Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра органічної та аналітичної хімії

Методичні вказівки і інструкція

до виконання лабораторної роботи з курсу

“Аналітична хімія” (хімічні методи аналізу)

Лабораторна робота №10

Визначення вмісту магній сульфату у розчині комплексонометричним методом

Затверджено на засіданні кафедри **органічної та аналітичної хімії**

(протокол № 1 від “30” серпня 2013 р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготувала доцент _____ Федорченко С.В.

Івано-Франківськ
2013

В даних методичних вказівках описана лабораторна робота, виконання якої дозволить студентам отримати певні навики в проведенні точного аналітичного експерименту і обробці експериментальних даних для формування навичок самостійної роботи хіміка-аналітика.

Теоретична частина роботи містить відповідний теоретичний матеріал і опрацьовується студентами, в основному, самостійно. Практична частина включає лабораторну роботу, при виконанні яких студент ознайомлюється з обладнанням, технікою виконання аналізу. Особлива увага приділяється описанню техніки хімічного експерименту, розбору умов проведення реакцій, методикам визначення, правилам та способам розрахунків.

Порядок виконання лабораторних робіт.

1. Опрацювати перед виконанням лабораторної роботи рекомендовану літературу і скласти відповідний запис, який включає короткі теоретичні відомості, характеристику обладнання, приладів, методику виконання аналізу, хімізм процесу. Зрозуміти мету роботи і методику її виконання.
2. Ознайомитися з інструкцією з техніки безпеки при роботі в лабораторії.
3. Захистити перед виконанням лабораторної роботи практичну частину даної роботи – отримати “допуск”, який передбачає знання апаратури, хімізму процесу і, особливо, методики виконання аналізу.
4. Приготувати у чіткій відповідності з методикою необхідні прилади, матеріали, реактиви і посуд.
5. Отримати у викладача дозвіл на включення приладу.
6. Виключити по закінченню роботи прилад, привести в порядок і здати робоче місце лаборанту.
7. Скласти після виконання лабораторної роботи звіт про виконану роботу: записати експериментальні дані, провести їх обробку, навести графіки на міліметровому папері, зробити висновки.
8. Захистити виконані та оформлені роботи разом з відповідними теоретичними питаннями перед викладачем.

Запитання для допуску до лабораторної роботи:

1) назвати тему і мету лабораторної роботи, пояснити зміст роботи;
2) назвати групові і специфічні реагенти на кожен досліджуваний катіон;
3) знати перебіг аналітичних реакцій (специфічних і групових); назвати аналітичний сигнал цих реакцій;
4) викласти послідовність операцій при проведенні аналітичних вимірів, зокрема при проведенні систематичного аналізу катіонів.
5) знати правила роботи в лабораторії і техніку безпеки.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 10

1. ТЕМА: комплексонометричне титрування.

2. МЕТА: практично освоїти методику визначення вмісту сульфату магнію в розчині комплексонометричним методом.

2.1. У результаті проведення лабораторного заняття студенти повинні:

знати

- теоретичні основи комплексонометричного титрування; види комплексонів; фіксація точки еквівалентності;
- хімічні взаємодії, які відбуваються при проведенні відповідних аналітичних реакцій; робочі розчини комплексонометричного титрування;
- індикатори комплексонометричного титрування;
- лабораторне обладнання і посуд, які застосовуються в комплексонометричному титруванні;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

вміти

- самостійно працювати з навчальною і довідковою літературою;
- працювати з лабораторним обладнанням, лабораторним посудом та реактивами;
- володіти технікою зважування на техно-хімічних, аналітичних терезах;
- здобути практичні навички з приготування робочих і вихідних розчинів для тригонометричного титрування;
- провести визначення вмісту магній сульфату в розчині;
- написати хімічні реакції, які відбуваються при проведенні титрування і на яких ґрунтується відповідне аналітичне дослідження;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об’єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань;
- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);
- виконання лабораторної роботи;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (залік лабораторної роботи).

