

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

*Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Авторы-составители Н.М. Дубова, Т.М. Гиндуллина

Издательство
Томского политехнического университета

2011

УДК 543.24(075.8)

ББК 24.4я73

T454

T454 Титриметрические методы анализа: учебно-методическое пособие / Н.М. Дубова, Т.М. Гиндуллина – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 100 с.

В пособии кратко изложены теоретические представления в методе титриметрии, приведены сведения о стадиях и погрешностях анализа, описаны приемы работы с химической посудой; рассмотрены способы выражения концентрации растворов, способы приготовления растворов, даны примеры решения типовых задач и вопросы для самоконтроля. Приведены методические указания к выполнению лабораторных работ по кислотно-основному, окислительно-восстановительному, комплексонометрическому титрованию.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240100 – «Химическая технология и биотехнология».

УДК 543.24(075.8)

ББК 24.4я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор, директор ЮМХ

Г.Б. Слепченко

Кандидат химических наук, доцент СибГМУ

А.А. Блинникова

© ГОУ ВПО НИ ТПУ, 2011

© Дубова Н.М., Гиндуллина Т.М., 2011

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2011

Оглавление

Оглавление	2
Глава 1. Основные рекомендации и техника выполнения анализа ..	6
1.1. Основные стадии анализа	6
1.2. Погрешности анализа	7
Математическая обработка результатов анализа	9
Способы обнаружения систематических погрешностей.	9
1.3. Химическая посуда	11
Подготовка посуды	12
Приемы работы с химической мерной посудой	13
Техника работы с пипеткой	15
Техника работы с бюреткой	17
1.4. Химические реактивы и правила работы с ними	18
Классификация реактивов	18
Правила работы с реактивами	19
Приготовление дистиллированной воды	20
Очистка реактивов	20
1.5. Разложение пробы и приготовление раствора для анализа ..	23
Растворение	23
Сплавление	24
Минерализация	25
Приготовление раствора для анализа	26
Глава 2. Титриметрические методы анализа	28
2.1. Общая характеристика метода	28
2.2. Способы выражения концентрации раствора	29
2.3. Классификация титриметрических методов анализа	33
Способы титрования	34
2.4. Расчеты при приготовлении растворов	38
Глава 3. Метод кислотно-основного титрования	42
3.1. Рабочие растворы и стандартные вещества метода кислотно-основного титрования	42
3.2. Индикаторы метода кислотно-основного титрования	42
3.3. Практические работы по методу нейтрализации	46
Работа №1. Приготовление раствора соляной кислоты	46
Работа №2. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия	47

Работа №3. Стандартизация раствора соляной кислоты по тетраборату натрия	48
Работа №4. Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте	49
Работа №5. Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте	50
Работа №6. Определение Na_2CO_3	52
Работа №7. Определение Na_2CO_3 и NaOH при совместном присутствии	53
Работа №8. Определение карбонатной жесткости воды.....	55
Работа №9. Определение уксусной кислоты	56
Работа №10. Определение аммиака в солях аммония.....	58
Глава 4. Методы окислительно-восстановительного титрования ..	59
4.1. Характеристика методов окислительно-восстановительного титрования	59
4.2. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования	62
4.3. Характеристика метода перманганатометрии.....	63
4.4. Характеристика метода йодометрии	64
4.5. Характеристика метода дихроматометрии	66
4.6. Практические работы по методам окислительно-восстановительного титрования	68
Работа №11. Стандартизация раствора перманганата калия...68	
Работа №12. Определение железа (II) методом перманганатометрии	69
Работа №13. Приготовление стандартного раствора дихромата калия.....	71
Работа №14. определение железа (II) методом дихроматометрии.....	71
Работа №15. Стандартизация раствора тиосульфата натрия...73	
Работа №16. Определение меди(II) методом йодометрии.....	74
Работа №17. Определение содержания свободного хлора в воде методом йодометрии	75
Работа №18. Определение перманганатной окисляемости воды	76
Глава 5. Методы осадительного и комплексонометрического титрования.....	78
5.1. Общая характеристика метода осадительного титрования ..78	
5.2. Индикаторы осадительного титрования	79
5.3. Характеристика аргентометрического титрования	81

5.4. Характеристика тиоцианатометрического титрования.....	82
5.5 Характеристика меркурометрического титрования	83
5.6. Общая характеристика методов комплексообразования	84
5.7. Комплексонометрия	85
5.8. Индикаторы комплексонометрии	86
5.9. Применение комплексонометрического титрования	87
5.10. Практические работы по комплексонометрии.....	89
Работа № 19. Определение общей жесткости воды	89
Работа № 20. Определение меди.....	90
Работа № 21. Определение цинка	91
Работа № 22. Определение кальция и магния при совместном присутствии	92
Литература.....	94
Приложения.....	95

Глава 1. Основные рекомендации и техника выполнения анализа

1.1. Основные стадии анализа

Решение аналитической задачи осуществляется путем выполнения анализа вещества. Анализ – это выполнение всей последовательности аналитических операций, включая пробоотбор и пробоподготовку, с целью получения результата, отражающего содержание компонентов в исследуемом объекте. Анализ складывается из нескольких стадий.

Отбор пробы. Понятие *проба* подразумевает часть объекта анализа, идентичную ему по химическому составу и свойствам. Различают несколько видов проб: а) *первичную* (или среднюю) пробу, ее отбирают на первом этапе от большой массы материала; б) *лабораторную* пробу получают после уменьшения средней пробы до массы, необходимой для проведения всего анализа; в) *аналитическую* пробу отбирают от лабораторной для проведения единичного определения.

Отбор средней пробы является одной из важнейших стадий аналитического процесса. Результат анализа может быть правильным только в том случае, если средняя проба точно отражает состав материала, из которого она была отобрана. Техника отбора средней пробы зависит от агрегатного состояния материала и других его свойств и приводится в специальных инструкциях. Среднюю пробу составляют объединением точечных (разовых, единичных) проб, отобранных из разных точек и из различных по глубине слоев в определенный момент времени. Среднюю пробу твердых объектов сокращают различными способами (например, квартованием) до получения необходимой массы лабораторной пробы. Для проведения отдельных анализов из нее отбирают аналитические пробы, которые взвешивают на аналитических или технических весах и подвергают дальнейшей аналитической обработке.

Подготовка пробы к анализу. Как правило, главная операция этой стадии – растворение. Оно может осуществляться обработкой твердого вещества подходящим растворителем (вода, кислота, основание, органические растворители) или сплавлением с подходящим плавнем и последующим переводом плава в раствор. В ряде случаев объекты органической природы разлагают «сухими» способами (пиролиз, сжигание в токе кислорода и т.п.). Высокоэффективными способами являются разложение образцов с помощью «возбужденного» кислорода – низкотемпературной кислородной плазмы, микроволнового излучения, ультразвукового излучения.

Устранение мешающего влияния посторонних веществ, которые могут находиться в анализируемой пробе наряду с определяемым компонентом, достигается различными приемами:

- 1) маскированием, т. е. переводением мешающих компонентов в такую форму, в которой они не искажают аналитический сигнал определяемого компонента и не налагаются на него;
- 2) отделением определяемого компонента или мешающих веществ различными методами (экстракция, осаждение, соосаждение и т. д.)

Стадия измерения. Аналитические сигналы, полученные в результате анализа (изменение окраски раствора, появление осадка, поглощение светового излучения и т. д.) регистрируют тем или иным способом. При этом получают данные в виде набора чисел, спектрограмм, фотографий и т. п., по которым рассчитывают количество каждого компонента в образце.

Оценка результатов измерения – заключительная стадия аналитического процесса. После вычисления результатов анализа важно оценить их достоверность, учитывая правильность использованного метода и статистически обрабатывая числовые данные. Методы химического анализа в связи с этим характеризуют правильностью и воспроизводимостью. Если при параллельных опытах получают близкие значения количеств или концентраций определяемого вещества, то такие результаты называют *воспроизводимыми*. Если полученные значения близки к истинному, то говорят о правильности результатов анализа. Результаты могут быть правильными и воспроизводимыми; воспроизводимыми, но неправильными (в присутствии систематических погрешностей); невозможными и неправильными.

Все усилия химиков-аналитиков направлены на разработку методов анализа, обеспечивающих правильные и воспроизводимые результаты.

1.2. Погрешности анализа

Любое измерение имеет свою определенную погрешность, связанную с точностью измерительной аппаратуры и особенностями метода. Кроме того, при выполнении анализа возникают погрешности, связанные с отдельными операциями (растворение, разбавление до определенного объема, перенос вещества и т. д.). Все это приводит к тому, что получаемый экспериментально количественный результат отличается от истинного значения на некоторую величину, называемую *погрешностью* анализа.

По своему характеру погрешности подразделяются на систематические, случайные и грубые (промахи).

Систематические погрешности. Под систематическими погрешностями подразумевают погрешности, которые, практически не изменяясь за время опыта, одинаковым образом входят в каждый результат измерений, вызывая смещение его либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения. Причинами систематических погрешностей могут быть недостатки метода анализа, неисправность прибора, присутствие в применяемых реактивах определяемого вещества или веществ, мешающих определению, погрешности самого экспериментатора. Например, систематическая погрешность может быть вызвана тем, что используемый при титровании индикатор меняет цвет до достижения точки эквивалентности. Аналогичным образом к систематической погрешности приведет применение грязной бюретки или неправильный способ выливания растворов из пипеток и т. д. Систематические погрешности можно заранее предусмотреть, устранить или ввести на них поправку.

Случайные погрешности. Это неопределенные по величине и знаку погрешности, в появлении которых не наблюдается какой-либо закономерности. Они могут быть вызваны изменением температуры, влажности воздуха, колебанием освещенности рабочего места, изменением в состоянии органов чувств человека, участвующего в измерениях, и т. п. Случайные погрешности возникают при любом аналитическом определении, как бы тщательно оно ни проводилось. Наличие их сказывается в том, что повторные определения того или иного элемента в данном объекте, выполненные одним и тем же методом, дают, как правило, несколько различающиеся между собой результаты.

Случайные погрешности, в отличие от систематических, нельзя устранить, предусмотреть, ввести на них поправку. Однако случайные погрешности могут быть уменьшены при увеличении числа параллельных определений. Поэтому при расчетах рекомендуется использовать среднее арифметическое нескольких параллельных определений, а не результаты единичного измерения.

Влияние случайных погрешностей на результат анализа может быть учтено теоретически путем обработки опытных данных, полученных в серии параллельных опытов, с помощью методов математической статистики.

Грубые погрешности (промахи) – погрешности, сильно искажающие результат анализа. К ним относятся погрешности, зависящие, например, от неправильного отсчета по шкале бюретки при титровании, от просыпания части осадка или от проливания части раствора и т. д.

Из-за промахов результат данного определения становится неверным, и поэтому он отбрасывается при выводе среднего из серии параллельных определений. Выявить промахи позволяют методы математической статистики.

Математическая обработка результатов анализа

Как уже указывалось выше, для уменьшения влияния случайных погрешностей на результат анализа обычно проводят не одно, а три и более, определений исследуемого компонента в данном веществе. Как правило, ни при одном из этих определений не получается истинного значения определяемой величины, т. к. все они содержат погрешности. Поэтому задачей анализа является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины и оценка точности полученного результата.

Таблица 1.1

*Формулы математической обработки результатов анализа
(X_i – отдельные измерения, n – количество измерений)*

№	Вычисляемая величина	Расчетная формула
1.	Среднее арифметическое \bar{X}	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$
2.	Стандартное отклонение (погрешность единичного определения) S	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$
3.	Стандартное отклонение среднего арифметического (погрешность среднего арифметического) $S_{\bar{X}}$	$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$
4.	Доверительный интервал (абсолютная погрешность) ε	$\varepsilon = S_{\bar{X}} \cdot t_{0,95;n-1}$
5.	Представление результатов анализа	$\bar{X} \pm \varepsilon; \frac{\varepsilon \cdot 100}{\bar{X}}$

На практике при анализе всегда имеют дело с небольшим числом определений. В этом случае для учета влияния случайных погрешностей на результаты анализа пользуются методами математической статистики, разработанными для небольшого числа определений. Матема-

тическую обработку результатов анализа проводят по формулам, представленным в табл.1.1.

При расчетах используют специальный t_α -критерий (параметр Стьюдента), определяющий ширину доверительного интервала, в котором может находиться результат анализа. Значения t_α -критерия находят в специальных таблицах, учитывая число измерений и степень вероятности (0,95 или 0,99) нахождения результатов анализа в данном доверительном интервале.

Из данных табл. 1.2 видно, что t_α -критерий, а значит и ширина доверительного интервала, снижается при увеличении числа измерений. Меньшее число измерений ухудшает воспроизводимость анализа.

Таблица 1.2

Значения t_α -критерия для $\alpha = 0,95$

$f=n-1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_α	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,26

Пример. При проведении анализа было получено 6 параллельных результатов: 98,10; 98,15; 98,22; 98,08; 98,10; 98,24 (%). Провести математическую обработку результатов анализа.

Решение. Вычисления проводят по формулам, представленным в табл.1.1; рассчитывают:

а) среднее арифметическое

$$\bar{X} = \sum X_i / n = 588,89 / 6 = 98,15;$$

б) стандартное отклонение

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0,0229}{6 - 1}} = 0,0676;$$

в) стандартное отклонение среднего арифметического

$$S_{\bar{X}} = S / \sqrt{n} = 0,0676 / \sqrt{6} = 0,0276;$$

г) доверительный интервал

$$\varepsilon = S_{\bar{X}} \cdot t_{0,95} = 2,57 \cdot 0,0276 = 0,071.$$

Представляют полученный результат с доверительным интервалом: $\bar{X} \pm \varepsilon = 98,15 \pm 0,071 = (98,08 \div 98,22) \%$.

Следует отметить, что величина ε характеризует только влияние случайных погрешностей. Анализ может оказаться совершенно непра-

вильным, несмотря на хорошую воспроизводимость, если при анализе имели место какие-либо систематические погрешности.

Способы обнаружения систематических погрешностей.

Обнаружить систематические погрешности можно с помощью следующих приемов.

1. Провести анализ стандартного образца, т. е. образца, состав которого известен и близок к составу анализируемого объекта.
2. Провести анализ независимыми методами и сравнить результаты анализа.
3. Провести так называемый «холостой» опыт, т. е. определить данный элемент с одними реактивами в отсутствие исследуемого объекта. На основании «холостого» опыта в результаты анализов, полученных с помощью данных реактивов, может быть внесена поправка.
4. Провести анализ, варьируя размер пробы.

Таким образом, чтобы критически относиться к полученным опытным данным и ясно отдавать себе отчет в том, какие выводы из них являются достоверными, а какие сомнительными, необходимо уметь оценить погрешность результатов измерения. При этом обращаются к приемам математической обработки экспериментальных данных. Однако какими бы могущественными они ни были, сами по себе они бессильны, если измерения выполнены небрежно, неаккуратно, без соблюдения элементарных требований методик.

1.3. Химическая посуда

Рабочее место аналитика – лабораторный стол, оборудованный полками и ящиками для хранения реактивов и посуды и оснащенный подводкой электричества, газа, воды и т. п.

Приступая к выполнению работы, студент должен внимательно прочитать ее описание и в соответствии с ним подготовить необходимую посуду и реактивы, расположив их так, чтобы удобно было ими пользоваться. Все лишнее следует убрать на полки или в ящики стола.

Одно из условий получения правильных результатов – чистота рабочего места, т. к. даже небольшие загрязнения посуды или реактивов могут значительно исказить полученные данные. Случайно разлитое на стол вещество нужно немедленно убрать, а стол хорошо вымыть. По окончании работы растворы, которые еще понадобятся, следует убрать в ящик, а приборы выключить и зачехлить, после чего сдать рабочее место дежурному по группе или лаборанту. Использованные растворы и

реактивы, ставшие ненужными, выливают по указанию лаборанта, освобождают, моют посуду и убирают на место, где она должна храниться.

