує його.

Молярна концентрація еквівалентів робочого розчину роданіду повинна бути не менше $0,05$ моль·екв/дм³, так як при більш розведених розчинах важко точно встановити момент еквівалентності. Через гігроскопічність роданід рідко буває хімічно чистим, тому готують розчин приблизної концентрації і встановлюють його точну концентрацію за титрованим розчином нітрату срібла. Для приготування розчину залізо-амонієвого галуону,

в 100 см³ води, нагрітої до кипіння, розчиняють 50 г добре подрібненої солі. Розчин охолоджують, відокремлюють кристали галууну, що випали в осад, підкислюють додаванням 5÷6 см³ концентрованої нітратної кислоти. При кожному титруванні до розчину, що аналізують, додають 2÷3 см³ індикатора та 5÷6 см³ 6 М розчину нітратної кислоти.

При титруванні методом роданідометрії незалежно від того, чи аналізують солі аргентуму чи роданіди, треба завжди дотримуватися такої послідовності проведення операцій: до розчину солі срібла в конічну колбу приливають 2÷3 см³ індикатора та з бюретки додають розчин роданіду до отримання незникаючого червонуватого забарвлення розчину. Йони галогенів не реагують з роданід-йонами, тому визначення їх методом Фольгарда здійснюють непрямим шляхом – методом зворотного титрування.

Порядок виконання аналізу

1. До певної кількості розчину солі галогену прилити відмірний піпеткою чи бюреткою розчин нітрату срібла у надлишку. Частина розчину нітрату срібла реагує з галогеном, утворюючи осад.
2. Надлишок йонів аргентуму, що не прореагували, відтитрувати розчином роданіду.
3. Розраховують відсотковий вміст галогену, % (ω).

Для визначення відсоткового вмісту хлориду натрію в технічному їдкому натрі, попередньо розраховану наважку технічного їдкого натру помістити до зваженого бюксу і зважити на аналітичних терезах з точністю до 0,0002 г. Перенести в мірну колбу, долити воду до половини колби і повністю розчинити наважку. Розчин нейтралізувати концентрованою нітратною кислотою в присутності фенолфталеїну. Кислоту додавати невеликими порціями до повного знебарвлення розчину. Долити воду до мітки та

ретельно перемішати розчин. В конічну колбу піпеткою відібрати певний об'єм приготованого розчину. Прилити з бюретки $25 \div 30 \text{ см}^3$ розчину нітрату срібла. Надлишок нітрату срібла відтитрувати робочим розчином роданіду. Розрахувати відсотковий вміст хлориду (ω). Результати занести до таблиці.

Таблиця 3.1 – Визначення відсоткового вмісту хлориду в технічному їдкому натрі

Маса бюксу, г	
Маса бюксу з наважкою, г	
Маса наважки, г	
Об'єм мірної колби, см^3	
Об'єм піпетки, см^3	
Концентрація розчину нітрату срібла, моль/дм^3	
Об'єм розчину нітрату срібла, см^3	
Концентрація розчину роданіду, моль/дм^3	
Об'єм розчину роданіду, см^3	
Перше титрування	
Друге титрування	
Третє титрування	
Середній об'єм розчину роданіду, см^3	
Масова доля хлориду, %	

4 АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН МЕТОДОМ

ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ

Мета роботи: ознайомитися з теоретичними основами методу окисно-відновного титрування, вивчити основні різновиди методу, що застосовуються в хімічній технології неорганічних речовин, провести хімічний аналіз досліджуваних сполук із застосуванням даного методу, виконати необхідні розрахунки та зробити висновки.

Стислі теоретичні відомості

Методи окисно-відновного титрування ґрунтуються на використанні реакцій, пов'язаних зі зміною ступеня окиснення реагуючих речовин, тобто на редокс-реакціях.

В сучасній практиці хімічного аналізу розроблено багато методів окисно-відновного титрування, їх класифікують відповідно до використовуваних стандартних розчинів (титрантів). Найбільш широке застосування отримали методи перманганатометрії, йодометрії, хроматометрії.

Відомо більше ста тисяч окисно-відновних реакцій, але для хімічного аналізу підходять лише ті, які:

- є необерненими;
- перебігають швидко та стехіометрично;
- утворюють продукти строго визначеного хімічного складу;
- дозволяють чітко фіксувати точку еквівалентності;
- не реагують з побічними продуктами, присутніми в досліджуваному розчині.

В більшості випадків швидкість редокс-реакцій прямопропорційно залежить від рН середовища та температури проведення дослідження. То-

му, при можливості, аналіз речовин методом окиснення-відновлення проводять при певних значеннях рН та за підвищеної температури розчинів.