2.3.Правила роботи в аналітичній лабораторії

Приступаючи до лабораторної роботи з якісного аналізу, студент повинен пам'ятати, що успішне виконання аналізу залежить від:

- розуміння мети роботи і ознайомлення з теорією питання;
- ретельного і уважного виконання всіх операцій та точного дотримання умов проведення реакцій;
- дотримання чистоти і порядку та чіткого виконання правил техніки безпеки.

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

трилон Б, х.ч.;

0,05 н. розчин магній сульфату $MgSO_4$ зі стандарт-титру;

аміачний буферний розчин ($NH_4OH + NH_4Cl$);

індикатор еріохром чорний Т;

дистильована вода;

кристалічний магній сульфат $MgSO_4$;
аналітичні ваги;
технічні ваги;
бюкси для зважування;
піпетка місткістю 10 мл;
бюретка місткістю 25 мл;
мірна колба місткістю 100 мл;
лійка;
конічна колба місткістю 250 мл;
паличка скляна.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Загальна характеристика методу комплексонометричного титрування (комплексонометрії)

Реакції утворення комплексних і малодисоційованих сполук є основою методів визначення ряду іонів. Велике значення в титриметричному аналізі має комплексоутворення іонів металів із групою поліамінокарбонових кислот, що об'єднуються загальною назвою **“комплексони”**.

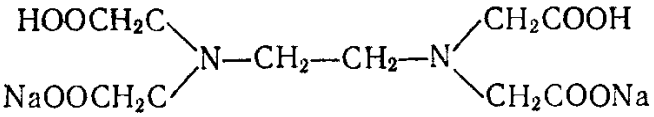
Комплексони утворюють із катіонами металів стійкі комплексні сполуки. Застосовують такі комплексони:

- комплексон I (нітрилотриоцтова кислота);
- комплексон II (етилендіамінтетраоцтова кислота, скорочено – ЕДТА, хелатон II);
- комплексон III (динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, скорочено – Na-ЕДТА, хелатон III).

При титруванні **іони** металу й **аніони** титранта утворюють легкорозчинні комплексні сполуки, які залишаються в розчині. Лише в окремих випадках визначення утворюються малорозчинні сполуки, що випадають в осад.

4.2. Суть трилонометричного титрування.

Найбільше з комплексонів використовується динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, що відома також за назвою "трилон Б":



Схематично позначають молекулу трилону Б – Na_2H_2Y.

Трилон Б та інші комплексони є дуже цінним реактивом для титриметричного аналізу.

Трилон Б реагує в розчинах із катіонами міді, вісмуту, свинцю, кадмію, заліза, нікелю, кобальту, марганцю, цинку, торію, галію, індію, кальцію, строн-цію, барію, магнію і деяких інших металів. Утворюються стійкі комплексні сполуки. Стійкість комплексних сполук металів із ЕДТА різна, залежить від зарядності й електронної конфігурації іона металу і змінюється в залежності від pH середовища. Найбільш стійкі комплекси ЕДТА з багатозарядними іонами p- і d- елементів можуть утворюватися навіть у кислому середовищі. До них відносяться комплекси з Bi^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} тощо. Менш стійкі комплекси з ЕДТА утворюють іони s-елементів (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} тощо).

Спроможність трилону Б реагувати з такою великою кількістю катіонів обумовлюється присутністю в його молекулі одночасно декількох солеутворюючих карбоксильних груп, а також атомів азоту, які проявляють електронодонорні комплексоутворюючі властивості. У трилонатах катіон металу з'єднаний з атомами кисню карбоксильних груп, а також утворює координаційні зв'язки з атомами азоту.

В усіх випадках не залежно від заряду катіона металу **1моль трилону Б завжди реагує з 1моль металу.** Отже, при реакції не утворюються ніякі проміжні і побічні продукти, присутність яких ускладнює визначення в інших методах титриметричного аналізу.

Специфічною особливістю трилону Б є також його здатність вступати в реакцію

- з катіонами магнію;
- з катіонами лужноземельних металів – кальцієм, стронцієм, барієм.

Для катіонів цих металів комплексоутворення з іншими лігандами майже не проявляється. Взаємодія трилону Б з іонами лужноземельних металів використовується для їх титриметричного кількісного визначення.