Подготовка посуды

В аналитических лабораториях наиболее часто пользуются стеклянной посудой. Иногда также применяют посуду из фарфора, кварца, платины, полиэтилена, реже – из других материалов.

Чистота посуды, особенно мерной, имеет очень большое значение в анализе. Посуду можно считать чистой в том случае, если при выливании из нее воды на внутренних стенках не остается капля (абсолютная стекаемость). Мытье химической посуды сводится не только к удалению загрязнений, но и к обезжириванию ее внутренних стенок. Для мытья стеклянной и фарфоровой посуды известно несколько рецептов моющих смесей.

Хромовая смесь является одним из лучших моющих средств.

Она представляет собой раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте.

Для приготовления смеси растирают в фарфоровой ступке примерно 10 г $K_2Cr_2O_7$ и переносят в фарфоровую чашку. Приливают 100 мл концентрированной серной кислоты и нагревают на водяной бане при перемешивании до полного растворения дихромата. (Работать под тягой!). Хранят в банке с притертой пробкой.

Хромовая смесь является средством многократного использования. Непригодной для работы ее следует считать лишь тогда, когда она изменит свой цвет с оранжево-красного на зеленый вследствие восстановления $Cr(VI)$ до $Cr(III)$.

Загрязненную посуду заполняют хромовой смесью на 1/3-1/4 объема и, вращая сосуд, осторожно смачивают его внутренние стенки, после чего смесь сливают в ту посуду, в которой она хранится. Сосуд оставляют на 1-2 мин, затем промывают не менее десяти раз свежими порциями водопроводной воды, а после этого два-три раза ополаскивают дистиллированной водой.

Перманганат калия применяют для мытья посуды в смеси с равным объемом концентрированной серной (но не соляной!) кислоты. Смешивание проводят непосредственно в моющемся сосуде: к 0,02М раствору $KMnO_4$ тонкой струйкой добавляют кислоту (при этом раствор разогревается), смачивают этой смесью стенки сосуда и моющий раствор выливают. Если после этого на стенках сосуда появится бурый налет, его смывают раствором щавелевой кислоты или рас-

твором соли Мора. После обработки перманганатом посуду также хорошо промывают водопроводной, а затем два-три раза ополаскивают дистиллированной водой. Применяют и щелочной раствор перманганата (смесь 5 %-го KMnO_4 и 10-20 %-го раствора NaOH).

Карбонат натрия (соду) Na_2CO_3 применяют в виде подогретого до 70 °С концентрированного (30-40 %-го) раствора. Это средство более безопасно при работе, но обладает меньшей эффективностью. После соды тоже необходимо многократно ополоснуть посуду водопроводной водой, а затем два-три раза – дистиллированной.

Для очистки тиглей – как фарфоровых, так и платиновых – используют обычно горячую соляную или азотную кислоты (1:1) (но не смесь их!). Если такая очистка неэффективна, то в тигле расплавляют пиросульфат калия и держат его в расплавленном состоянии 5-10 мин. После этого расплав выливают на камень или металлическую пластинку, а тигель обрабатывают соляной кислотой.

Новую или малозагрязненную посуду иногда достаточно вымыть водой с добавлением мыла или стирального порошка, не применяя специальных смесей. Сушить посуду после мытья следует далеко не всегда. Вымытую посуду надо перевернуть вверх дном, дать стечь воде, а затем вытереть снаружи чистым полотенцем (но не изнутри!). Если же посуду необходимо высушить, ее помещают в сушильный шкаф. Пользоваться посудой после этого можно лишь тогда, когда она остынет и примет температуру рабочего помещения. Полиэтиленовую посуду сушат при комнатной температуре.

Перед использованием посуду следует маркировать. На стеклянной посуде делают надписи специальным восковым карандашом или краской по сухой поверхности стекла. На фарфоровых тиглях, подвергающихся прокаливанию, делают метки насыщенным раствором хлорида железа(III), и тигли сразу же обжигают в пламени горелки или в муфельной печи: после обжига получается глазурованная постоянная метка, не стирающаяся при дальнейшей работе. Все пометки надо делать до начала эксперимента, особенно на той посуде, которую предполагается взвешивать.

Приемы работы с химической мерной посудой

Каждый химический анализ связан с точными измерениями массы или объема. Измерение массы выполняется с помощью аналитических весов. Для точного измерения объемов служит *мерная посуда* – пипетки, бюретки и мерные колбы.

Мерные колбы предназначены для отмеривания точного объема на вливание. Они представляют собой круглые плоскодонные сосуды с узким длинным горлом (шейкой). На шейке есть кольцевая метка, до которой следует наполнить колбу. Термин «на вливание» означает, что если наполнить мерный сосуд жидкостью точно до метки, то объем жидкости при комнатной температуре будет соответствовать вместимости, указанной на стенке сосуда. Мерные колбы могут иметь вместимость от 10 мл до 2 л; вместимость указывается на колбе заводом-изготовителем.

Мерные колбы применяют для приготовления стандартных растворов, а также для разбавления анализируемых проб перед взятием **аликвоты** (точно отмеренной кратной части общего объема) раствора для анализа. Раствор, находящийся в колбе, доводят до метки в несколько приемов. Сначала наливают растворитель до 1/3 или 1/2 вместимости колбы и, не закрывая пробкой, круговыми движениями перемешивают содержимое колбы. Затем добавляют растворитель до горла колбы, после чего приливают его тонкой струйкой из промывалки, немного не доводя до метки. Последние порции растворителя приливают в колбу из капельницы или из промывалки до тех пор, пока вогнутый мениск своей нижней частью не сольется с линией метки (рис. 1.1).

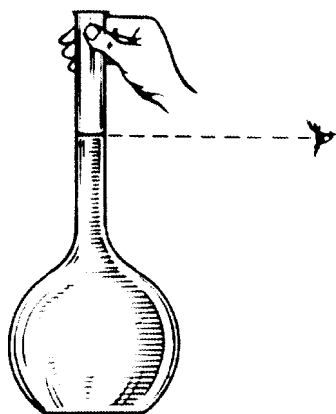


Рис.1.1. Наблюдение за правильностью установки мениска в мерной колбе

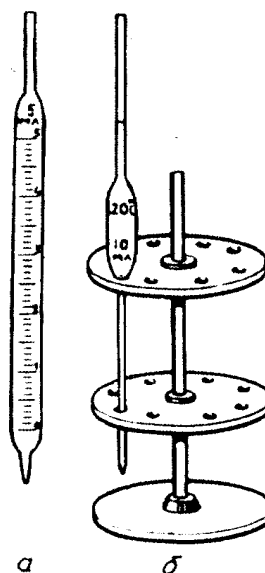


Рис. 1. 2. Пипетки:
а – градуированная; б – простая

При этом после добавления каждой капли колбу поднимают перед собой за верхнюю часть шейки (выше метки) так, чтобы метка находилась на уровне глаз. Нельзя держать мерную колбу за ее нижнюю часть, иначе может произойти искажение объема за счет тепла, сообщаемого рукой. Следует также помнить, что растворитель, как и раствор в колбе, должен иметь температуру рабочего помещения. После доведения уровня жидкости до метки колбу закрывают пробкой и хорошо перемешивают полученный раствор, переворачивая колбу вверх-вниз.

Пипетки предназначены для точного измерения объемов растворов на выливание. Это означает, что если заполнить пипетку до метки, а затем вылить жидкость, ее объем будет соответствовать вместимости, указанной на пипетке. Пипетки бывают двух типов: градуированные (дифференциальные) и простые (рис. 1.2).

Вместимость их – обычно от 1 до 100 мл – указывается изготовителем в верхней или средней их части. Пипетки вместимостью менее 1 мл называются **микropипетками**; с их помощью можно отбирать объемы, измеряемые десятками и сотыми долями миллилитра.

Техника работы с пипеткой

1. В соответствии с правилами мытья посуды, хорошо промывают пипетку одной из моющих смесей, а затем водой. После этого дважды ополаскивают ее тем раствором, точный объем которого отбирают для анализа. Для этого берут пипетку правой рукой, держа верхний конец (выше метки) большим и средним пальцами, погружают нижний конец пипетки в раствор и засасывают его с помощью груши до тех пор, пока уровень жидкости не поднимется до расширенной части пипетки. Затем закрывают верхний конец указательным пальцем и вынимают пипетку из колбы. Держа ее над стаканом или над раковиной, придают ей горизонтальное положение и, вращая и чуть наклоняя пипетку (рис. 1.3, *а*), смачивают внутреннюю поверхность от нижнего конца до метки и немного выше. После этого жидкость сливают через *нижний конец пипетки* в раковину или стакан и повторяют ополаскивание. Нельзя сливать раствор через верхний конец пипетки, иначе он попадет в грушу.

2. Для отбора аликвоты раствора используют те же приемы, но всасывают жидкость до уровня, немного превышающего метку (рис. 1.3, *б*). Закрывают верхний конец пипетки указательным пальцем и вынимают пипетку с жидкостью из раствора.левой рукой обтирают снаружи нижнюю часть пипетки полоской фильтровальной бумаги (рис. 1.3, *в*).

3.левой рукой берут мерную колбу с раствором и держат ее в наклонном положении, а правой рукой приставляют нижний конец пипетки к внутренней стенке колбы. При этом пипетка должна находиться в строго вертикальном положении, а метка – на уровне глаз (рис. 1.3, з). Слегка приоткрывают указательный палец, удерживающий жидкость в пипетке, и дают раствору плавно стечь до тех пор, пока нижний край мениска не будет на уровне метки. снова быстро прижимают палец к верхнему краю пипетки и переносят отобранную порцию жидкости в другой сосуд.

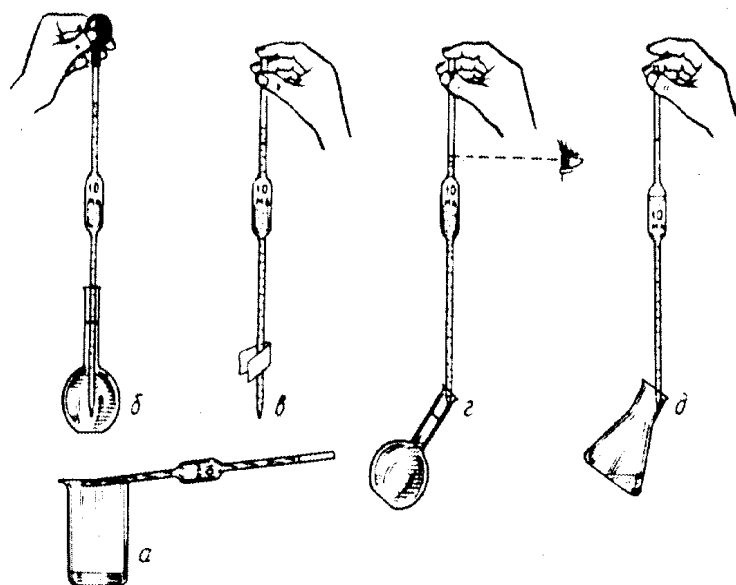


Рис. 1.3. Приемы работы с пипеткой

4. Держа сосуд в левой руке в наклонном положении, а пипетку вертикально – в правой, прислоняют нижний конец пипетки к стенке сосуда и открывают верхний конец ее (рис. 1.3, д). После того как стечет весь раствор, ждут еще 10-15 с. Небольшую часть раствора, которая остается в пипетке, нельзя выдувать или стряхивать: при строгом соблюдении правил работы с пипеткой эта оставшаяся часть всегда будет одной и той же. Ни в коем случае нельзя засасывать ртом летучие или ядовитые жидкости, а также концентрированные кислоты или щелочи. Для отбора такого рода жидкостей с помощью пипетки следует пользоваться резиновой грушей.

Бюретка является основным измерительным инструментом при титровании. Она представляет собой длинную стеклянную трубку, к суженному концу которой с помощью резинового шланга присоеди-

няют оттянутый стеклянный капилляр (рис. 1.4). Затвором обычно служит стеклянный шарик соответствующего размера и диаметра, находящийся в резиновом шланге, или зажим Мора; чтобы заставить вытекать жидкость из бюретки, нужно слегка сжать резину сбоку в том месте, где помещается шарик. Для титрования веществ, которые разрушают резину (сильные окислители, крепкие кислоты и щелочи, органические растворители), пользуются бюреткой со стеклянным краном. Бюретка градуирована по длине на миллилитры и их десятые доли. Вместимость обычных бюреток – 25 и 50 мл, реже используют бюретки на 100 мл.

Значение объема отмечается по нижнему уровню мениска, если раствор в бюретке прозрачен; при этом глаз наблюдателя должен находиться на уровне мениска.

Повысить точность измерения объема по бюретке позволяет экран, сделанный из куска белого картона (примерно 5×5 см), нижняя половина которого окрашена черной тушью. Если раствор в бюретке непрозрачен (например, раствор KMnO_4), отсчет ведут по верхнему уровню жидкости.

При необходимости измерять небольшие объемы – от 5 мл до десятых долей миллилитра – пользуются микробюреткой.

Техника работы с бюреткой

1. Перед началом работы тщательно промывают бюретку в соответствии с указаниями, приведенными ранее, после чего ее вытирают снаружи полотенцем. Из хорошо вымытой бюретки жидкость должна стекать, не оставляя капель на внутренней поверхности.

2. Дважды ополаскивают бюретку раствором, который в ней будет находиться; при этом раствор отбрасывают, сливая его частично через верхний конец бюретки, частично – через кран или капилляр, находящийся внизу.

3. Подготовленную к работе бюретку закрепляют вертикально в штативе, и через верхнюю ее часть наливают раствор так, чтобы его уровень был выше нулевой отметки (рис. 1.4, а).

4. Удаляют пузырьки воздуха из нижнего оттянутого конца бюретки. Для этого отгибают его кверху и выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален (рис. 1.4, б).

Затем опускают капилляр бюретки вертикально вниз и только после этого прекращают подачу раствора. Из микробюретки воздух отсасывают с помощью резиновой груши.

5. Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нулевое деление (рис. 1.4, в).

6. Для титрования опускают оттянутый конец бюретки (капилляр) в коническую колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и почти весь находился в горле колбы по высоте (рис. 1.4, з).

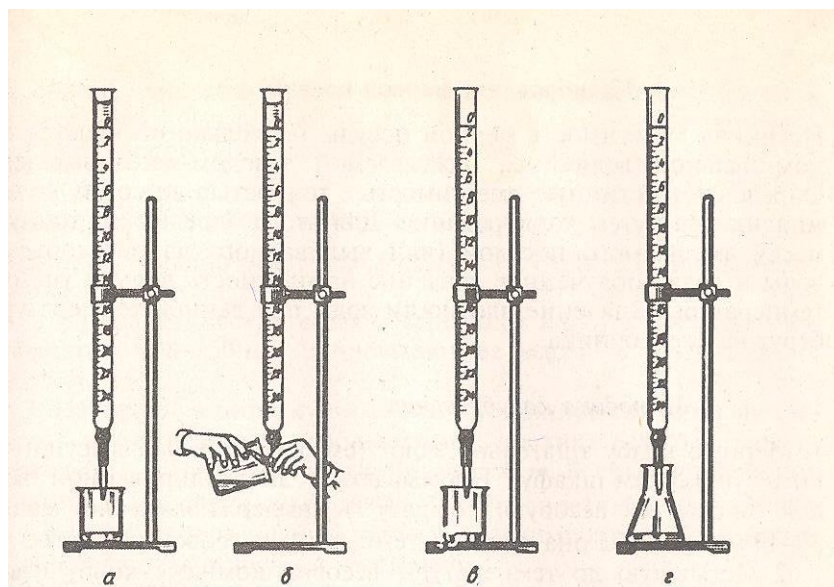


Рис. 1.4. Приемы работы с бюреткой

7. Проводят титрование, для чего, нажимая левой рукой на резиновую трубку сбоку от шарика, сливают жидкость из бюретки в колбу, вращая последнюю правой рукой. Сначала титрант, находящийся в бюретке, сливают тонкой струйкой. Когда окраска индикатора в месте падения капель титранта начнет изменяться, раствор приливают осторожно, по каплям, следя за тем, чтобы они попадали в раствор, а не оставались на стенках колбы. Титрование прекращают, когда наступает резкое изменение окраски индикатора от приливания одной капли титранта, и записывают объем израсходованного раствора.