4.1 Аналіз сульфурвмісної руди на вміст сірки йодометричним методом

Методика базується на хімічній реакції взаємодії елементарного сульфур з сульфідом натрію Na_2SO_3 з утворенням тіосульфату натрію:



Матеріали та обладнання

Стандартний розчин йоду: 0,1 моль/дм³.

Сульфід натрію: 20%-вий розчин.

Формалін: 40%-вий розчин.

Оцтова кислота: 10%-вий розчин.

Розчини індикаторів фенолфталеїну та крохмалю.

Конічні колби, мірні колби, бюретка, бюкс, лійка.

Аналітичні терези.

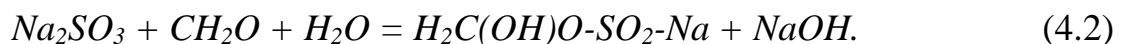
Порядок виконання аналізу

1. Наважку вихідної руди ($g_{руд}$, бажана кількість 0,1 ÷ 0,2 г), зважену на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г, перенести до термостійкої конічної колби ємністю 250 см³, додати ~ 8 ÷ 10 см³ розчину сульфідату натрію (відміряти мірним циліндром) та ~100 см³ дистильованої води (відміряти циліндром).

2. Колбу накрити скляним холодильником, заповненим водою (для запобігання сильному випаровуванню), нагріти до кипіння і кип'ятити протягом $45 \div 60$ хвилин.

3. Після закінчення кип'ятіння колбу обов'язково охолодити до кімнатної температури (можна обережно омивати колбу ззовні струменем холодної водопровідної води під краном).

4. Після охолодження до колби додати $8 \div 10$ см³ розчину формаліну (об'єм відміряти циліндром) для зв'язування надлишку сульфїту натрію в наступну формальдегідну сполуку за реакцією:



5. До розчину, який знаходиться в колбі, додати $1 \div 2$ краплі індикатору фенолфталеїну. Поява малинового забарвлення свідчить про присутність лугу у розчині згідно реакції (4.2), тобто про повний перебіг даної реакції. Луг слід нейтралізувати розчином оцтової кислоти (додавати краплями) до зміни забарвлення розчину з малинового на безбарвне. Додати додатково ще невеликий надлишок оцтової кислоти ($\sim 3 \div 5$ см³).

6. Далі до колби додати $4 \div 5$ крапель розчину крохмалю (індикатор) і титрувати розчином йоду. Йод із бюретки по краплях дозувати до колби при постійному перемішуванні до появи стійкого (незникаючого протягом 30 секунд) синьо-чорного забарвлення. При титруванні розчину йодом проходить хімічна реакція з утворенням йодиду натрію і тетратіонату натрію:

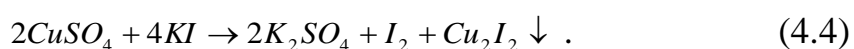


7. Розрахувати вміст сульфуру у зразку досліджуваної руди. Зробити висновки.

4.2 Визначення купруму у мідному купоросі

Мідний купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ отримують, в основному, розчиненням оксиду купруму в гарячій сульфатній кислоті з наступною кристалізацією солі, що утворилася, при охолодженні розчину. Згідно стандарту мідний купорос повинен містити $93 \div 99\%$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, але не більше $0,25 \div 0,5\%$ сульфатної кислоти і не більше $0,05 \div 0,4\%$ нерозчинного у воді залишку.

Вміст $CuSO_4$ визначають йодометричним методом, що базується на реакції:



Йод, що виділився, відтитрують розчином тіосульфату натрію за рівнянням:



За об'ємом витраченого тіосульфату натрію обчислюють вміст сульфату міді.

Метод визначення вільної сульфатної кислоти у зразку ґрунтується на переведенні вільної кислоти у розчин і титруванні отриманого розчину лугом в присутності індикатора.

Матеріали та обладнання

Пірофосфат натрію, х.ч..

Йодид калію, х.ч..

Стандартний розчин гідроксиду натрію: $0,1$ моль/дм³.

Оксалат калію: 1 М розчин.

Тіосульфат натрію: розчин $0,05$ моль/дм³.

Оцтова кислота: 80% -вий розчин.

Розчини індикаторів крохмалю, фенолового червоного або бромтимолового синього.

Конічні колби, мірні колби, бюретка, бюкс, тигель, лійка.