Реакція між трилоном Б і катіонами різних металів протікає в **різних умовах кислотності.** Так, наприклад, повне зв'язування лужноземельних металів відбувається лише в лужному середовищі, тоді як деякі тривалентні метали цілком реагують із трилоном Б в кислому середовищі навіть при досить низьких значеннях pH розчину. Це дає можливість визначати одні метали у присутності інших, змінюючи кислотність розчину.

4.3. Практична реалізація трилонометричного титрування.

Є **два основних варіанти** трилонометричного титрування, які використовують різні способи встановлення точки еквівалентності:

- У першому варіанті кінець титрування встановлюють за допомогою металіндикаторів і речовин, що утворюють із катіонами металів забарвлені комплексні сполуки.
- У другому варіанті трилонометричних визначень точку еквівалентності встановлюють, виходячи зі зміни кислотно-основних властивостей системи під час титрування. До розчину солі металу додають надлишок робочого розчину трилону Б:

$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} = MeY^{2-} + 2H^{+}$$

Катіони металу витісняють еквівалентну кількість іонів водню (утворюється кислота). Визначення закінчують титруванням кислоти робочим розчином лугу, використовуючи для встановлення точки еквівалентності звичайні кислотно-основні індикатори.

У практиці трилонометричних визначень останній метод має обмежене значення; найбільше поширений спосіб титрування з металіндикаторами.

Робочими розчинами трилонометричного титрування є розчини трилону Б, а при титруванні надлишку трилону Б – розчини сульфату магнію або розчини сульфату цинку. Робочий розчин трилону Б готують за точною наважкою хімічно чистого реактиву на дистильованій воді, вільній від солей Ca^{2+} і Mg^{2+}. Титр розчину трилону Б також можна установлювати по стандартах металічного цинку, сульфату цинку, сульфату магнію, карбонату кальцію.

Застосовують декілька **видів** комплексонометричного титрування:

- пряме титрування;
- зворотне титрування;
- замісне титрування.

При **прямому титруванні** розчин аналізованої солі металу титрують розчином трилону Б у присутності відповідного індикатора. Наприклад, прямим титруванням визначають хлорид кальцію. До аналізованого розчину додають 5мл амонійного буферного розчину, 0,1г суміші індикатора еріохрому чорного Т з NaCl (1:500) або 7 крапель розчину індикатора в спирті і титрують розчином трилону Б до синьо-фіолетового забарвлення.

Зворотне титрування застосовують, якщо для солі металу індикатор не підібраний. До розчину аналізованої солі (наприклад, Al^{3+}) додають надлишок 0,05М розчину трилону Б, а також індикатор еріохром чорний Т. Трилон Б, що не прореагував, титрують другим робочим розчином методу – сульфатом магнію або сульфатом цинку до переходу забарвлення від синього до червоного. Результат розраховують за формулами для зворотного титрування.

Замісне титрування застосовують, наприклад, для визначення солей металів, для котрих важко підібрати індикатор. До розчину аналізованої солі металу (наприклад, Ba^{2+}) додають надлишок іншої комплексної солі трилону Б з меншою константою стійкості (наприклад, сіль цинку $Na_2[ZnY]$). Іони барію утворюють більш міцний комплекс із трилоном Б, ніж цинк, витісняють еквівалентну кількість іонів цинку:

$$Ba^{2+} + [ZnY]^{2-} = [BaY]^{2-} + Zn^{2+}$$

Вільні іони цинку титрують розчином трилону Б.

У процесі титрування іонів металів робочим розчином трилону Б виділяються іони водню (змінюється pH). Зміна pH впливає на колір деяких металіндикаторів, а також на міцність комплексів, які утворює трилон Б. Тому для підтримки необхідного значення pH у розчин, що титрується, додають відповідний **буферний розчин**. Буферні суміші зв'язують іони H^+, які виділяються при титруванні. Часто застосовують такі буферні розчини:

- амонійний буферний розчин ($NH_4CI + NH_3$, pH = 9,5 – 10)
- боратний буферний розчин ($Na_2B_4O_7 + HC1$, pH = 7,6 – 9,2)
- фосфатний буферний розчин ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$, pH = 5,4 – 8)

Метод комплексонометричного титрування має високу чутливість (до 10^{-3} моль/л), виконується швидко і просто, має високу вибірність, широко застосовується в практиці хімічного аналізу.