8. По окончании работы титрант из бюретки сливают, а бюретку промывают дистиллированной водой и закрывают верхнее отверстие колпачком для защиты от пыли.

1.4. Химические реактивы и правила работы с ними

Классификация реактивов

В количественном анализе следует применять возможно более чистые реактивы. В зависимости от количества примесей отечественные

реактивы делят на *химически чистые* (х. ч.) – содержат не более 0,05 % примесей, *чистые для анализа* (ч. д. а.) – не более 0,1 % примесей, *чистые* (ч.) – 1,0-0,1 %, *очищенные* (оч.) и «*технические*» (техн.). В последние десятилетия распространены реактивы *особой чистоты* (ос. ч.) и *высшей очистки* (в. оч.). Допустимое содержание примесей устанавливается ГОСТом и указывается на этикетке.

Зарубежные реактивы имеют несколько другую маркировку: наилучшими из них являются *чистые для анализа* (*p. a. – pure for analyse*), на втором месте – химически чистые (*c. p. – chemically pure*).

Не следует использовать неизвестные или сомнительные реактивы. При работе следует применять реактив именно той марки, которая указана в прописи. Реактивы марки «ч.д.а.» можно применять для аналитических работ большой точности, реактивы марки «х.ч.» рекомендуются для ответственных научных исследований в лабораториях в качестве установочных веществ. Одну и ту же серию определений, включая и градуировку, необходимо выполнять с реактивом одной и той же партии (номер партии указан на этикетке).

Правила работы с реактивами

Твердые реактивы

1. Реактив берут из банки фарфоровым или стеклянным шпателем. Металлический шпатель применять не рекомендуется.

2. Просыпавшийся на стол реактив нельзя высыпать обратно в ту же банку во избежание загрязнений.

3. Взвешивать реактивы можно только в сухом стаканчике или на часовом стекле.

4. Отобранную порцию реактива следует пересыпать в чистый и высушенный стакан или бюкс с крышкой; хранить сухие вещества в бумаге ни в коем случае нельзя.

Жидкие реактивы

1. Растворы хранят в склянках, снабженных пробкой (лучше стеклянной) и четкой этикеткой с указанием названия реактива, его формулы, марки, концентрации и даты приготовления; применение корковых и резиновых пробок нежелательно. В крайнем случае, резиновые пробки перед употреблением надо прокипятить в воде.

2. Растворы веществ, разлагающихся на свету, нужно хранить в темных или желтых склянках.

3. Растворы аммиака и едких щелочей не рекомендуется хранить в стеклянной посуде, т. к. они при этом загрязняются веществами, перешедшими в раствор из стекла, – соединениями натрия, кальция, кремниевой кислотой и др. Лучше хранить аммиак и щелочи в посуде из полиэтилена.

4. Нельзя класть пробки, закрывающие растворы, прямо на стол; отлитый из склянки реактив нельзя возвращать обратно в склянку и т. д.

5. Все растворы следует готовить на дистиллированной воде, при определении микропримесей и при работе с особо чистыми веществами пользоваться только дважды перегнанной водой – *бидистиллятом*.

Приготовление дистиллированной воды

На качество дистиллированной воды следует обратить особое внимание. Время от времени ее чистоту необходимо контролировать, определяя электрическую проводимость или выпаривая 1 л воды в платиновой чашке. Хорошей считается вода, имеющая электрическую проводимость $1 \cdot 10^{-6}$ См/см; при выпаривании 1 л такой воды получается сухой остаток массой около 1 мг.

Обычно для этой цели используют изготовленные заводским способом лабораторные установки – *дистилляторы*. В отдельных случаях, когда нужна особо чистая вода, дистиллят еще раз перегоняют в установках, собранных из химически стойкого (лучше кварцевого) стекла. Вполне удовлетворительную по качеству воду получают также с помощью ионообменных колонок, выпускаемых промышленностью.

Очистка реактивов

Недостаточно чистые реактивы подвергают дополнительной очистке. Для этого используют чаще всего перекристаллизацию, возгонку, перегонку и экстракцию.

Перекристаллизация из насыщенных растворов широко применяется для очистки твердых реактивов. Для этого очищаемое вещество растворяют в малом объеме горячей воды, стараясь получить насыщенный при данной температуре раствор. Затем его отфильтровывают через воронку для горячего фильтрования и фильтрат быстро охлаждают. При этом часть вещества выделяется из раствора в виде кристаллов, а растворенные примеси остаются в маточном растворе. Отделив кристаллы от раствора фильтрованием, получают чистое вещество. Отфильтрованные кристаллы помещают между листами фильтровальной бумаги, а затем сушат на воздухе. В некоторых случаях перекристалли-

зацию проводят дважды – это повышает степень очистки, но выход вещества при этом уменьшается.

Иногда для очистки твердых веществ проводят **возгонку**, или **сублимацию**. Подвергают этой операции вещества, которые обладают способностью при нагревании испаряться, не плавясь (йод, сера, хлорид аммония и др.). При охлаждении пары таких веществ переходят в твердое состояние, минуя жидкую фазу.

Простейшее приспособление для возгонки показано на рис. 1.5. стакан 2, содержащий очищаемое вещество 3, помещают на песочную баню 4 и накрывают сверху часовым стеклом 1 выпуклой стороной вниз. На стекло наливают холодную воду или кладут кусочки льда. Баню нагревают. При этом вещество возгоняется, а пары его конденсиру-

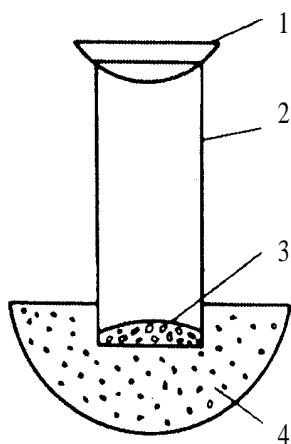


Рис.1.5. Простейшее устройство для возгонки

ются на холодной поверхности стекла; нелетучие примеси остаются на дне стакана.

Не следует выпаривать жидкость полностью: 10-15 % от первоначально взятого объема ее должно оставаться в колбе. Новую порцию жидкости можно наливать лишь тогда, когда колба немного остынет.

Вещества, которые при нагревании разлагаются или претерпевают какие-либо другие изменения, перегоняют при уменьшенном давлении – под вакуумом. Умеренный вакуум может быть достигнут при использова-

нии водоструйного насоса, присоединяемого к установке для перегонки. Главное условие успеха этой операции – полная герметичность аппаратуры. Поэтому **перегонка (дистилляция)** применяется для очистки жидких веществ от нелетучих примесей; основана на том, что жидкость нагревают до температуры кипения и пар ее отводят по газообразной трубке в другой сосуд. Охлаждаясь, пар конденсируется, а нелетучие примеси остаются в перегонной колбе. Прибор для перегонки показан на рис. 1.6.

Жидкость помещают в колбу Вюрца 1 – круглодонную колбу с длинной шейкой, от которой отходит отводная трубка. Горло колбы Вюрца плотно закрывают пробкой с вставленным в нее термометром 2; при этом резервуар со ртутью должен быть на уровне отверстия отводной трубки. Конец отводной трубки через плотно подогнанную пробку

вставляют в холодильник Либиха 3, на другом конце которого укрепляют аллонж 4. Суженный конец аллонжа опускают в приемник 5. Нижний конец рубашки холодильника подсоединяют с помощью резинового шланга к водопроводному крану, а от верхнего конца делают отвод в раковину для слива.

Рубашка холодильника всегда должна быть заполнена водой. Колбу Вюрца и холодильник закрепляют в отдельных штативах. Жидкость в колбу наливают через воронку с длинной трубкой, заполняя перегонную колбу на $\frac{2}{3}$ ее объема. Для равномерного кипения помещают на дно колбы несколько кипелок – стеклянных капилляров, запаянных с одного конца. Закрыв колбу, подают воду в холодильник и нагревают

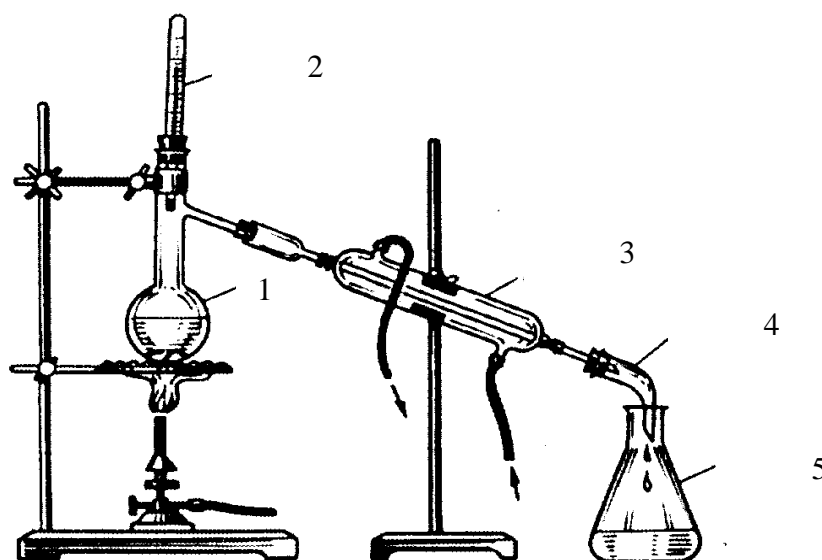


Рис. 1.6. Прибор для прямой перегонки жидкостей

жидкость в колбе. Нагрев можно вести на газовой горелке, электрической плитке, водяной, песочной или масляной бане – в зависимости от температуры кипения жидкости. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости (спирт, эфир, ацетон и т. д.) ни в коем случае нельзя нагревать на открытом огне во избежание несчастных случаев: следует пользоваться только водяной или другой баней. Лучше всего использовать приборы, собранные на шлифах. Высокий вакуум создают с помощью специальных вакуумных насосов и используют для перегонки сравнительно редко.

Для очистки как твердых, так и жидких веществ успешно применяется *экстракция*. Для экстрагирования твердых веществ можно использовать органические и неорганические растворители. К последним относятся вода и водные растворы кислот, щелочей и различных солей. Экстрагирование твердых веществ подобными растворителями называется *выщелачиванием*. Для выщелачивания к твердому веществу добавляют нужный растворитель, смесь перемешивают и дают жидкости отстояться, после чего сливают ее через воронку с фильтром в приемник. Выщелачивание повторяют с новой порцией растворителя, и так до тех пор, пока не будет отрицательной качественная проба на извлекаемое вещество.

Для очистки и разделения жидкостей используют органические растворители. Экстрагирование проводят в специальных аппаратах – *экстракторах* или часто – в делительных воронках. Сведения о других методах очистки реактивов можно найти в руководствах по технике лабораторных работ.

1.5. Разложение пробы и приготовление раствора для анализа

Растворение

В подавляющем большинстве случаев химический анализ предполагает предварительное переведение исследуемого вещества в раствор.

Выбор способа разложения анализируемой пробы зависит от природы вещества, метода его определения после растворения и от ряда других обстоятельств. Во всех случаях следует выбирать такой способ разложения, который был бы наиболее быстрым, простым и не вызывал побочных эффектов – потерь анализируемого вещества вследствие газовой выделенной (H_2S , CO_2 , SiF_4 , NH_3 и др.), образования малорастворимых соединений (PbCl_2 , CaSO_4 , H_2SnO_3 и т. д.) или соединений, препятствующих определению элемента (так, алюминий нельзя количественно осадить аммиаком в присутствии хотя бы небольших количеств фторид-ионов). При выборе способа разложения пробы следует также помнить о чистоте реактивов, которые при этом будут использоваться.

При растворении следует стремиться к тому, чтобы вещество растворилось полностью, независимо от того, полный или неполный анализ требуется провести. Многие неорганические соли и некоторые органические соединения хорошо растворяются в воде, подкисленной минеральными кислотами, чтобы предотвратить гидролиз (соли железа, висмута и др.). Органические соединения хорошо растворяются в орга-

нических растворителях – спирте, ацетоне, хлороформе и др. Большинство металлов и сплавов, а также оксидов, карбонатов, сульфидов и др. растворяется в разбавленных или концентрированных кислотах.

Выбор кислот осуществляется на основании химических свойств растворяемых веществ. Так, сплавы и оксиды железа лучше растворять в хлороводородной (соляной) кислоте вследствие склонности Fe (III) к образованию хлоридных комплексов; хром и алюминий не растворяются в азотной кислоте из-за образования на поверхности пассивирующей оксидной пленки и т. д.

Растворение проводят обычно в стакане при нагревании на водяной или песочной бане или на плитке. Нельзя допускать кипения и разбрызгивания жидкости. При растворении стакан накрывают часовым стеклом, которое по окончании растворения обмывают из промывалки небольшим объемом воды.

Не всегда растворение происходит полностью и заканчивается получением прозрачного раствора. Часто, особенно при анализе природных объектов, остается нерастворенная часть. При растворении руд это может быть диоксид кремния SiO_2 (серовато-белого цвета), при растворении металлов и сплавов – сера (грязно-желтого или темного цвета, часто на поверхности), графит, карбиды, кремниевая и вольфрамовая кислоты (темного или серого цвета) и т. д. Если в таком остатке имеются частицы, которые хрустят при надавливании стеклянной палочкой, растворение не считается законченным. Для полного растворения пробы полученный раствор разбавляют горячей водой и фильтруют осадок через бумажный фильтр. Фильтр промывают горячей водой, помещают с осадком в тигель, подсушивают, озоляют, а остаток сплавляют с одним из плавней, после чего он легко растворяется.

Сплавление

Сплавление часто не только завершает стадию растворения труднорастворимых объектов, но и является самостоятельной операцией, применяемой для перевода в раствор ряда образцов. После сплавления получают новые соединения, которые, в отличие от исходных, обычно полностью растворяются в воде или кислотах. Вещества или смеси веществ, которые добавляют к образцу для сплавления, называют **плавнями**; они бывают щелочными и кислыми. К **щелочным плавням** относят карбонаты, гидроксиды, пероксиды, бораты, к **кислым** – пиросульфаты, гидросульфаты, кислые фториды. Иногда используют плавни с окислительными свойствами – Na_2O_2 , смесь Na_2CO_3 с NaNO_3 и др. Выбирают плавни в зависимости от состава пробы и от метода анализа.

Сплавление проводят в тиглях – чаще всего платиновых, но иногда в фарфоровых, железных, никелевых и др. Температура сплавления зависит главным образом от состава плавня и может изменяться от 400-500 до 1200 °С. Сплавление – операция, требующая от химика некоторого навыка. Чтобы оно прошло успешно, необходимо знать и соблюдать общие правила разложения пробы сплавлением.

Прежде всего, тонко измельчают образец, растирая его в агатовой ступке; от степени измельчения сильно зависит успех операции. Затем на технических весах взвешивают плавень: обычно его берут в 5-25-кратном избытке по отношению к навеске пробы (указывается в прописи). Часть взвешенного плавня помещают на дно тигля (так называемая подстилка). Затем берут навеску анализируемого образца и стеклянной палочкой перемешивают ее с основной массой оставшегося плавня; эту смесь помещают в тигель на подстилку, а палочку очищают остатком плавня, который также помещают в тигель сверху, не перемешивая с нижними слоями. Тигель должен быть заполнен смесью не больше, чем наполовину. Его ставят в муфельную печь и нагревают вначале очень медленно, чтобы не было разбрызгивания из-за выделения паров воды или газов. Затем постепенно повышают температуру до требуемой (дается в прописи) и выдерживают при этой температуре 20-30 мин, иногда до 1-2 ч.

Момент окончания сплавления определить трудно. Обычно признак завершения сплавления – образование прозрачного плава.