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Отримати зразок досліджуваної речовини у викладача.
2. Зважену на аналітичних терезах наважку (з точністю до 0,0002 г) розчинити у невеликій кількості води.
3. Відфільтрувати розчин крізь беззольний фільтр, ретельно промити осад на фільтрі гарячою водою та залишити для подальшого дослідження. Фільтрат та промивні води зібрати до мірної колби місткістю 500 см³, довести об'єм розчину в колбі до позначки і ретельно перемішати.
4. Відібрати піпеткою до конічної колби 20 см³ розчину, додати 0,5 г пірофосфату натрію, 3÷4 г йодиду калію та 10 см³ розчину оцтової кислоти. Почекати 10 хвилин.
5. Титрувати розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого забарвлення, потім додати розчин крохмалю та продовжити титрування до зникнення синього забарвлення.
6. Розрахувати вміст $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в масових відсотках.
7. З мірної колби на 500 см³ відібрати 100 см³ фільтрату, перенести до конічної колби та долити 100 см³ води.
8. Додати до розчину при постійному помішуванні 30 см³ розчину оксалату калію, 50 см³ води та 10 крапель розчину фенолового червоного або бромтимолового синього. (В присутності вільної су-

льфатної кислоти розчин набуває зеленого або синьо-зеленого забарвлення).

9. Титрувати розчином гідроксиду натрію до появи яскраво синього забарвлення.
10. Розрахувати вміст вільної сульфатної кислоти в масових частках.
11. Залишок від розчинення вихідного зразку мідного купоросу разом з фільтром помістити до порцелянового тигля, підсушити на невеликому полум'ї пальника, спалити та прожарити до постійної маси.
12. Розрахувати вміст нерозчинного у воді залишку в масових частках.
13. Зробити висновки.

Зауваження: п.п. 3, 8-12 виконуються для повного аналізу технічного продукту (за завданням викладача).

4.3 Аналіз суміші сульфідів, сульфату та тіосульфату натрію

Сульфід натрію, що отримують відновленням сульфату натрію вугіллям, випускають у вигляді монолітної маси, лусок або гранул, які містять в залежності від сорту 67 – 72% Na_2S . Продукт містить, окрім того, деяку кількість води, розчинних у воді солей (Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4) та нерозчинний у воді залишок (0,2 – 0,5%).

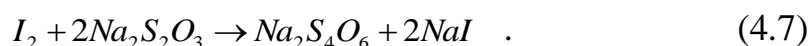
Метод визначення Na_2S ґрунтується на реакції окиснення сульфідів натрію йодом у кислому середовищі. При цьому сульфід водню, що виділяється за рівнянням реакції:



окиснюється надлишковою кількістю йоду за рівнянням реакції:

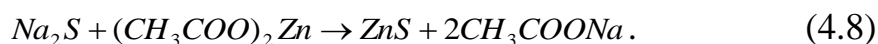


Надлишок йоду відтитрують розчином тіосульфату натрію за реакцією:

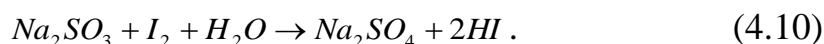
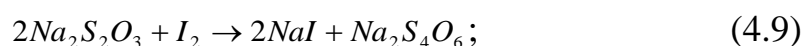


Присутні у продукті солі Na_2SO_3 та $Na_2S_2O_3$ реагують з йодом аналогічно Na_2S . Тому вміст сульфідів натрію в продукті визначають за різницею між сумарним вмістом Na_2S та вищезгаданих солей та вмістом цих солей.

Метод визначення суми солей Na_2SO_3 та $Na_2S_2O_3$ ґрунтується на переведенні сульфідів натрію в осад у вигляді ZnS за рівнянням реакції:



Солі Na_2SO_3 та $Na_2S_2O_3$, що залишились в розчині, реагують з йодом за рівняннями:



За об'ємом витраченого розчину йоду розраховують вміст солей в перерахунку на Na_2S .

Метод визначення тіосульфату натрію ґрунтується на зв'язуванні сульфату натрію формальдегідом в оцтовокислому середовищі у альдегідбісульфідну сполуку за реакцією:



Після цього відтитрують йодом залишок вільного тіосульфату.

Для визначення вмісту сульфїту натрію треба від суми Na_2SO_3 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, вираженої через Na_2SO_3 , відняти відсотковий вміст $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, перерахований на Na_2SO_3 .

Для визначення відсоткового вмісту Na_2S , треба від відсоткового вмісту суми Na_2S , Na_2SO_3 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ відняти відсотковий вміст Na_2SO_3 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, перерахований на Na_2S .

Матеріали та обладнання

Йод: 0,01 М та 0,1 М розчини.

Оцтова кислота: 20 %-вий розчин.

Тіосульфат натрію: 0,05 М розчин.

Крохмаль, щойно приготований 0,5 %-вий розчин.

Ацетат цинку або сульфат цинку: 10%-вий водний розчин.

Гліцерин: 5 %-вий водний розчин.

Формалін: 40 %-вий розчин.

Конічні колби, мірні колби, бюретка, бюкс, лійка.

Аналітичні терези.

