

Лабораторна робота № 1.4

Титриметричний (об'ємний) аналіз

Титриметричний аналіз заснований на вимірі об'єму розчину реактиву точно відомої концентрації, що витрачено на реакцію з даною кількістю речовини, що визначають.

Метод складається з того, що до розчину речовини, що визначають, поступово доливають з бюретки розчин реактиву відомої концентрації. Розчин, концентрація якого точно відома, називають стандартним або титрованим розчином. Процес поступового додавання реактиву називається титруванням. Реактив додають до тих пір, доки його кількість не стане еквівалентною кількості речовини. Цей момент, що визначають, називають точкою еквівалентності. Знаючи об'єм, концентрацію розчину реактиву та рівняння хімічної реакції розраховують вміст кожного компоненту.

Найголовнішим етапом титриметричного аналізу є встановлення (фіксація) точки еквівалентності. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка, стрибкоподібна зміна концентрації розчину, що титрують. На цьому й заснована фіксація точки еквівалентності.

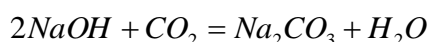
В хімічних методах аналізу використовують візуальні методи фіксації точки еквівалентності, які можуть бути індикаторними або безіндикаторними.

В індикаторних методах у розчин, що титрують, вводять спеціальні речовини – індикатори, в яких під час титрування легко спостерігати зміну будь-якої властивості, наприклад, зміну кольору. Бажано, щоб індикатор змінив свій колір при концентрації реагуючих речовин можливо більш близьких до точки еквівалентності. Момент титрування, коли індикатор змінює свій колір, називають точкою кінця титрування. Очевидно, необхідно вибирати індикатор таким чином, щоб точка кінця титрування співпадала з точкою еквівалентності або була близькою до неї.

В тих випадках, коли одна з реагуючих речовин відрізняється від інших легко відмінними ознаками, за нею можна зафіксувати момент закінчення титрування і без індикатору. Наприклад, у перманганометрії на необхідність завершення титрування вказує блідо-рожевий колір, що з'являється при додаванні до безкольорового відтитрованого розчину однієї надлишкової краплі розчину калій перманганату.

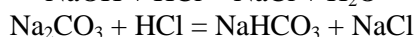
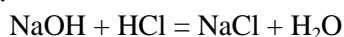
Аналіз суміші натрій гідроксиду та натрій карбонату

В їдкому лузі завжди міститься деяка кількість натрій карбонату, який утворюється під час поглинання CO_2 з повітря:

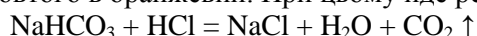


Тому перед дослідником нерідко стоїть задача визначити вміст NaOH та Na_2CO_3 при її сумісній присутності в розчині.

Існує два методи визначення натрій гідроксиду та натрій карбонату в суміші. Перший метод – з виділенням води шляхом осадження карбонат-іонів розчином барій хлориду. Другий метод – визначення титруванням розчином кислоти з двома індикаторами. Розглянемо докладніше цей метод. Титрування розчину, що містить суміш натрій гідроксиду та натрій карбонату, проводять спочатку в присутності фенолфталеїну. При цьому знебарвлення настає в момент, коли закінчується нейтралізація всього натрій гідроксиду та половини натрій карбонату, який перетворюється в гідрогенкарбонат:



Потім додають метиловий оранжевий і проводять титрування хлоридною кислотою до переходу кольору розчину з жовтого в оранжевий. При цьому йде реакція:



та титрується недотитрована половина натрій карбонату, що залишилася.

Хід аналізу

До розчину, який аналізують, приливають 2-3 краплі 0,1%-ого розчину фенолфталеїну та титрують розчином хлоридної кислоти до знебарвлення. Помічають об'єм хлоридної кислоти (V_1),

що витратили на титрування всього натрій гідроксиду та половини натрій карбонату. Приливають краплю розчину метилового оранжевого та продовжують титрування до переходу забарвлення в рожеве. Помічають загальний об'єм кислоти, що витратили на титрування (V_2).

Титрування повторюють 3 рази й одержані результати заносять у таблицю:

№ п/п	V_1 (мл)	V_2 (мл)	$V_3 = 2(V_2 - V_1)$ мл Na_2CO_3	$V_4 = V_2 - V_3$ мл $NaOH$

де V_1 - об'єм хлоридної кислоти, витрачений на титрування натрій гідроксиду та $\frac{1}{2}$ Na_2CO_3 ;

V_2 - об'єм кислоти, що витратили на титрування всього $NaOH$ та Na_2CO_3 ;

V_3 - об'єм кислоти, що витратили на титрування Na_2CO_3 ;

V_4 - об'єм кислоти, що витратили на титрування $NaOH$.