По окончании сплавления горячий тигель берут щипцами и осторожно вращают так, чтобы плав распределился тонким слоем по стенкам. Затем тигель охлаждают и плав выщелачивают: наливают воды на 1/3 объема тигля и осторожно подогревают, не доводя до кипения.

В большинстве случаев после этого плав легко отделяется от стенок при помощи стеклянной палочки. Помещают плав в фарфоровую чашку, где растворяют его в воде при нагревании, иногда добавляя немного хлороводородной или серной кислоты. Раствор в чашке должен быть совершенно прозрачным. Если при надавливании стеклянной палочкой обнаруживаются хрустящие частицы, сплавление следует считать неполным. Тогда берут новую навеску и повторяют сплавление, увеличив температуру и продолжительность операции.

Минерализация

Анализу многих природных и технических веществ предшествует стадия так называемой минерализации, т. е. окисления органической составляющей до CO_2 и H_2O . Для этой цели используют различные ме-

тоды, чаще всего *озоление*, которое можно разделить на *сухое* и *мокрое*.

Сухое озоление заключается в прокаливании образца при 500-550°C в муфельной печи до постоянной массы. Однако при этом весьма велика вероятность потерь ряда компонентов: летучих соединений некоторых галогенидов, фосфора, мышьяка, серы, ртути, кадмия и др. Некоторые элементы образуют при прокаливании стойкие оксиды, не растворяющиеся затем в кислотах. Известны органические соединения, разлагающиеся при прокаливании не до конца, в таких случаях применяют другие способы минерализации: сжигание в токе кислорода, окисление в бомбе и т. д.

Больше возможностей представляет *мокрое озоление*. Для этого навеску образца подвергают многократной обработке при нагревании смесью концентрированных кислот – азотной и серной, азотной и хлороводородной. (При необходимости работы с хлорной кислотой следует пройти специальный инструктаж по технике безопасности и соблюдать все предписанные в инструкции правила.)

Мокрое озоление проводят следующим образом. В термостойкий стакан или фарфоровую чашку помещают навеску пробы, добавляют 2-3 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают на песочной бане. Вещество под действием окислителя обугливается, раствор чернеет по мере расходования азотной кислоты. Снимают чашку с бани, немного охлаждают, добавляют свежую порцию (около 1 мл) HNO_3 и снова нагревают. Повторяют эту операцию несколько раз. По мере выгорания углерода раствор светлеет и, наконец, наступает момент, когда при добавлении очередной порции HNO_3 раствор больше не темнеет. Тогда повышают температуру и выпаривают раствор до появления белого дыма – паров SO_3 . Затем удаляют остаток HNO_3 , для чего снимают чашку, немного ее охлаждают, приливают 1-3 мл воды и снова выпаривают до появления белого дыма. Если требуется перед анализом удалить избыток H_2SO_4 , проводят несколько раз выпаривание с водой, каждый раз нагревая уже почти до суха (но без прокалывания сухого остатка).

Независимо от способа минерализации после озоления сухой остаток растворяют в воде или в разбавленной кислоте и проводят анализ раствора.

Приготовление раствора для анализа

Полученный после разложения образца раствор можно использовать для анализа либо полностью, либо брать некоторую часть его. Пер-

вый путь выбирают обычно тогда, когда для анализа необходима вся масса определяемого компонента в пробе. Если же концентрация анализируемого компонента в пробе превышает пределы концентраций, определяемых данным методом, на анализ берут часть раствора. Для этого раствор, полученный при растворении пробы, количественно переносят в мерную колбу, вместимость которой подбирают, исходя из конкретных условий эксперимента. Раствор в мерной колбе доводят до метки водой или рекомендуемым растворителем (обычно указано в прописи) и хорошо перемешивают.

Из приготовленного таким образом исходного раствора берут пипеткой определенную его часть (аликвоту) – $1/5$, $1/10$, $1/20$ и т. д. (также указывается в прописи). Взятую аликвоту переносят в посуду, в которой затем проводят последующие операции, указанные в методике.

Как правило, определение анализируемого вещества выполняют с двумя-тремя параллельными пробами. При этом для всех проб анализ ведется с самого начала через все стадии – взятие навесок, их разложение, растворение и т. д. – в одних и тех же условиях.

Конкретные условия, касающиеся приготовления раствора, объема аликвот и числа параллельных проб, определяют в зависимости от объекта анализа, выбранного метода и возможностей лаборатории. Указанные в описаниях лабораторных работ мерная посуда, объемы аликвот и т. д. носят рекомендательный характер и могут быть изменены в соответствии с возможностями лаборатории и целями анализа.

Во многих случаях, наряду с анализом исследуемого раствора, выполняют так называемый *«холостой» опыт*, когда все стадии анализа проводят без анализируемой пробы. Полученные в этом случае данные учитывают при расчете результата.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите требования, предъявляемые к химической посуде.
2. Перечислите реагенты, наиболее часто используемые при мытье химической посуды.
3. Перечислите мерную посуду, используемую в титриметрических определениях.
4. Назовите классификации реактивов, используемых в аналитических определениях.
5. Назовите основные правила работы с твердыми реактивами.
6. Перечислите особенности хранения и работы с жидкими реактивами.
7. Назовите основные способы очистки реактивов.

8. Что такое перекристаллизация?
9. Что такое возгонка (сублимация)?
10. Охарактеризуйте метод очистки веществ путем дистилляции.
11. Что такое экстракция?
12. Укажите способы разложения пробы.
13. Перечислите наиболее широко используемые неорганические растворители.
14. В каком случае проводят вскрытие пробы методом сплавления?
15. Приведите примеры щелочных и кислотных плавней.
16. Что такое сухое и мокрое озоление пробы?

Глава 2. Титриметрические методы анализа

2.1. Общая характеристика метода

Титриметрическим анализом называется метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении объема раствора известной концентрации (титранта), израсходованного на реакцию взаимодействия с определяемым веществом (A). Титрант (B) добавляют к точно отмеренному объему анализируемого раствора небольшими порциями. Эта операция называется *титрованием*. Когда будет израсходовано количество титранта (B), эквивалентное количеству титруемого вещества (A), реакция закончится. Этот момент называется *точкой эквивалентности* (т. э.). При этом соблюдается так называемый закон эквивалентности (закон эквивалентов):

$$(c_H V)_A = (c_H V)_B \quad (2.1)$$

где c_H – молярная концентрация эквивалента, моль экв/л;
 V – объем, мл.

На практике фиксируют, как правило, конечную точку титрования (к.т.т.), т. е. такой момент, когда об окончании реакции судят по изменению окраски раствора или выпадению осадка, вызываемым какими-либо из исходных соединений или продуктов реакции или специально введенными в титруемый раствор веществами - индикаторами.

Чтобы погрешность титрования была минимальной, стараются титрование проводить таким образом, чтобы к.т.т. как можно меньше отличалась от т.э., и погрешность, связанная с этим, была не больше, чем погрешность, связанная с измерением объема титранта по бюретке (0,05 мл, т. е. одна капля).

Требования к реакциям в титриметрическом анализе. Реакции, применяемые в титриметрическом анализе, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Реакция должна быть стехиометрической. Это означает, что в процессе реакции между взаимодействующими веществами должно сохраняться определенное соотношение.

2. Реакция должна протекать с достаточной скоростью, чтобы титрование можно было провести быстро.

3. Реакция должна протекать количественно. Для получения правильных результатов анализа полнота реакции в момент добавления эквивалентного количества титранта должна составлять не менее 99,9 %.

4. При титровании не должны протекать побочные реакции, делающие точное вычисление результатов анализа невозможным.

5. Необходимым условием для применения титриметрического анализа является возможность тем или иным способом фиксировать точку эквивалентности.

2.2 Способы выражения концентрации раствора

Концентрация раствора (c) – это отношение количества растворенного вещества (A) к объему раствора (V). Другими словами, $c(A)$ показывает количество вещества в единице объема раствора.

Основной единицей измерения **количества вещества** является моль; 1 моль вещества содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных объектов (например, атомов).

В количественном анализе широко используют и дольную единицу моля – миллимоль (ммоль); 1 моль = 1000 ммоль.

В международной системе измерений (СИ) основной единицей выражения концентрации растворов является молярная концентрации (моль/м³), на практике – моль/дм³, допускается моль/л.

Молярная концентрация $c(A)$, c_M – это количество моль вещества A , содержащегося в 1 л раствора:

$$c_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V},$$

где m – масса вещества, г; M – относительная молекулярная (молярная) масса вещества, г/моль; V – объем раствора, мл.

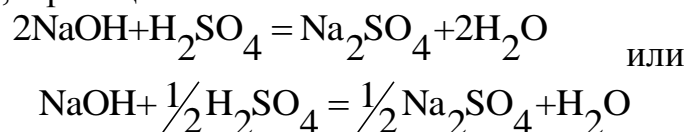
При этом используют следующие формы записи: например, 0,1 М HCl, или $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л = 0,1 ммоль/мл.

Молярная концентрация эквивалента c_N – это количество моль эквивалентов вещества, находящегося в 1 л раствора.

При этом применяют такие формы записи: например, 0,1 н H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль экв/л = 0,1 мэкв/мл; $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л, где 1/2 – фактор эквивалентности (f). Если $f = 1$, то предпочтительнее использовать термин «молярная» концентрация.

Эквивалентом называется такая часть атома, иона или молекулы, которая химически равноценна (эквивалентна) одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Единицей количества эквивалента вещества является моль.

Например, в реакции



эквивалент серной кислоты будет равен $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$, где 1/2 – фактор эквивалентности.

Фактор эквивалентности (f) – это число, показывающее, какая часть моля вещества равноценна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности может быть равен 1 или меньше 1, например, $f(\text{NH}_4\text{OH}) = 1$; $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$; $f(\text{KMnO}_4) = 1/5$ и т. д.

Для нахождения фактора эквивалентности вещества обязательно надо указывать реакцию, в которой данное вещество участвует. В реакциях кислотно-основного взаимодействия фактор эквивалентности равен

$$f = \frac{1}{(\text{H}^+)},$$

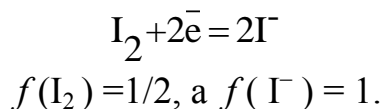
где (H^+) – число ионов водорода, отдаваемое или присоединяемое одной молекулой или одним ионом.

Для нахождения f в окислительно-восстановительной реакции составляют полуреакции и вычисляют его значение по формуле

$$f = \frac{1}{z},$$

где z – число электронов, отдаваемое или присоединяемое одной молекулой или одним ионом в данной полуреакции.

Например, в полуреакции



Молярной массой эквивалента вещества (M_9) называют массу одного моль эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества (M). Например:

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль экв};$$

$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярная масса эквивалента серной кислоты.

Молярная концентрация эквивалента вычисляется по формуле

$$c_{\text{Н}} = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{э}} \cdot V}.$$

Взаимосвязь между молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалента отражена в следующей формуле

$$c_{\text{М}} = f \cdot c_{\text{Н}}.$$

Расчет результатов титриметрического анализа основан на принципе эквивалентности, в соответствии с которым вещества реагируют между собой строго в эквивалентных соотношениях. Другими словами, количество моль эквивалентов одного вещества (A) равно количеству моль эквивалентов другого вещества (B), если они взаимодействуют между собой без остатка. Если известна молярная концентрация эквивалента, например щелочи c (NaOH), и объем раствора V (NaOH), израсходованный на титрование кислоты V (HCl), то молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты можно легко рассчитать, воспользовавшись законом эквивалентов:

$$c_{\text{Н}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c_{\text{Н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

Массовая концентрация – это отношение массы растворенного вещества к объему раствора.

Численное значение этой концентрации выражается в г/л, мг/мл, г/мл. В титриметрическом анализе применяют единицу измерения массовой концентрации – г/мл. Это **титр раствора**, T .

Например, $T(\text{HNO}_3) = 0,01232$ г/мл:

$$T = \frac{m}{V}.$$

Зная титр раствора, можно вычислить молярную концентрацию раствора вещества (A):

$$c(A) = \frac{T(A) \cdot 1000}{M(A)}.$$

Аналогично рассчитывают молярную концентрацию эквивалента вещества (A):

$$c(f \cdot A) = \frac{T(A) \cdot 1000}{M_{\text{э}}(A)}$$

В титриметрическом анализе для расчета массы определяемого вещества в серийных анализах используют такой способ выражения массовой концентрации, как титр рабочего раствора B по определяемому веществу A .

Титр рабочего раствора по определяемому веществу, $T(B/A)$, г/мл – это отношение массы $m(A)$ определяемого вещества к эквивалентному объему $V(B)$ рабочего раствора:

$$T(B/A) = \frac{m(A)}{V(B)}$$

Другими словами, $T(B/A)$ показывает, какая масса (г) анализируемого вещества (A) реагирует с 1 мл рабочего раствора вещества (B).

Зная $T(B/A)$ и объем (мл) рабочего раствора (B), затраченного на титрование, можно рассчитать массу (г) определяемого вещества:

$$m(A) = T(B/A) \cdot V(B)$$

Например, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{HCl})$. Кроме того,

$$T(B/A) = \frac{c_{\text{H}}(B) \cdot M_{\text{Э}}(A)}{1000}$$

Массовая доля $\omega(A)$ вещества A – это отношение массы $m(A)$ вещества A к общей массе $m_{\text{общ}}$ раствора или смеси веществ:

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_{\text{общ}}}$$

В количественном анализе массовую долю измеряют в процентах. Она характеризует содержание компонента в твердом веществе или растворе:

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_{\text{общ}}} \cdot 100\%$$

При этом возможны, например, следующие варианты употребления терминов: реактив чистотой 98 % (по массе); соль, содержащая по массе 3,1 % примесей, минерал с массовой долей SiO_2 8,4 %, $\omega(\text{SiO}_2) = 8,4\%$; раствор плотностью $1,28 \text{ г/см}^3$ с массовой долей H_2SO_4 37 % или $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 37\%$. Это означает, что 37 г серной кислоты содержится в 100 г раствора, плотность которого равна $1,28 \text{ г/см}^3$.

В справочных таблицах для растворов кислот, оснований и некоторых солей приведены значения плотностей этих растворов ρ (г/см^3) и соответствующие массовые доли ω (%) веществ. Используя эти величины, можно рассчитать молярную концентрацию эквивалента или массовую концентрацию вещества в растворе.

Пример 1. В 45,0 мл воды растворили 5,0 г КОН. Вычислить массовую долю растворенного компонента.

Решение: воспользуемся приведенной выше формулой:

$\omega = 5 \cdot 100 / (5 + 45) = 10\%$. Масса полученного раствора равна 50,0 г, т. к. плотность воды при комнатной температуре равна $1,0 \text{ г/см}^3$.

Пример 2. Вычислить молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора H_2SO_4 по его массовой доле (30 %) и плотности (1,22 г/см³).

Решение: в 100/1,22 мл раствора содержится 30 г H_2SO_4 , а в 1000 мл – $1000 \cdot 30 \cdot 1,22 / 100 = 366$ г. Тогда $c(H_2SO_4) = 366 / 98 = 3,7$ моль/л, а $c(1/2 H_2SO_4) = 366 / 49 = 7,5$ моль/л; $T(H_2SO_4) = 366 / 1000 = 0,3660$ г/мл.

Взаимосвязь между молярной концентрацией, молярной концентрацией эквивалента и массовой долей растворенного компонента приводится в формулах, представленных в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Формулы пересчета концентрации растворов

Определяемая концентрация	Исходная концентрация			
	ω , %	c_M	c_H	T
Массовая доля ω , %	$\frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100$	$\frac{c_M \cdot M}{10 \cdot \rho}$	$\frac{c_H \cdot M \cdot f}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T \cdot 100}{\rho}$
Молярная c_M , моль/л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M}$	моль/л	$c_H \cdot f$	$\frac{T \cdot 1000}{M}$
Молярная концентрация эквивалента c_H , моль экв/л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M \cdot f}$	$\frac{c_H}{f}$	моль экв/л	$\frac{T \cdot 1000}{M \cdot f}$
Титр T , г/мл	$\frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$\frac{c_M \cdot M}{1000}$	$\frac{c_H \cdot M \cdot f}{1000}$	г/мл
Примечание	ρ – плотность раствора, г/см ³ ; f – фактор эквивалентности вещества; M – молярная масса вещества, г/моль; m – масса вещества, г			

2.3. Классификация титриметрических методов анализа

Титриметрические методы подразделяют по типу реакции, лежащей в основе метода, на четыре больших группы. Из этих групп выделяют частные методы, связанные с применением того или иного титранта (табл. 2.2).