4.4. Індикатори методу комплексонометричого титрування

У комплексонометрії застосовують металіндикатори, які здатні утворювати забарвлені сполуки з катіонами визначуваних металів і не реагують з іонами робочого розчину. Металіндикатори мають своє власне забарвлення, яке відрізняється від забарвлення сполуки з катіонами металу. В точці еквівалентності зникає забарвлення комплексної сполуки індикатора з катіоном металу, і виникає забарвлення чистого індикатора.

Одним із найбільше поширених металіндикаторів є **кислотний хром чорний спеціальний** або **еріохром чорний Т.**

Позначимо схематично формулу еріохрому чорного Т через NaH_2In. Стан рівноваги між різними іонами індикатора в розчині характеризується таким рівнянням:

$$NaH_2In \rightarrow Na^+ + H_2In^-$$

$H_2In^- \leftrightarrow$	$HIn^{2-} \leftrightarrow$	In^{3-}
Винно-червоний	Синій	Жовтогарячий
pH < 6	pH = 6 – 12	pH > 12

Більшість трилонометричних визначень із цим індикатором проводиться в слабколужних розчинах (pH = 10 – 12), де переважає кількість індикатора, що знаходиться в стані забарвлених у синій колір аніонів HIn^{2-}. При додаванні невеликої кількості індикатора до розчину солі металу весь індикатор переходить у забарвлену комплексну сполуку з катіоном металу, наприклад:

$$HIn^{2-} + Me^{2+} = MeIn^- + H^+$$

Синій Винно-червоний

При титруванні розчином трилону Б відбувається в першу чергу зв'язування вільних іонів металу в комплекс з трилоном:

$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} = MeY^{2-} + 2H^+$$

При цьому колір розчину залишається винно-червоним. Після того, як трилон Б зв’яже в міцну комплексну сполуку усі вільні іони металу, наступна порція доданого розчину трилону Б буде забирати іони металу від забарвленої у винно-червоний колір сполуки $MeIn^-$. Розчин стає синім:

$$MeIn^- + H_2Y^{2-} = MeY^{2-} + HIn^{2-}$$

Винно-червоний Синій

Отже, **точка еквівалентності** характеризується зміною винно-червоного кольору розчину (забарвлення іонів сполуки індикатора з металом $MeIn^-$) на синій колір (забарвлення іонів вільного індикатора HIn^{2-}).

У комплексонометрії застосовують й інші металіндикатори. Відомості про деякі із них приведені нижче.

- Ксиленоловий жовтогарячий. Утворює стійкі в кислому і слабокислому се-редовищі забарвлені комплекси з Fe^{3+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} та іншими іонами. У вільному стані в розчинах індикатор забарвлений у жовтий колір (при pH < 6,4) або червоний колір (pH > 6,4). Комплексні сполуки з катіонами металів мають червоний колір. Застосовують ксиленоловий жовтогарячий у вигляді 0,1%-ного спиртового розчину.
- Мурексид (амонійна сіль пурпурової кислоти). Мурексид утворює комплекси з Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, які стійкі в нейтральному та лужному середовищі. У нейтральному середовищі розчини індикатора забарвлені в червоно-фіолетовий колір. При pH = 9,2 – 10,3 індикатор має фіолетове забарвлення, а при pH > 10,3 – синьо-фіолетове. Комплекси мурексиду мають жовтий (Ni^{2+}), жовтогарячий (Cu^{2+}) або червоний колір (Ca^{2+}).

5.ЗМІСТ РОБОТИ.

5.1. Приготування і стандартизація розчину трилону Б.

Склад трилона Б відповідає формулі $Na_2C_{10}O_8N_2.2H_2O$. Масу трилона Б, необхідну для приготування 200 мл 0,05 н розчину, розраховують за відповідною формулою. $M_{Етрилону\ Б}=\frac{378,3}{2}=186,15$ г/моль.

Зважену на аналітичних терезах точну наважку трилону Б розчиняють у дистильованій воді у мірній колбі на 200 мл.