Різниця між V_2 та V_1 дорівнює об'єму кислоти, витраченої на титрування гідрогенкарбонату, тобто на титрування половини карбонату.

На титрування всього натрій карбонату витрачається $(V_2 - V_1) \cdot 2 = V_3$, а на титрування натрій гідроксиду $(V_2 - V_3)$ см³ кислоти.

Розрахуйте кількість натрій гідроксиду та натрій карбонату в розчині, що аналізується (в грамах).

Якщо аналізується не розчин, а суха суміш, то беруть наважку рівну 0,2-0,3г, розчиняють в 25 см³ охолодженої кип'яченої води, титрують за вищевказаною методикою та розраховують відсотковий вміст натрій гідроксиду та натрій карбонату в суміші.

Аналіз солей амонію

Варіант 1. Визначення засновано на реакції взаємодії солей амонію з мурашиним альдегідом:

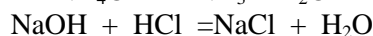
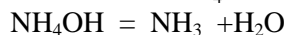
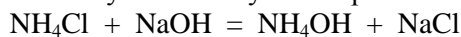


Кислоту, що виділяється, відтитровують 0,1н розчином натрій гідроксиду в присутності фенолфталеїну. Цей індикатор застосовують тому, що точка еквівалентності лежить при рН=7, так як в результаті заснованої реакції утворюється слабка основа гексаметилентетраміну.

Для виконання визначення до досліджуваного розчину солі амонію приливають 10 см³ розчину формальдегіду, нейтралізованого за фенолфталеїном, і через 1-2 хвилини титрують розчином натрій гідроксиду в присутності фенолфталеїну.

Розраховують вміст амоніаку у грамах.

Варіант 2. Процес визначення описується наступними рівняннями:



Хід роботи

Зважують на аналітичних вагах приблизно 0,7 г $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl чи $(NH_4)_2SO_4$ і розчиняють в дистильованій воді в мірній колбі на 200-250 мл.

Відмірюють піпеткою в колбу для титрування 20-25 мл розчину солі амонію, додають 30 мл 0,1 н розчину лугу і кип'ятять до повного видалення амоніаку. Повноту видалення амоніаку перевіряють таким чином: смужку фільтрувального паперу, змоченого розчином реактиву Неслера, вносять в пару, яка виділяється. Відсутність червоно-бурого забарвлення свідчить про видалення амоніаку.

До розчину, який охолонув, додають дистильованої води 10-15 мл, приливають 1-2 краплі метилового оранжевого і відтитровують надлишок лугу розчином хлоридної кислоти відомої нормальності. Визначення повторюють три рази.

Розрахунки процентного вмісту амоніаку в солі проводять за формулою:

$$\omega(NH_3) = \frac{[C_H(NaOH) \cdot V(NaOH) - C_H(HCl) \cdot V(HCl)] \cdot m_e(NH_3) \cdot V_K \cdot 100}{V_n \cdot q \cdot 1000}$$

Де $C_H(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$ - кількість лугу, яка взята для розкладання солі амонію,

$C_H(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$ - кількість хлоридної кислоти, яка витрачена на титрування надлишку лугу, який не вступив в реакцію з амонійною сіллю,

$m_e(\text{NH}_3)$ - еквівалентна маса амоніаку,

V_k - об'єм мірної колби,

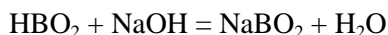
q - наважка солі амонію,

V_n - об'єм розчину, що взятий для титрування.

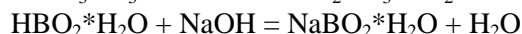
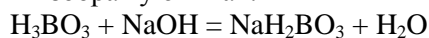
Отриманий результат порівнюють з теоретичним вмістом амоніаку в досліджуваній солі.

Визначення хлоридної та борної кислот у суміші

Борна кислота вважається дуже слабкою одноосновною кислотою з $K=6,4 \cdot 10^{-10}$. Під час титрування в розбавлених розчинах борна кислота веде себе як метаборна, тому її реакцію з лугом можна виразити рівнянням:



В повному вигляді рівняння зображують так:



Значення рН в точці еквівалентності обчислюють за формулою: $\text{pH} = 7 + 1/2\text{p}K + 1/2\lg C$
при $C \approx 0,1\text{M}$ $\text{pH} = 7 + 4,6 - 0,5 = 11,1$

Крива титрування характеризується слабким перегином поблизу точки еквівалентності внаслідок сильного гідролізу солі, що утворюється. Індикатори з $\text{pH} = 11$ не застосовуються в об'ємному аналізі, тому борну кислоту безпосереднім титруванням натрій гідроксидом визначити неможливо. Але якщо в розчин додати декотрі багатоатомні спирти (гліцерин, інвертний цукор тощо), то вони з борною кислотою утворюють більш сильні комплексні сполуки, які вже можна титрувати з такими індикаторами, як фенолфталеїн.