Как следует из табл. 2.2, наибольшую группу составляют методы окислительно-восстановительного титрования. В группе методов комплексообразования широкое применение имеет комплексонометрия. Методы осадительного титрования используются редко в связи с тем, что серебро – ценный металл, а соли ртути ядовиты. Большое распространение имеют методы кислотно-основного титрования.

Таблица 2.2

Классификация титриметрических методов анализа

Тип реакции	Общее название метода	Титрант	Частное название метода
Взаимодействие кислот и оснований	Кислотно-основное титрование	Кислота (HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄). Основание (KOH, NaOH)	Ацидиметрия. Алкалиметрия
Окисление-восстановление	Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия, оксидиметрия)	KMnO ₄ I ₂ , Na ₂ S ₂ O ₃ K ₂ Cr ₂ O ₇ KBrO ₃ NH ₄ VO ₃ Ce(SO ₄) ₂ TiCl ₃ , Ti ₂ (SO ₄) ₃	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Ванадатометрия Цериметрия Титанометрия
Осаждение	Осадительное титрование	AgNO ₃ NH ₄ SCN Hg ₂ (NO ₃) ₂	Аргентометрия Тиоцианатометрия Меркурометрия
Комплексообразование	Методы комплексообразования (комплексометрия)	NaF KCN ЭДТА	Фторидометрия Цианидометрия Комплексонометрия

Способы титрования

В титриметрическом анализе различают прямое, обратное и косвенное титрование.

Прямое титрование. Прямое титрование основано на том, что к определенному объему раствора определяемого компонента по каплям приливают из бюретки стандартный раствор реагента (титранта). Окончание реакции узнают по изменению окраски индикатора или другим способом. Определение содержания HCl в растворе соляной кислоты с помощью NaOH представляет собой пример прямого титрования. Зная концентрацию раствора титранта и его количество, израсходованное на реакцию с определяемым веществом, можно легко вычислить содержание вещества.

При анализе какого-либо вещества известны его навеска (a), объем титранта V (B), израсходованный на титрование растворенной навески (при анализе методом отдельной навески), и молярная концентрация эквивалента титранта c_H (B).

При наличии таких данных массу вещества, $m(A)$, рассчитывают по формуле

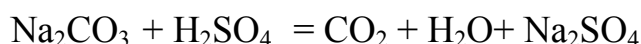
$$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_3(A)}{1000} \text{ (г)}. \quad (2.2)$$

Затем по массе определяют массовую долю вещества, $\omega(A)$, в навеске:

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{a} \cdot 100 \text{ (\%)}. \quad (2.3)$$

Пример 1. Для определения содержания Na_2CO_3 в содовом плаве навеска его (1,1000 г) растворена в воде и полученный раствор оттитрован (0,5012 н) раствором H_2SO_4 с индикатором метиловым оранжевым. Чему равно содержание Na_2CO_3 , если на титрование было израсходовано 35,00 см³ кислоты?

Решение: из условия задачи видно, что определение проведено методом прямого титрования. При титровании с метилоранжем сода оттитровывается по реакции



Используя формулу (2.2), получим

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{(c_H \cdot V)_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} = \\ &= \frac{0,5012 \cdot 35,00 \cdot 53}{1000} = 0,9297 \text{ г}; \end{aligned}$$

$$M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f = 106 \cdot 1 / 2 = 53 \text{ г/моль экв.}$$

По формуле (2.3)

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{a} \cdot 100 = \frac{0,9297}{1,100} \cdot 100 = 84,52 \text{ \%}.$$

Обратное титрование. Если по каким-либо причинам прямое титрование невозможно (например, из-за малой скорости реакции), то применяют метод обратного титрования (титрование по остатку). Этот прием состоит в том, что к определенному объему раствора определяемого компонента приливают точно измеренный объем стандартного раствора D , взятый в избытке. Избыток не вошедшего в реакцию стандартного раствора D оттитровывают стандартным раствором B (титрантом).

Например, для определения содержания CaO к определенному объему анализируемого раствора приливают точно отмеренное количество стандартизованного раствора HCl, взятого с избытком, а затем непрореагировавший остаток HCl оттитровывают раствором NaOH известной концентрации.

Зная объем титранта, израсходованный на реакцию с определяемым компонентом CaO, можно вычислить содержание вещества.

Пример 2. При определении содержания CaO в образце мела навеску в 0,1500 г обработали 50,00 мл 0,0999 М HCl, остаток кислоты оттитровали 10,00 мл NaOH ($k = 1,01$). Вычислить массовую долю CaO в образце мела.

Решение:



Из условия задачи видно, что определение CaO проводилось методом обратного титрования. Поэтому для расчета массы CaO в образце мела используем формулу (2.4):

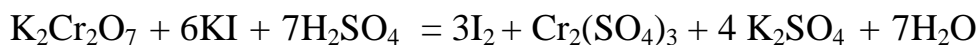
$$m(\text{CaO}) = \frac{[(c_{\text{H}} \cdot V)_{\text{HCl}} - (c_{\text{H}} \cdot V)_{\text{NaOH}}] \cdot M(\text{CaO}) \cdot f(\text{CaO})}{1000};$$

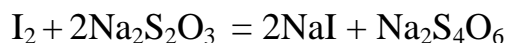
$$m(\text{CaO}) = \frac{(50,00 \cdot 0,0999 - 0,1 \cdot 1,01 \cdot 10,00) \cdot 28}{1000} = 0,0980 \text{ г};$$

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{0,0980}{0,1500} \cdot 100 = 65,33 \%$$

Косвенное титрование. В некоторых случаях прибегают к особому приему титрования, называемому косвенным, или титрованием заместителя. Сущность его заключается в том, что к определенному объему анализируемого раствора прибавляют какой-либо вспомогательный реагент, реагирующий с определяемым компонентом с выделением эквивалентного количества нового вещества (заместителя), которое оттитровывают раствором титранта.

Например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ определяют путем добавления к его раствору KI и H_2SO_4 . Выделившийся в результате реакции I_2 (заместитель) титруют раствором титранта $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При этом протекают следующие реакции:





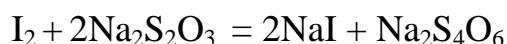
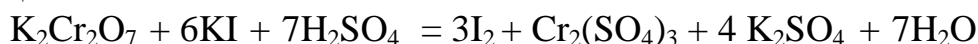
Зная количество титранта $Na_2S_2O_3$, израсходованное на реакцию с I_2 , количество которого эквивалентно количеству $K_2Cr_2O_7$, нетрудно вычислить содержание дихромата в анализируемом растворе.

Титрование как при определении концентрации растворов, так и при выполнении количественных определений можно проводить двумя способами: *методом отдельных навесок и методом пипетирования*.

В методе отдельных навесок берут отдельные, близкие по величине навески анализируемого вещества и, растворив каждую из них в произвольном объеме воды, целиком титруют. Для расчета используют формулу (2.2).

Пример 3. К 0,4900 г $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде добавили KI. Выделившийся йод оттитровали тиосульфатом натрия; на титрование израсходовано 10,00 мл $Na_2S_2O_3$. Вычислить молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия.

Решение. В данном случае используется заместительное титрование и метод отдельных навесок. При титровании протекают следующие реакции:

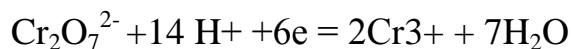


Для расчета используют формулу (2.2), из которой определяют значение молярной концентрации эквивалента тиосульфата натрия:

$$c_H(Na_2S_2O_3) = \frac{m(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000}{M_3(K_2Cr_2O_7) \cdot V(Na_2S_2O_3)} = \frac{0,4900 \cdot 1000}{49 \cdot 10,00} =$$

1,0 моль экв/л.

Молярную массу эквивалента и фактор эквивалентности находят из полуреакции



$$M_3(K_2Cr_2O_7) = 1/6 \cdot M = 1/6 \cdot 294 = 49 \text{ г/моль.}$$

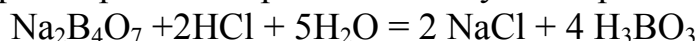
В методе пипетирования для титрования берут не весь раствор, а только часть его (аликвоту), отмеренную пипеткой.

Если при анализе использован метод пипетирования, то в формулу (2.2) вводится коэффициент разбавления – отношение объема мерной колбы V_K к объему аликвотной части раствора V_a , взятой для анализа:

$$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_3(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a} \quad (2.5)$$

Пример 4. Для стандартизации раствора соляной кислоты навеску 1,9072 г тетрабората натрия растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 10,0 мл полученного раствора израсходовано 9,90 мл HCl. Вычислить молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты.

Решение: при титровании протекает следующая реакция:



$$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot M = 1/2 \cdot 381,4 = 190,7 \text{ г/моль.}$$

Из формулы (2.5) вычислим молярную концентрацию эквивалента HCl:

$$\begin{aligned} c_{\text{H}}(\text{HCl}) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{HCl})} \cdot \frac{V_{\text{а}}}{V_{\text{к}}} = \\ &= \frac{1,9072 \cdot 1000 \cdot 10,0}{190,72 \cdot 9,90 \cdot 100,0} = 0,1010 \text{ моль экв/л} \end{aligned}$$

Метод отдельных навесок, при котором объем измеряют только один раз (бюреткой), дает более точные результаты, чем метод пипетирования, при котором объем измеряют три раза (в мерной колбе, пипеткой и по бюретке). Однако метод пипетирования требует меньшей затраты времени вследствие уменьшения количества взвешиваний.

2.4. Расчеты при приготовлении растворов

Стандартные растворы. В титриметрическом анализе растворы с точно известной концентрацией называют *рабочими*, или *стандартными*. Их можно приготовить несколькими способами: а) по точной навеске исходного вещества; б) по приблизительной навеске вещества с последующим определением точной концентрации (стандартизацией) приготовленного раствора по соответствующему стандартному раствору; в) по стандарт-титру (фиксаналу).

В первом способе в качестве исходных веществ для приготовления раствора можно применять только химически чистые, устойчивые соединения, состав которых строго соответствует химической формуле. Такие вещества называют *установочными*, или *первичными стандартами*. Стандартные растворы таких веществ приготавливают растворением точной навески в воде и разбавлением полученного раствора до требуемого объема. Зная массу (m) растворенного в воде химически чистого соединения и объем (V) раствора, легко вычислить титр (T) приготовленного раствора: $T = m/V$ (г/мл).

Пример 1. В 100 мл воды растворили 5,3000 г Na_2CO_3 . Вычислить титр полученного раствора.

Решение: титр раствора равен $T = 5,3000/100 = 0,05300$ г/мл.

Второй способ основан на приготовлении растворов веществ, не удовлетворяющих перечисленным выше требованиям. В этом случае сначала готовят раствор приблизительной концентрации по навеске вещества, взятой на технических весах. Параллельно с этим готовят стандартный раствор какого-либо подходящего установочного вещества (первичный стандарт). Далее первичный стандарт титруют раствором, приготовленным по приблизительной навеске, и, зная концентрацию стандартного раствора, вычисляют концентрацию приготовленного раствора. Растворы, концентрацию которых находят в результате титрования, называются *стандартизованными* (или титрованными) *растворами* (или вторичными стандартами), а установление точной концентрации раствора титрованием называют *стандартизацией раствора*. Для каждого титриметрического метода разработаны методики стандартизации применяемых титрантов, даются рекомендации по выбору первичных стандартов.

Пример 2. На титрование 10,0 мл 0,1000 н стандартного раствора буры израсходовано 9,90 мл раствора соляной кислоты. Вычислить молярную концентрацию эквивалента кислоты.

Решение: воспользуемся законом эквивалентов (формула (2.1)):

$$\begin{aligned}c_{\text{H}}(\text{HCl}) &= \frac{c_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V(\text{HCl})} = \\ &= \frac{0,1000 \cdot 10,0}{9,90} = 0,1010 \text{ мольэкв/л.}\end{aligned}$$

Приготовление стандартного раствора из фиксанала сводится к тому, чтобы количественно перенести содержимое ампулы, в которую запаяно точно дозированное количество или различных твердых веществ, или растворов известной концентрации в мерную колбу определенной емкости (чаще всего 1 л), после чего растворить вещество в дистиллированной воде и полученный раствор разбавить водой до метки.

Для приготовления растворов из твердых веществ рассчитывают величину навески m_A , необходимой для приготовления определенного объема раствора V_A заданной концентрации $c_{\text{H}}(A)$:

$$m_A = \frac{V_A \cdot c_{\text{H}} \cdot M_{\text{Э}}(A)}{1000}. \quad (2.6)$$

Пример 3. Рассчитать навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления $200,0 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н}$ раствора.

Решение: используя формулу (2.6), получим

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c_{\text{H}} \cdot V \cdot M_{\text{Э}}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 200,0 \cdot 63}{1000} = 1,2600 \text{ г.}$$

Для приготовления растворов кислот, например HCl или H_2SO_4 , исходят из соответствующих растворов концентрированных кислот. При этом на основании их плотности (ρ) и отвечающей ей массовой доли ($\omega \%$) вычисляют объем концентрированной кислоты ($V_{\text{конц.}}$), необходимый для получения заданного объема $V_{\text{разб.}}$ и концентрации $c_{\text{H}}(\text{разб.})$ раствора, используя уравнение (2.7), т. е. при приготовлении разбавленных растворов из более концентрированных используют в расчетах математическое выражение закона сохранения количества вещества, т. к. количество вещества, выраженное в моль эквивалентах, молях, а также в граммах, до разбавления и после разбавления остается постоянным, изменяются только концентрация и объем раствора:

$$(c_{\text{H}} \cdot V)_{\text{конц}} = (c_{\text{H}} \cdot V)_{\text{разб.}} \quad (2.7)$$

Пример 4. Вычислить объем $18,24 \text{ н}$ H_2SO_4 , необходимый для приготовления 500 см^3 $0,1 \text{ н}$ раствора.

Решение: для расчета используем формулу (2.7):

$$18,24 \cdot V = 0,1 \cdot 500, \text{ откуда} \\ V_{\text{конц}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \cdot 500 : 18,24 = 2,74 \text{ см}^3.$$

Пример 5. Рассчитать, какой объем 3 М H_3PO_4 следует прибавить к 1 дм^3 $0,6 \text{ М}$ H_3PO_4 , чтобы получить $1,5 \text{ М}$ раствор?

Решение:

$$(c_{\text{M}} \cdot V)_1 + (c_{\text{M}} \cdot V)_2 = (c \cdot V)_3; \\ 3 \cdot V + 0,6 \cdot 1 = 1,5(V + 1).$$

Решив полученное уравнение, получим $V = 600 \text{ см}^3$.

При выполнении расчетов следует учитывать некоторые математические правила. Если точность анализа не ограничивается заранее, то следует иметь в виду, что концентрация вычисляется до четвертой значащей цифры после запятой, процентное содержание – до сотых долей. Каждый результат не может быть точнее, чем это позволяют измерительные приборы, и математическими расчетами точность анализа повысить нельзя. Лишние цифры рекомендуется округлять.