Стандартизацію розчину трилону Б проводять за 0,05 н. розчином $MgSO_4$, приготовленим з фіксаналу.

Хід виконання. Піпеткою відбирають в конічну колбу 10 $см^3$ 0,05 н розчину $MgSO_4$, додають 90 $см^3$ дистильованої води, 10 $см^3$ аміачної буферної суміші та 2-3 краплі індикатора. Титрують при безперервному перемішуванні розчином трилону Б до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє. Під кінець титрування проводять повільно. Титрування проводять не менше трьох разів до отримання відтворюваних результатів.

Нормальну концентрацію трилону Б розраховують з формули:

$$C_{н1}V_1=C_{н2}V_2$$

5.2. Суть визначення вмісту магній сульфату у розчині.

Комплексонометричний метод оснований на утворенні при певних pH міцних комплексних сполук іонів магнію з трилоном Б (двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти). Кінець титрування встановлюють за допомогою індикаторів кислотного хрому чорного спеціального або еріохрому чорного Т.

Індикатор утворює з іонами магнію комплексну сполуку винно-червоного кольору. При титруванні відбуваються такі реакції:

$$Na_2H_2Y \rightarrow 2Na^+ + H_2\ Y^{2-}$$

$$Mg^{2+} + H_2\ Y^{2-} \rightleftarrows Mg\ Y^{2-} + 2H^+$$

5.3. Проведення визначення вмісту магній сульфату.

Досліджуваний розчин в мірній колбі місткістю 100 $см^3$ розбавити до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішати. Піпетку місткістю 10 $см^3$ 2-3 рази сполоснути цим розчином і перенести точно відміряний об'єм аналізованого розчину у конічну колбу для титрування. Додати 3-5 $см^3$ аміачного буферного розчину і на кінчику шпателя індикатора еріохрому чорного Т. Титрувати стандартним розчином трилону Б до переходу винно-червоного забарвлення в синє.

Титрування повторити 3-5 раз. За результат вимірювання прийняти середнє арифметичне паралельних вимірювань, які розходяться між собою не більше як на 0,1 $см^3$.

5.3. Результати вимірювань.

Величина	Значення
Об'єм трилону Б, який пішов на титрування, $см^3$ 1-е титрування 2-е титрування 3-є титрування Середній об'єм трилону Б, $см^3$ Об'єм мірної колби, $см^3$ Об'єм піпетки, $см^3$. Нормальна концентрація трилону Б, моль /$дм^3$	

5.4. Обробка результатів вимірювань.

Вміст магній сульфату в розчині (в г) обчислюють за формулою:

$$m_{MgSO_4} = \frac{C_{н\ тр.} \cdot V_{тр.} \cdot M_{e,MgSO_4} \cdot V_k}{1000 \cdot V_a}$$

де: $M_{e,MgSO_4}$ – молярна маса еквівалента магній сульфату $MgSO_4$, г/моль;

$C_{н\ тр.}$ – нормальна концентрація розчину трилону Б, моль/л;

$V_{тр.}$ – об'єм робочого розчину трилону Б, витрачений на титрування, $см^3$;

$V_{м.к.}$ – об'єм мірної колби з досліджуваним розчином, $см^3$;

V_a – об'єм аліквоти, тобто місткість піпетки для відбору аліквоти, $см^3$.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Суть комплексонометричного титрування. Комплексони.
2. Характеристика трилону Б як робочого розчину в комплексонометричному титруванні. Його здатність до утворення комплексів з металами.
3. Індикатори комплексонометричного титрування. Способи встановлення точки еквівалентності в комплексонометрії.
4. Для чого використовують буферні суміші в трилонометричному титруванні?

ЛІТЕРАТУРА

1. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. - М: Химия, 1975, т.1,2.
2.Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз. - К: ЦУЛ, 2003 р.- 311 с.

3.Жаровський Ф.Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. - Київ: "Вища школа",1969. - 560 с.
4.Ольшанова К.М. Аналитическая химия. М., Химия, 1980 - 400с.
5.Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - Москва: "Химия", 1979. - 480 с.