Порядок виконання аналізу

1. Наважку досліджуваного сульфїду натрію, зваженого з точністю до 0,0002 г, помістити до мірної колби ємністю 0,5 дм³, розчинити у воді та об'єм розчину довести до позначки. В конічну колбу перенести 25 см³ розчину йоду (0,1М розчин), 100 – 150 см³ води, 20 см³ розчину оцтової кислоти та повільно при постійному перемішуванні прилити 25 см³ аналізованого розчину приготовленого, як опи-

сано вище. Надлишок йоду відтитрувати розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю (!!! крохмаль слід додавати не відразу, а після того, як переважна кількість йоду вже нейтралізувалась, тобто коли розчин стане світло жовтим).

2. Розрахувати сумарний вміст Na_2S та солей (в перерахунку на Na_2S) в масових частках, % (ω).
3. 100 cm^3 досліджуваного розчину, приготованого для визначення сумарного вмісту Na_2S та солей (див. вище), перенести до мірної колби місткістю 200 cm^3 , прилити 20 cm^3 розчину ацетату цинку, 5 cm^3 гліцерину (гліцерин додають для запобігання окиснення сульфїту цинку) та довести об'єм розчину водою до позначки. Вміст колби перемішати та відфільтрувати крізь сухий фільтр до сухої колби.
4. До конічної колби налити з бюретки (або піпеткою) 10 cm^3 титрованого розчину йоду (0,1М розчин) та 10 cm^3 оцтової кислоти. Потім піпеткою прилити 25 cm^3 фільтрату. Надлишок йоду відтитрувати розчином тіосульфату, додаючи у кінці титрування 2÷3 cm^3 крохмалю.
5. Обчислити вміст солей Na_2SO_3 та $Na_2S_2O_3$ у масових відсотках (ω) у перерахунку на Na_2SO_3 .
6. 50 cm^3 фільтрату, отриманого для визначення суми солей Na_2SO_3 та $Na_2S_2O_3$, перенести в конічну колбу ємністю 250 cm^3 . Додати 5 cm^3 формаліну, 10 cm^3 оцтової кислоти та 2÷3 cm^3 розчину крохмалю. Потім відтитрувати розчином йоду (0,01 М розчин) до появи синього забарвлення.
7. Розрахувати вміст тіосульфату натрію в масових відсотках (ω).
8. Зробити висновки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство [Текст]: Учеб.пособие для вузов / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. - М.: «Высшая школа», 2001. - 463с.
2. Годовская, К.И. Технический анализ [Текст]: Учебник / К.И. Годовская, Л.В. Рябина, Г.Ю. Новик, М.М. Герьер. - 2-е издание, перераб. и доп. - Москва: «Высшая школа», 1972. - 488с.
3. Грошев, А.П. Технический анализ [Текст]: Учебник / А.П. Грошев. - Москва: Госхимиздат, 1953. - 520с.
4. Кельман, Ф.Н. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений [Текст]: Учебник / Ф.Н. Кельман, Е.Б. Бруцкус, Р.Х. Ошерович. - Москва: Госхимиздат, 1963. - 352с.
5. Крашенинников, С.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ [Текст]: Учебник / С.А. Крашенинников, А.Г. Кузнецова, В.П. Султанова и др. - Москва: «Высшая школа», 1968. - 240с.
6. Крашенинников, С.А. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ [Текст]: Учебник / С.А. Крашенинников, А.Г. Кузнецова, В.П. Султанова и др. Под ред. проф. Н.С. Торочешникова – 3-е издание, перераб. и доп. – Москва: «Высшая школа», 1986. - 280с.
7. Писаренко, В.В. Основы технического анализа [Текст]: Учебник / В.В. Писаренко, Л.С. Захаров. – М.: Высшая школа.–1972.–280с.
8. Позин, М.Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ [Текст]: Учебник / Под ред. проф. М.Е. Позина. - 4-е издание, перераб. и доп. - Ленинград: «Химия», 1980. - 368с.
9. Позин, М.Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неор-

- ганических веществ [Текст]: Учебник / М.Е. Позин, Б.А. Копылев, Е.С. Тумаркина; Под общ. ред. проф. М.Е. Позина. - 2-е издание, перераб. и доп. - Ленинград: ГНТИ химической литературы, 1963. - 376с.
10. Скуг, Д. Основы аналитической химии. Том 1,2 [Текст]: Учебник / Д. Скуг, Д. Уэст; перевод с англ. Е.Н. Дороховской, Г.В. Прохоровой; под ред. Ю.А.Золотова. Москва: «Мир», 1979. -480с.
11. Торочешников, Н.С. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ [Текст]: Учебник / Под ред. проф. Н.С. Торочешникова. - 2-е издание, перераб. и доп. - Москва: «Высшая школа», 1976.-344с.
12. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование [Текст]: Учебник / Г. Шварценбах, Г. Флашка; перевод с немецкого Ю.И. Вайнштейн. - Москва: «Химия», 1970. - 360с.