Часто в расчетах применяют поправочный коэффициент k , который показывает, во сколько раз практическая концентрация, получен-

ная при стандартизации раствора, больше или меньше заданной (теоретической):

$$k = c_{\text{пр.}} / c_{\text{теор.}}$$

Тогда, с учетом поправочного коэффициента,

$$m_A = \frac{(c_H \cdot k \cdot V)_B \cdot M_{\text{Э}}(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a} \quad (2.8)$$

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение титриметрического метода анализа.
2. Перечислите требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии.
3. Что такое точка эквивалентности (т.э.) и конечная точка титрования (к.т.т.)?
4. Какой закон используется в титриметрических определениях?
5. Сформулируйте закон эквивалентности.
6. Что такое концентрация раствора?
7. Что такое моль?
8. Укажите единицы измерения молярной концентрации.
9. Дайте определение эквивалента.
10. Что такое фактор эквивалентности?
11. Дайте определение молярной концентрации эквивалента.
12. Поясните физический смысл массовой доли растворенного компонента.
13. Приведите классификацию методов титриметрии по типу химической реакции.
14. Изложите сущность метода пипетирования и метода отдельных навесок.
15. Что такое обратное титрование?
16. Поясните смысл косвенного титрования (титрования «заместителя»).
17. Дайте определение первичного и вторичного стандарта.
18. Что такое стандартизация раствора?
19. Укажите способы приготовления стандартных растворов.
20. Что такое аликвота?

Глава 3. Метод кислотно-основного титрования

К методу кислотно-основного титрования (нейтрализации) относятся все определения, в основе которых лежит реакция нейтрализации:



По этому методу можно, пользуясь титрованным раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей, или, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определять кислоты. При помощи этого метода проводят ряд других определений, например, определение некоторых солей, имеющих, подобно Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, щелочную реакцию вследствие гидролиза, определение солей аммония, определение азота в органических соединениях и т.д.

3.1. Рабочие растворы и стандартные вещества метода кислотно-основного титрования

Основными рабочими растворами в этом методе являются растворы сильных кислот или растворы щелочей. Эти вещества не отвечают требованиям, которые предъявляются к стандартным веществам, и поэтому титрованные растворы их приготовить по точной навеске нельзя. В связи с этим сначала готовят рабочие растворы приблизительной концентрации, после чего точную концентрацию таких растворов устанавливают титрованием растворов, приготовленных из стандартных веществ.

В качестве стандартных (установочных) веществ для стандартизации растворов кислот применяют тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, безводный карбонат натрия Na_2CO_3 , оксид ртути HgO , иодат калия KIO_3 и другие.

Для стандартизации растворов щелочей используют щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарную кислоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (первичные стандарты), а также стандартизованные растворы соляной или азотной кислот (вторичные стандарты).

3.2. Индикаторы метода кислотно-основного титрования

Так как реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями, например, переменной окраски раствора, для фиксирования точки эквивалентности приходится прибавлять к титруемому раствору какой-либо подходящий индикатор.

Индикаторами в методе кислотно-основного титрования служат вещества, меняющие свою окраску при изменении рН среды. Поэтому

их называют **кисотно-основными**, или **pH-индикаторами**. Наиболее широко используются в анализе: метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус, метиловый красный, тимолфталеин, бромтимоловый синий.

Сделать правильный выбор индикатора для титриметрического анализа можно, лишь зная теорию индикаторов.

Существует так называемая **ионно-хромофорная теория**, объясняющая свойства кислотно-основных индикаторов.

Индикаторы, используемые в методе кислотно-основного титрования – это слабые органические кислоты (или слабые органические основания); согласно ионной теории, недиссоциированные молекулы индикаторов и образуемые ими ионы имеют различную окраску.

Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют **основными индикаторами** (IndOH). Такие индикаторы диссоциируют по схеме



Индикаторы, обладающие свойством отдавать протоны, называют **кислотными индикаторами** (HInd).

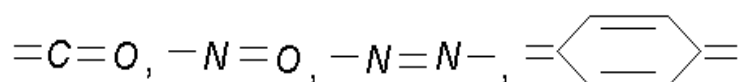
Если упрощенно обозначить молекулы фенолфталеина HInd, а анионы его – Ind⁻, то можно записать следующее уравнение:



Если к раствору, содержащему фенолфталеин, добавить немного щелочи, OH⁻-ионы будут связывать H⁺-ионы с образованием малодиссоциирующих молекул H₂O. Равновесие диссоциации индикатора сместится вправо и накопление анионов Ind⁻ вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет.

Наоборот, если к раствору фенолфталеина прилить несколько капель кислоты, то будет подавляться диссоциация молекул индикатора. Равновесие сместится влево, и раствор обесцветится.

Согласно хромофорной теории, молекулы кислотно-основных индикаторов содержат так называемые **хромофоры** (носители цветности), т. е. особые группы атомов с сопряженными двойными связями и неподеленными парами электронов:



При изменении pH раствора или при диссоциации индикатора хромофоры могут перегруппировываться. Перемена окраски индикато-

ров – результат изменений в их внутреннем строении. У одноцветных индикаторов это связано с появлением или исчезновением хромофоров. У двухцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие, имеющих различную окраску. Этот процесс называется *таутомерией*.

Переход из одной таутомерной формы в другую происходит под действием ионов H^+ и OH^- , поскольку одна из форм индикатора является слабой органической кислотой или слабым органическим основанием. На окраску индикаторов влияет также присутствие в соединениях других группировок, называемых *ауксохромами*. К ним относятся группы $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$ и т. д. Ауксохромы сами не сообщают окраску индикаторам, но обладают свойством усиливать действие хромофоров, повышать интенсивность вызываемой ими окраски.

Таким образом, в растворах кислотно-основных индикаторов одновременно происходят как равновесные процессы, обусловленные диссоциацией молекул, так и равновесные процессы, связанные с внутримолекулярной группировкой.

Свойство молекул различных индикаторов диссоциировать в нейтральной среде характеризуется константами диссоциации. Например, для метилового оранжевого $K \approx 10^{-4}$, для фенолфталеина $K \approx 10^{-9}$.

Взаимосвязь между константой диссоциации индикатора и значением рН, где происходит изменение его окраски, можно вывести из общих соображений диссоциации индикатора (уравнение (3.3)) с учетом закона действующих масс для равновесных концентраций

$$K = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

$$pH = pK - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

С учетом того, что обычно способность человека к восприятию окраски возможна, когда концентрация одной из окрашенных форм приблизительно в 10 раз больше концентрации другой, получим

$$pH = pK - \lg \frac{10}{1} = pK - 1$$

$$pH = pK - \lg \frac{1}{10} = pK + 1$$

$$pH = pK \pm 1,$$

т. е. интервал значений рН, в пределах которого индикатор изменяет свою окраску, простирается обычно на одну единицу рН в ту или дру-

гую сторону от величины pK индикатора. Этот интервал перехода окраски индикатора называют также **областью перехода**. В Приложении (табл. V) указаны интервалы перехода окраски некоторых индикаторов. Например, область перехода окраски метилового оранжевого простирается от 3,1 до 4,4. При $pH > 4,4$ метилоранж сохраняет желтую окраску, при $pH < 3,1$ – розовую. Внутри этого интервала происходит изменение окраски от розового цвета до желтого.

В ходе титрования раствор титранта приливают до отчетливого изменения окраски индикатора.

Значение pH , при котором наблюдается резкое изменение окраски индикатора, называют **показателем титрования pT** .

Например, у фенолфталеина значение $pT = 9$, у метилового оранжевого $pT = 4$. Обычно величина pT находится внутри интервала перехода.

Для того чтобы ошибка титрования была наименьшей, надо чтобы изменение окраски индикатора происходило как можно ближе к точке эквивалентности (т. е. конечная точка титрования как можно больше соответствовала точке эквивалентности).

Неправильный выбор индикатора может исказить результат анализа. Чтобы этого не произошло, необходимо в каждом определении представлять, каким образом происходит изменение pH в процессе титрования, в какой среде лежит точка эквивалентности, как резко изменяется pH вблизи точки эквивалентности. Эти процессы описывают кривые титрования.

При выборе индикатора руководствуются следующим правилом: для каждого данного титрования можно применять только те индикаторы, показатели титрования которых лежат в пределах скачка pH на кривой титрования, т. е. у правильно выбранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования на данной кривой.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое кислотно-основная реакция?
2. Что такое водородный и гидроксидный показатели?
3. Чему равно значение ионного произведения воды при $25^{\circ}C$?
4. Дайте определение степени электролитической диссоциации.
5. Дайте определение гидролиза.
6. Приведите примеры гидролизующихся солей.
7. Что такое кислотно-основное титрование?

8. Назовите рабочие растворы метода кислотно-основного титрования.
9. Укажите исходные вещества для стандартизации щелочей.
10. Укажите вещества, используемые для установки титра кислот.
11. Что такое метод алкалометрии и ацидиметрии ?
12. Что такое рН-индикаторы?
13. Приведите примеры кислотно-основных индикаторов.
14. Назовите теории, объясняющие действие кислотно-основных индикаторов.
15. Что такое хромофоры, ауксохромы?
16. Что такое показатель титрования (рТ)?
17. Что такое интервал перехода окраски индикатора?
18. Что такое кривая титрования в методе нейтрализации?
19. Что такое скачок на кривой титрования?
20. Назовите правило выбора индикатора в методе кислотно-основного титрования.

3.3 Практические работы по методу нейтрализации

Работа №1. Приготовление раствора соляной кислоты

Цель работы. Приготовить 200 мл ~ 0,1 М раствора HCl из концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$).

Выполнение работы. Рассчитывают объем концентрированной HCl ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$), необходимый для приготовления 200 мл ~ 0,1 М раствора. Для расчета пользуются таблицей плотностей и концентраций растворов кислот, по которой находят, что соляная кислота плотностью $1,16 \text{ г/см}^3$ содержит ~ 32% HCl и соответствует молярной концентрации, приблизительно равной 10 моль/л. Объем концентрированной HCl рассчитывают из соотношения:

$$(c_M \cdot V)_{\text{конц}} = (c_M \cdot V)_{\text{разб}}$$

Отмерив рассчитанный объем концентрированной HCl и дистиллированной воды при помощи мерного цилиндра, смешивают их, приливая кислоту к воде. Полученный раствор тщательно перемешивают.

Исходные данные	Расчеты
ρ (конц. HCl) = $1,16 \text{ г/см}^3$ C_M (конц. HCl) $\approx 10 \text{ моль/л}$ C_M (разб. HCl) $\approx 0,1 \text{ моль/л}$ V (разб. HCl) = 200 мл	$V(\text{конц. HCl}) = \frac{(V \cdot C_M)_{\text{разб. HCl}}}{C_M(\text{конц. HCl})}$

Работа №2. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия

Цель работы. Приготовить 100,0 мл стандартного раствора тетрабората натрия по точной навеске $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В качестве стандартного вещества для стандартизации раствора HCl наиболее удобен тетраборат натрия, так как путем перекристаллизации при 60°C и высушивания на воздухе эту соль легко получить химически чистой, точно соответствующей формуле $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Это вещество достаточно устойчиво в широких пределах влажности воздуха, его молярная масса эквивалента имеет большую величину.

Выполнение работы. Сначала рассчитывают навеску буры, необходимую для приготовления 100,0 мл 0,1 н раствора.

Брать на аналитических весах вычисленное количество буры не имеет смысла, так как это займет много времени. Поступают следующим образом. Буру насыпают в совок в количестве, близком к вычисленной навеске, взвешивают точно совок с бурой (m_1), буру пересыпают через сухую воронку в чистую мерную колбу емкостью 100,0 мл, а совок с оставшимися крупинками буры вновь точно взвешивают (m_2). Навеска буры при этом получается как разность двух точных взвешиваний ($m_2 - m_1$). Струей горячей воды из промывалки (в холодной воде тетраборат натрия растворяется плохо) тщательно смывают крупинки соли из воронки в колбу. Добавляют еще столько горячей воды в колбу, чтобы она была заполнена на $2/3$ объема, вынимают воронку и, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, растворяют тетраборат натрия. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и разбавляют его до метки дистиллированной водой. Под конец воду добавляют по каплям пипеткой до тех пор, пока нижний край мениска не окажется на уровне метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, много раз переворачивая и встряхивая колбу, предварительно закрыв ее пробкой. Приготовив таким образом раствор тетрабората натрия, вычисляют титр и молярную концентрацию эквивалента. Титр рассчитывают до четвертой значащей цифры.

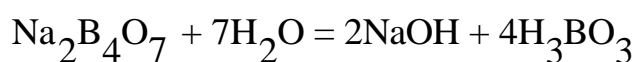
Исходные данные	Расчеты
$M_{\text{Э}} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,72 \text{ г/моль экв}$ $V_{\text{к}} = 100,0 \text{ мл}$ $m(\text{совка}) =$ $m_1(\text{совка с бурой}) =$ $m_2(\text{совка после ссыпания буры}) =$	$m_{\text{теор.}} (\text{буры}) = \frac{V \cdot C_{\text{н}} \cdot M_{\text{Э}}}{1000} \text{ (г)}$

$m_{\text{пр.}}(\text{буры}) =$	$T = \frac{m_{\text{пр.}}(\text{буры})}{V_{\text{к}}} \quad (\text{г/мл})$ $C_{\text{Н}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{э}}} \quad (\text{моль экв/л})$
---------------------------------	---

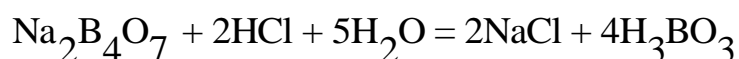
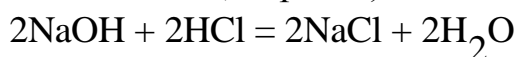
Работа №3. Стандартизация раствора соляной кислоты по тетраборату натрия

Цель работы. Установить точную концентрацию HCl по стандартному раствору тетрабората натрия.

В основе данной работы лежат следующие реакции:



(гидролиз)



В точке эквивалентности в растворе находится смесь NaCl с борной кислотой (H₃BO₃). Величина pH определяется присутствием слабой кислоты (H₃BO₃) с $pK' = 9,24$. Без учета разбавления раствора при титровании 0,1 н тетрабората натрия pH в точке эквивалентности рассчитывается по формуле:

$$pH = \frac{1}{2} pK'_{\text{H}_3\text{BO}_3} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{H}_3\text{BO}_3};$$

$$pH = \frac{9,24}{2} - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 5,12.$$

Следовательно, для фиксирования точки эквивалентности лучше всего подойдет индикатор метиловый красный с показателем титрования $pT = 5,5$. Можно титровать и с метиловым оранжевым, так как $pT = 4,0$ не выходит за пределы скачка pH на кривой титрования.

Выполнение работы. Прежде чем заполнить бюретку раствором соляной кислоты, ее промывают дистиллированной водой, а затем ополаскивают 2 раза небольшим количеством приготовленного раствора HCl. Наполняют бюретку соляной кислотой и устанавливают уровень жидкости на нуле по нижнему краю мениска. Необходимо следить за тем, чтобы в нижней части трубки бюретки не осталось пузырьков воздуха.

Далее в чистую коническую колбу переносят пипеткой 10,0 мл приготовленного стандартного раствора тетрабората натрия, предварительно ополоснув пипетку этим же раствором. К раствору тетрабората натрия добавляют 1-2 капли (не больше !) метилового оранжевого.

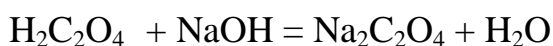
Колбу с раствором тетрабората натрия ставят под бюретку и по каплям приливают из бюретки раствор HCl, непрерывно перемешивая жидкость плавными круговыми движениями колбы. Нужно уловить момент, когда от одной капли соляной кислоты первоначально чисто-желтый раствор приобретает чуть розоватый оттенок, устойчивый в течение 30 с. Расход кислоты по бюретке отмечают с точностью 0,05-0,1 мл. Титрование проводят до 3-х воспроизводимых результатов. Воспроизводимыми считаются результаты, которые отличаются друг от друга не более, чем на 0,1 мл. Рассчитывают средний объем (\bar{V}_{HCl}), молярную концентрацию эквивалента и титр раствора HCl.