Для визначення вмісту хлоридної кислоти в суміші до досліджуваного розчину додають 1-2 краплі метилового оранжевого та титрують 0,1н розчином натрій гідроксиду до з'явлення оранжевого забарвлення. Відмічають кількість мілілітрів лугу, що витратили на титрування і розраховують вміст хлоридної кислоти в суміші.

Потім додають 4 краплі фенолфталеїну й 20 см³ 30% нейтралізованого за фенолфталеїном розчину глюкози та титрують 0,5н розчином натрій гідроксиду до з'явлення рожевого забарвлення. Потім додають ще 10 см³ розчину глюкози й, якщо розчин не залишається забарвленим у рожевий колір, його знову титрують натрій гідроксидом до появи рожевого кольору. Додавання глюкози та титрування натрій гідроксидом продовжують до тих пір, доки від чергової порції глюкози індикатор не перестає знебарвлюватися та залишається забарвленим у рожевий колір. Кількість мілілітрів лугу, що витратили на титрування розчину в присутності глюкози та фенолфталеїну, відповідає вмісту борної кислоти.

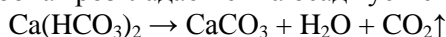
Визначення ацетатної кислоти

У конічну колбу вносять 20-25 см³ досліджуваного розчину ацетатної кислоти, додають 2-3 краплі фенолфталеїну та титрують 0,1н розчином натрій гідроксиду до з'явлення блідо-рожевого забарвлення, стійкого протягом 30 секунд. Розраховують кількість ацетатної кислоти.

Визначення карбонатної жорсткості води

Жорсткість води зумовлена вмістом розчинних солей Кальцію та Магнію. Розрізняють два види жорсткості: карбонатну (тимчасову) та некарбонатну (постійну).

Карбонатна жорсткість залежить від присутності в воді гідрогенкарбонатних солей Кальцію та Магнію. Ця жорсткість майже повністю усувається нагріванням розчину до кипіння. При цьому кальцій гідрогенкарбонат розкладається та осаджується:



Магній гідрогенкарбонат при цьому також розкладається, але магній карбонат помітно розчинний у воді: 0,1г в 1 дм³.

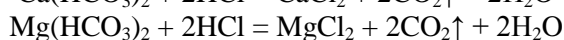
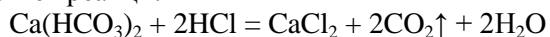
Некарбонатна жорсткість зумовлена присутністю магній та кальцій хлоридів і сульфатів. Ці солі під час кипіння залишаються у воді.

Якщо цікавляться загальним вмістом Кальцію та Магнію незалежно від природи аніонів, то визначають загальну жорсткість води.

Жорсткість води виражають у міліграм-євівалентах розчинних солей Кальцію та Магнію в 1 дм³.

Для визначення карбонатної жорсткості відбирають піпеткою 100 см³ досліджуваної води, приливають 2-3 краплі метилового оранжевого, потім титрують 0,1н розчином хлоридної кислоти до переходу забарвлення індикатора з жовтого в рожеве.

При цьому відбуваються реакції:



Карбонатну жорсткість розраховують у тисячних долях еквівалентної маси на 1л води за формулою:

$$Ж = \frac{V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{H}}(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000$$

Контрольні питання до лабораторної роботи № 1.4

1. На чому ґрунтується метод визначення NaOH і Na₂CO₃ при їх сумісній присутності?
2. З яким індикатором можна проводити титрування мурашиної кислоти розчином натрій гідроксиду?
3. Чи можна титрувати розчин амоніаку сильною кислотою, використовуючи індикатор метиловий червоний?
4. $\text{HCl}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HSO}_4^-, \text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_2\text{N},$
 $\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{C}_2\text{H}_2\text{NH}^+, \text{NH}_4^+, \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+, \text{H}_2\text{SO}_4$
Серед наведених сполук знайдіть кислоти, основи за протолітичною теорією. Складіть спряжені пари.
5. Чи можна титрувати HNO_2 у водному розчині?
6. На чому базується визначення хлоридної та борної кислот у суміші?