Исходные данные	Расчеты
$V_a(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 10,0$ мл	$\bar{V}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $C_{\text{H}}(\text{HCl}) = \frac{(C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{\bar{V}(\text{HCl})} \text{ (мольэкв/л)}$ $T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000}$
$C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) =$	
$V_1(\text{HCl}) =$	
$V_2(\text{HCl}) =$	
$V_3(\text{HCl}) =$	
$M_{\text{э}}(\text{HCl}) = 36,5$ г/моль экв	

Работа №4. Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте

Цель работы. Установить точную концентрацию NaOH по стандартному раствору щавелевой кислоты.

В основе данной работы лежит следующая реакция:



В точке эквивалентности в растворе находится $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Величина pH определяется гидролизом соли по первой ступени и рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4};$$

$$pH = 7 + \frac{4,27}{2} + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 8,635$$

Следовательно, для фиксирования точки эквивалентности лучше всего подойдет индикатор фенолфталеин с показателем титрования $pT = 9$.

Выполнение работы.

В чистую коническую колбу переносят пипеткой 10,0 мл стандартного раствора щавелевой кислоты, предварительно ополоснув пипетку этим же раствором, добавляют 1-2 капли (не больше !) фенолфталеина.

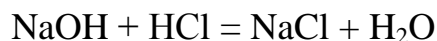
Колбу с раствором щавелевой кислоты ставят под бюретку и по каплям приливают из бюретки раствор NaOH, непрерывно перемешивая жидкость плавными круговыми движениями колбы. Нужно уловить момент, когда от одной капли щелочи первоначально бесцветный раствор приобретет бледно-розовую окраску, устойчивую в течение 30 с. Титрование проводят до 3-х воспроизводимых результатов. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором CO₂ из воздуха. Рассчитывают средний объем (\bar{V}_{NaOH}), молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH.

Исходные данные	Расчеты
$V_a (H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 10,0$ мл $C_H (H_2C_2O_4 \cdot H_2O) = 0,1000$ н $V_1 (NaOH) =$ $V_2 (NaOH) =$ $V_3 (NaOH) =$ $M_3 (NaOH) = 40,0$ г/моль экв	$\bar{V}(NaOH) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $C_H(NaOH) = \frac{(C_H \cdot V)_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{\bar{V}(NaOH)} \text{ (мольэкв/л)}$ $T(NaOH) = \frac{C_H(NaOH) \cdot M_3(NaOH)}{1000} \text{ (г/мл)}$

Работа №5. Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте

Цель работы. Установить точную концентрацию NaOH по стандартному раствору соляной кислоты.

В основе данной работы лежит следующая реакция:



Благодаря большому скачку рН на кривой титрования ($\text{pH}_{\text{н.ск.}} = 4,3$; $\text{pH}_{\text{к.ск.}} = 9,7$) и тому, что в точке эквивалентности в растворе находится соль NaCl , не подвергающаяся гидролизу, а значение рН в т.э. соответствует 7, соляную кислоту можно титровать щелочью с метиловым оранжевым и фенолфталеином.

Выполнение работы.

1. Титрование с метиловым оранжевым.

В чистую коническую колбу переносят пипеткой 10,0 мл стандартного раствора соляной кислоты, предварительно ополоснув пипетку этим же раствором, добавляют 1-2 капли (не больше !) метилового оранжевого.

Колбу с раствором соляной кислоты ставят под бюретку и по каплям приливают из бюретки раствор NaOH , непрерывно перемешивая жидкость плавными круговыми движениями колбы. Нужно уловить момент, когда от одной капли щелочи первоначально красный раствор приобретет желтый цвет, устойчивый в течение 30 с. Титрование проводят до 3-х воспроизводимых результатов. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором CO_2 из воздуха. Рассчитывают средний объем (\bar{V}_{NaOH}), молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH .

2. Титрование с фенолфталеином.

В чистую коническую колбу переносят пипеткой 10,0 мл стандартного раствора соляной кислоты, предварительно ополоснув пипетку этим же раствором, добавляют 1-2 капли (не больше !) фенолфталеина.

Колбу с раствором соляной кислоты ставят под бюретку и по каплям приливают из бюретки раствор NaOH , непрерывно перемешивая жидкость плавными круговыми движениями колбы. Нужно уловить момент, когда от одной капли щелочи первоначально бесцветный раствор приобретет бледно- розовую окраску, устойчивую в течение 30 с. Титрование проводят до 3-х воспроизводимых результатов. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором CO_2 из воздуха. Рассчитывают средний объем (\bar{V}_{NaOH}), молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH .

Исходные данные	Расчеты
$V_a(\text{HCl}) = 10,0$ мл	$\bar{V}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$ (мл)
$C_{\text{H}}(\text{HCl}) = 0,1000$ н	
$V_1(\text{NaOH}) =$	
$V_2(\text{NaOH}) =$	$C_{\text{H}}(\text{NaOH}) = \frac{(C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{HCl}}}{\bar{V}(\text{NaOH})}$ (мольэкв/л)
$V_3(\text{NaOH}) =$	
$M_{\text{э}}(\text{NaOH}) = 40,0$ г/моль экв	$T(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaOH})}{1000}$ (г/мл)

Работа №6. Определение Na_2CO_3

Цель работы. Определить содержание соды в контрольном растворе.

Определение Na_2CO_3 в растворе базируется на следующих реакциях:



При титровании Na_2CO_3 наблюдаются две точки эквивалентности (1-я и 2-я реакции), поэтому эта соль различно титруется с фенолфталеином и метиловым оранжевым. В 1-й точке эквивалентности, когда оттитрована половина Na_2CO_3 (1-я реакция), pH раствора определяется

присутствием кислой соли и рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}'_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \text{pK}''_{\text{H}_2\text{CO}_3}) = \frac{1}{2}(6,35 + 10,32) = 8,34,$$

$$\text{pK}'_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 6,35; \quad \text{pK}''_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10,32.$$

Следовательно, для фиксирования 1-й точки эквивалентности при титровании Na_2CO_3 можно использовать фенолфталеин.

Во второй точке эквивалентности (2-я реакция), pH раствора определяется присутствием слабой кислоты H_2CO_3 и рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}'_{\text{H}_2\text{CO}_3} - \lg C_{\text{H}_2\text{CO}_3}) = \frac{1}{2}(6,35 - \lg 0,1) = 3,46.$$

Без учета разбавления раствора при титровании можно принять, что $C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,1$ моль/л. Следовательно, для фиксирования 2-й точки эквивалентности при титровании Na_2CO_3 можно использовать метиловый оранжевый.

Таким образом, при титровании Na_2CO_3 с фенолфталеином будет оттитрована половина Na_2CO_3 , а при титровании с метиловым оранжевым будет оттитрован весь карбонат натрия.

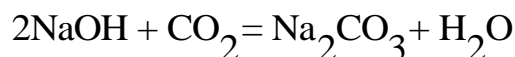
Выполнение работы. Отбирают пипеткой 10,0 мл анализируемого раствора соды и переносят в коническую колбу для титрования. Затем в колбу добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют соляной кислотой до перехода желтой окраски в оранжевую. Отмечают объем HCl (V_{HCl}), израсходованный на титрование. Титрование повторяют до 3-х воспроизводимых результатов. Если результаты отличаются не больше, чем на 0,1 мл, то их можно усреднить и провести расчет.

Исходные данные	Расчеты
$C_{\text{H}}(\text{HCl}) = 0,1000$ моль экв/л $M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53,0$ г/моль экв $V_1(\text{HCl}) =$ $V_2(\text{HCl}) =$ $V_3(\text{HCl}) =$	$\bar{V}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{(\bar{V} \cdot C_{\text{H}})_{\text{HCl}} \cdot M_3(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} \text{ (г)}$

Работа №7. Определение Na_2CO_3 и NaOH при совместном присутствии

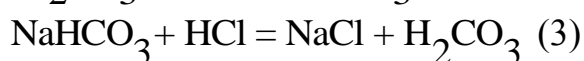
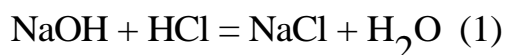
Цель работы. Определить содержание (мэкв) щелочи и соды при совместном присутствии в контрольном растворе.

Как известно, твердые щелочи поглощают из воздуха CO_2 , превращаясь в соответствующие карбонаты, например,



Вследствие этого раствор едкого натра всегда содержит примесь Na_2CO_3 . В некоторых случаях нужно знать содержание NaOH и Na_2CO_3 в растворе. Для решения этой задачи можно применять два метода. Один из них основан на фиксировании двух точек эквивалентности на кривой титрования Na_2CO_3 , при другом – NaOH определяют после осаждения CO_3^{2-} -ионов ионами Ba^{2+} . Рассмотрим первый из них.

Определение NaOH и Na_2CO_3 в растворе при совместном присутствии базируется на следующих реакциях:



При титровании NaOH (1-я реакция) скачок титрования лежит в пределах от 10 до 4. Поэтому NaOH будет полностью оттитрован как с фенолфталеином ($pT = 9$), так и с метиловым оранжевым ($pT = 4$).

При титровании Na_2CO_3 наблюдаются две точки эквивалентности (2-я и 3-я реакции), поэтому эта соль различно титруется с фенолфталеином и метиловым оранжевым.

В точке эквивалентности, когда оттитрована половина Na_2CO_3 (2-я реакция), pH раствора определяется присутствием кислой соли и рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}'_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \text{pK}''_{\text{H}_2\text{CO}_3}) = \frac{1}{2}(6,35 + 10,32) = 8,34 \quad ,$$

$$\text{pK}'_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 6,35; \quad \text{pK}''_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10,32.$$

Следовательно, для фиксирования 1-ой точки эквивалентности при титровании Na_2CO_3 можно использовать фенолфталеин.

Во второй точке эквивалентности, когда Na_2CO_3 оттитровывается полностью (3-я реакция), pH раствора определяется присутствием слабой кислоты H_2CO_3 и рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}'_{\text{H}_2\text{CO}_3} - \lg C_{\text{H}_2\text{CO}_3}) = \frac{1}{2}(6,35 - \lg 0,1) = 3,46.$$

Без учета разбавления раствора при титровании можно принять, что $C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,1$ моль/л; Следовательно, для фиксирования 2-й точки эквивалентности при титровании Na_2CO_3 можно использовать метиловый оранжевый.

Таким образом, при титровании смеси NaOH и Na_2CO_3 с фенолфталеином будет оттитрована вся щелочь и половина Na_2CO_3 , а при титровании этой смеси с метиловым оранжевым будет оттитрована вся щелочь и весь карбонат натрия.

Выполнение работы. Полученный контрольный раствор в мерной колбе на 100,0 мл разбавляют дистиллированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10,0 мл и переносят в коническую колбу для титрования. Стенки конической колбы ополаскивают дистиллированной водой из промывалки. Добавляют в титровальную колбу 1-2 капли фенолфталеина и осторожно титруют

рабочим раствором HCl до полного исчезновения окраски. Отмечают по бюретке расход рабочего раствора HCl ($V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}}$). Затем в колбу для титрования добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и продолжают титровать кислотой до перехода желтой окраски в оранжевую. Отмечают общий расход HCl ($V_{\text{HCl}}^{\text{общ}}$). Титрование повторяют до 3-х воспроизводимых результатов. Если результаты отличаются не больше, чем на 0,1 мл, то их можно усреднить и провести расчет.

Исходные данные	Расчеты
$V_{\text{к}}=100,0$ мл	$\bar{V}_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $\bar{V}_{\text{HCl}}^{\text{общ}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $V_{\text{HCl}}^{1/2\text{Na}_2\text{CO}_3} = \bar{V}_{\text{HCl}}^{\text{общ}} - \bar{V}_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}} \text{ (мл)}$ $V_{\text{HCl}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2(\bar{V}_{\text{HCl}}^{\text{общ}} - \bar{V}_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}}) \text{ (мл)}$ $V_{\text{HCl}}^{\text{NaOH}} = \bar{V}_{\text{HCl}}^{\text{общ}} - V_{\text{HCl}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3} \text{ (мл)}$ $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{(C_{\text{H}} \cdot V_{\text{HCl}}^{\text{Na}_2\text{CO}_3})_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \text{ (мэкв)}$ $n(\text{NaOH}) = \frac{(C_{\text{H}} \cdot V_{\text{HCl}}^{\text{NaOH}})_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \text{ (мэкв)}$
$V_{\text{а}}=10,0$ мл	
$C_{\text{H}}(\text{HCl})=(\text{из работы №3})$	
1. $V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}} =$	
$V_{\text{HCl}}^{\text{общ}} =$	
2. $V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}} =$	
$V_{\text{HCl}}^{\text{общ}} =$	
3. $V_{\text{HCl}}^{\text{ф-ф}} =$	
$V_{\text{HCl}}^{\text{общ}} =$	

Работа №8. Определение карбонатной жесткости воды

Жесткость воды обусловлена присутствием в ней растворимых солей кальция и магния (в некоторых случаях солей железа). Жесткость выражают числом миллиэквивалентов растворимых солей кальция и магния в 1 л воды (мэкв/л).

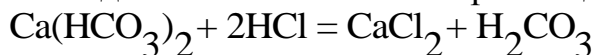
Карбонатная жесткость определяется присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Если воду прокипятить, то содержащиеся в ней гидрокарбонаты разлагаются с образованием осадка средних солей и жесткость устраняется:



Для магния реакция аналогичная. Вследствие этого гидрокарбонатную жесткость называют устранимой или временной.

Цель работы. Определить карбонатную жесткость в питьевой или природной воде.

При титровании воды соляной кислотой происходит реакция:



В точке эквивалентности рН раствора определяется присутствием слабой кислоты (H_2CO_3) с $\text{pK}' = 6,35$.

Если принять $C_M (\text{H}_2\text{CO}_3)$ равной 0,1 моль/л, то

$$\text{pH}_{\text{т.э.}} = \frac{1}{2} (\text{pK}'_{\text{H}_2\text{CO}_3} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{H}_2\text{CO}_3}) = \frac{1}{2} (6,35 - \lg 0,1) = 3,68.$$

Следовательно, для фиксирования точки эквивалентности в данном титровании можно использовать метиловый оранжевый ($\text{pT} = 4$).

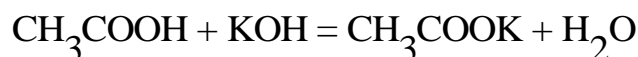
Выполнение работы. В коническую колбу для титрования вносят пипеткой 100,0 мл исследуемой воды, прибавляют к ней 2-3 капли метилового оранжевого и титруют рабочим раствором HCl до появления розового окрашивания от одной лишней капли соляной кислоты. Титрование повторяют до 3-х воспроизводимых результатов.

Исходные данные	Расчеты
$C_{\text{H}} (\text{HCl}) =$ $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100,0 \text{ мл}$ $V_1 (\text{HCl}) =$ $V_2 (\text{HCl}) =$ $V_3 (\text{HCl}) =$	$\bar{V} (\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(C_{\text{H}} \cdot \bar{V})_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (мэкв/л)}$

Работа №9. Определение уксусной кислоты

Цель работы. Определить точную концентрацию пищевой уксусной кислоты.

В основе определения концентрации уксусной кислоты лежит реакция:



pH раствора в точке эквивалентности определяется присутствием соли CH_3COOK , гидролизующейся по аниону, и рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{CH}_3\text{COOK}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 8,88.$$

$$\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76, C_{\text{M}}(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

(без учета разбавления).

Следовательно, при титровании раствора CH_3COOH щелочью следует применять фенолфталеин ($\text{pT} = 9$).

Выполнение работы. Прежде чем приступить к титрованию, анализируемый раствор пищевой уксусной кислоты, содержащий 70% CH_3COOH , необходимо разбавить до концентрации, приблизительно равной концентрации рабочего раствора KOH.

Для этого в таблице плотностей и концентраций кислот находят, какой приблизительной молярной концентрации соответствует 70%-ный раствор CH_3COOH . Затем рассчитывают объем концентрированной CH_3COOH , необходимый для приготовления определенного объема раствора концентрацией $\sim 0,1 \text{ M}$ (см. лаб. раб. №1). Рассчитанный объем концентрированной CH_3COOH измеряют пипеткой и смешивают с дистиллированной водой в мерной колбе соответствующей емкости, приливая кислоту к воде. Раствор тщательно перемешивают и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

Для титрования в коническую колбу отбирают пипеткой 10,0 мл разбавленного раствора CH_3COOH , добавляют 1-2 капли фенолфталеина, и раствор титруют стандартным раствором щелочи до появления устойчивой в течение 30 с бледно-розовой окраски.

Титрование повторяют до 3-х воспроизводимых результатов.

Исходные данные	Расчеты
$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 70\%$ $C_{\text{M}}(\text{конц. CH}_3\text{COOH}) =$ $V_{\text{к}} = 100,0 \text{ мл}$ $V_{\text{а}}(\text{разб.})$	$V_{\text{конц. CH}_3\text{COOH}} = \frac{(V \cdot C_{\text{H}})_{\text{разб.}}}{C_{\text{M}}(\text{конц.})} \text{ (мл)}$

$\text{CH}_3\text{COOH}) =$ $= 10,0 \text{ мл}$ $V_1(\text{KOH}) =$ $V_2(\text{KOH}) =$ $V_3(\text{KOH}) =$ $C_{\text{H}}(\text{KOH}) =$	$\bar{V}(\text{KOH}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $C_{\text{H}}(\text{разб. CH}_3\text{COOH}) = \frac{(C_{\text{H}} \cdot \bar{V})_{\text{KOH}}}{V_{\text{a}}(\text{разб. CH}_3\text{COOH})} \text{ (моль/л)}$ $C_{\text{H}}(\text{конц. CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{разб.}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{конц. CH}_3\text{COOH}}} \text{ (моль/л)}$
---	--

Работа №10. Определение аммиака в солях аммония

Цель работы. Определить массовую долю NH_3 в навеске соли аммония методом косвенного титрования.

С помощью кислотно-основного титрования можно определять содержание аммиака в солях аммония. Поскольку непосредственно титровать соль аммония щелочью нельзя из-за отсутствия скачка pH на кривой титрования, приходится применять метод обратного титрования или метод замещения. Более простым и достаточно точным является метод заместительного титрования. Он заключается в том, что к раствору соли аммония прибавляют раствор формальдегида CH_2O (формалин), реагирующий с солью аммония, например с NH_4Cl :



Так как количество образующейся в реакции HCl эквивалентно взятому количеству NH_4Cl , то оттитровав HCl раствором NaOH , можно рассчитать исходное количество (г) NH_4Cl , а следовательно, и NH_3 в навеске и вычислить массовую долю (%) NH_3 в соли аммония.

Выполнение работы. Рассчитывают навеску соли (NH_4Cl , NH_4NO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), необходимую для приготовления 100,0 мл 0,1 н раствора, например:

$$m_{\text{теор.}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{V \cdot C_{\text{H}} \cdot M_{\text{Э}}}{1000} = \frac{100 \cdot 0,1 \cdot 53,5}{1000} = 0,5300(\text{г})$$

Взяв точную навеску NH_4Cl в пределах 0,53 г на аналитических весах, переносят ее через сухую воронку в чистую мерную колбу емкостью 100,0 мл. Содержимое колбы растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в колбе водой до метки. Тщательно перемешивают. Затем отбирают аликвотную часть 10,0 мл, переносят в ко-

ническую колбу, добавляют к раствору мерным цилиндром 5 мл 40% раствора формальдегида (который должен быть предварительно нейтрализован едким натром) и 1-2 капли фенолфталеина. Смесь оставляют на несколько минут, после чего титруют ее рабочим раствором КОН до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 сек. Титрование повторяют до получения 3-х воспроизводимых результатов.

Исходные данные	Расчеты
$V_K = 100,0 \text{ мл}$ $C_N(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ моль экв/л}$ $M_3(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5 \text{ г/моль экв}$ $V_a(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10,0 \text{ мл}$ $m(\text{совка}) =$ $m(\text{совка с } \text{NH}_4\text{Cl}) =$ $m(\text{совка после ссыпания } \text{NH}_4\text{Cl}) =$ $m(\text{NH}_4\text{Cl}) =$ $V_1(\text{NaOH}) =$ $V_2(\text{NaOH}) =$ $V_3(\text{NaOH}) =$ $M_3(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль экв}$	$\bar{V}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $m(\text{NH}_3) = \frac{(\bar{V} \cdot C_N)_{\text{NaOH}} \cdot M_3(\text{NH}_3) \cdot V_K}{1000 \cdot V_a} \text{ (г)}$ $\omega(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{m_{\text{пр.}}(\text{NH}_4\text{Cl})} \cdot 100\%$

Глава 4. Методы окислительно-восстановительного титрования

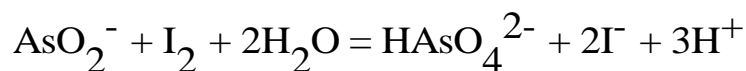
4.1. Характеристика методов окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия или оксидиметрия) основано на использовании реакций окисления-восстановления. Окислители титруют восстановителями, а восстановители – окислителями.

При применении окислительно-восстановительных реакций в титриметрическом анализе следует помнить об особенностях их протекания, осложняющих проведение окислительно-восстановительного титрования.

Одной из таких особенностей является обратимость окислительно-восстановительных реакций. Поэтому в некоторых случаях необходимо

создавать условия, при которых обратимость реакции будет минимальной. Это удастся регулированием pH раствора, как, например, в случае определения мышьяка (III) йодометрическим методом:



Данная реакция обратима. Чтобы сдвинуть равновесие реакции вправо, титрование арсенитов проводят при pH 8 в присутствии NaHCO_3 .

В редоксиметрии следует учитывать скорость протекания окислительно-восстановительных реакций. Как известно, медленно протекающие реакции непригодны для титрования, т. к. оно в этом случае затянулось бы и не могло бы быть выполнено достаточно точно.

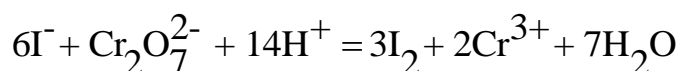
Скорость реакций окисления-восстановления часто невелика. Поэтому для окислительно-восстановительных процессов важное значение имеет ускорение реакций. Оно может быть достигнуто повышением температуры, изменением концентрации реагирующих веществ, применением катализаторов.

Например, реакция окисления сурьмы (III) броматом калия в кислой среде при комнатной температуре протекает очень медленно:



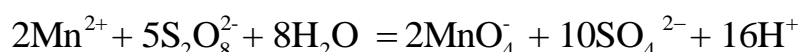
Поэтому броматометрическое титрование сурьмы (III) проводят при 70-80 °С. В этих условиях скорость реакции значительно увеличивается.

В методе йодометрического титрования медленно протекающая реакция



может быть ускорена повышением концентраций H^+ и I^- - ионов в растворе.

Скорость окислительно-восстановительной реакции может значительно увеличиваться в присутствии катализаторов. Например, для реакции



катализатором служат Ag^+ -ионы.

Особый вид каталитических явлений состоит в образовании катализатора во время самой реакции окисления-восстановления. Такие процессы называются автокаталитическими.

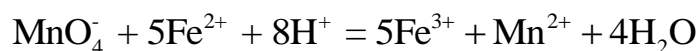
Так, например, реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом протекает очень медленно. При приливании стандартного раствора перманганата титруемый раствор щавелевой кислоты в сернокислой среде долгое время не обесцвечивается, несмотря на большую разность потенциалов:

$$E^{\circ}_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{CO}_2} = -0,49 \text{ В}; E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$$

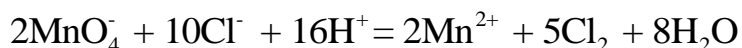
Однако по мере накопления Mn^{2+} -ионов окраска раствора, вызываемая MnO_4^- -ионами, быстро исчезает вследствие их восстановления оксалат-ионами. Таким образом, Mn^{2+} -ионы играют роль автокатализатора в данной реакции.

Окислительно-восстановительные процессы могут осложняться протеканием индуцированных (сопряженных) реакций, т. е. таких реакций, которые в измеримой степени протекают в системе под действием другого взаимодействия.

Например, в перманганатометрическом определении железа (II) в среде соляной кислоты основная реакция



индуцирует (вызывает) не протекающую в разбавленных растворах побочную реакцию



К индуцированным реакциям можно отнести окисление сульфитов кислородом воздуха в присутствии йода; окисление в кислой среде арсенитов перманганатом в присутствии Mn^{2+} ; окисление йодидов нитратами в кислой среде в присутствии цинка; окисление арсенитов броматом калия в присутствии сернистой кислоты и т. д.

Индуцированные реакции могут привести к получению неверных результатов анализа. Поэтому такие реакции стараются подавить или создать условия, препятствующие их протеканию. Так, при определении железа (II) методом перманганатометрии реакцию титрования про-

водят в сернокислой среде или добавляют защитную смесь (например, смесь Циммермана-Рейнгардта, состоящую из MnSO_4 , H_2SO_4 и H_3PO_4).

Протекание индуцированных реакций обусловлено тем, что основные реакции обладают сложным механизмом, связанным с образованием промежуточных продуктов, некоторые из которых могут участвовать в побочных реакциях с другими присутствующими веществами.

Во многих случаях механизм индуцированных реакций окончательно не установлен.

В настоящее время разработано свыше 50 методов окислительно-восстановительного титрования. Их называют по типу применяемого титранта. Наиболее широкое распространение получили следующие виды редоксиметрии: перманганатометрия, титрант – раствор KMnO_4 ; дихроматометрия, титрант – раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; йодометрия, титранты – растворы I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; броматометрия, титрант – раствор KBrO_3 ; цериметрия, титрант – $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; титанометрия, титрант – TiCl_3 и др.

4.2. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

В ряде случаев окислительно-восстановительного титрования фиксирование точки эквивалентности проводится по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного титранта. Подобное безындикаторное титрование возможно, например, при окислении различных восстановителей перманганатом калия в кислой среде. Малиново-фиолетовая окраска MnO_4^- исчезает в результате восстановления этого иона до бесцветного Mn^{2+} . Когда же весь восстановитель оттитрован, одна лишняя капля перманганата окрашивает раствор в розовый цвет.

Кроме безындикаторного способа, в редоксиметрическом титровании применяют индикаторы, которые по их действию подразделяют на две группы: специфические и редокс-индикаторы.

Специфические индикаторы вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем. Например, в методах, основанных на титровании стандартным раствором йода (йодометрия), точку эквивалентности устанавливают при помощи индикатора – крахмала, образующего с йодом адсорбционные комплексные соединения интенсивно синего цвета.

В некоторых случаях конец титрования определяют по обесцвечиванию кроваво-красной окраски роданида железа в присутствии избытка восстановителя.

Редокс-индикаторы изменяют свою окраску в связи с достижением титруемым раствором определенного значения окислительно-восстановительного потенциала.

Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы) представляют собой органические соединения, окисленная и восстановленная формы которых имеют различную окраску. Эти индикаторы имеют определенную окраску в пределах определенных значений окислительно-восстановительного потенциала. Интервал перехода редокс-индикаторов (pT) описывается уравнением

$$pT = E^\circ \pm \frac{0,059}{z}$$

В случае индикатора дифениламина, для которого $E^\circ = +0,76$ В, а $z=2$, интервал перехода лежит в пределах от $E_1 = 0,76 - \frac{0,059}{2} \approx 0,73$ В до $E_2 = 0,76 + \frac{0,059}{2} \approx 0,79$ В.

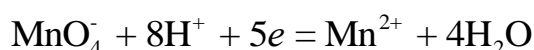
Чтобы окраска редокс-индикатора изменялась при титровании резко и индикаторная ошибка титрования была незначительной, интервал перехода индикатора должен находиться в пределах скачка потенциалов на кривой титрования.

В качестве окислительно-восстановительных индикаторов применяются дифениламин, *N*-фенилантраниловая кислота, ферроин, метиловый синий и др. Все эти индикаторы являются обратимыми, т. е. при избытке окислителя окрашиваются, а при избытке восстановителя обесцвечиваются и наоборот. При окислении или восстановлении молекула индикатора не разрушается, а лишь меняет строение.

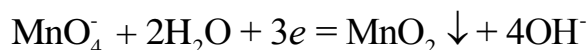
4.3. Характеристика метода перманганатометрии

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата. Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной или нейтральной средах.

При окислении в кислой среде восстановление MnO_4^- до Mn^{2+} протекает следующим образом:



При окислении в слабощелочной или нейтральной среде MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 , выпадающего в осадок бурого цвета:



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (+1,51 В) гораздо выше, чем E° пары $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ (+0,59 В). Следовательно, окислительная способность перманганата в кислой среде выше, чем в слабощелочной (нейтральной).

В то время как при титровании в кислой среде образуются бесцветные ионы Mn^{2+} , в слабощелочной или нейтральной среде выпадает темно-бурый осадок, затрудняющий фиксирование точки эквивалентности по окраске небольшого избытка перманганата.

Рабочий раствор KMnO_4 нельзя готовить путем взятия точной навески и растворения ее в определенном объеме воды. Обычно берут приблизительную навеску KMnO_4 и приготовленный раствор стандартизируют.

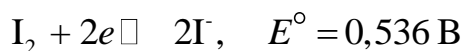
Для стандартизации раствора перманганата калия применяют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, металлическое железо и некоторые другие вещества. Наиболее удобны как установочные вещества щавелевая кислота и ее соли, т. к. они могут быть легко очищены от примесей перекристаллизацией из водных растворов.

Методом перманганатометрии можно определять:

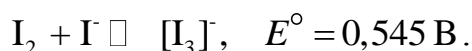
- восстановители (методом прямого титрования): металлы (Fe); низкозарядные (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} и др.) ионы, способные давать соединения высших степеней окисления; отрицательно заряженные ионы неметаллов (S^{2-} , I^- , Br^-); комплексные анионы-восстановители (SCN^- , CN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.).
- окислители (методом обратного титрования): NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_2 , PbO_2 и др.
- вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами (методом косвенного титрования): Ca^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} - ионы и др.

4.4. Характеристика метода йодометрии

Йодометрический метод анализа основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с восстановлением I_2 до I^- ионов и с окислением I^- - ионов до I_2 :



Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно применяют раствор йода в KI, в котором йод связан в комплексное соединение:



Методом йодометрии можно определять как окислители, так и восстановители.

Вещества, легко окисляемые элементарным йодом (т. е. такие, окислительно-восстановительные потенциалы систем которых меньше $E^\circ_{I_2/2I^-}$), титруют непосредственно стандартными растворами йода.

Такие методы определения называют методами прямого йодометрического титрования. Так определяют сульфиды, сульфиты, тиосульфаты и другие сильные восстановители. В качестве индикатора применяют чувствительный реактив на йод – раствор крахмала, образующий с йодом соединение интенсивно синего цвета. При титровании в присутствии крахмала конечную точку титрования определяют по появлению синей окраски, вызываемой одной лишней каплей йода.

Окислители (т. е. вещества, окислительно-восстановительный потенциал которых больше, чем $E^\circ_{I_2/2I^-}$) определяют методом косвенного йодометрического титрования. Для этого к растворам окислителей добавляют избыток йодида калия, а затем выделившийся в эквивалентном окислителю количестве элементарный йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Так определяют $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, Cl_2 , Br_2 , соли меди (II), нитриты, пероксид водорода и другие окислители.

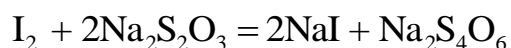
В некоторых случаях применяют и метод обратного йодометрического титрования. При этом к раствору определяемого вещества (например, S^{2-} -иона) добавляют избыточное количество стандартного раствора йода и остаток не вступившего в реакцию с восстановителем раствора I_2 оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия.

Конец реакции между йодом и тиосульфатом устанавливают по изменению окраски раствора крахмала, который добавляют в титруемый раствор в конце титрования вблизи точки эквивалентности, поскольку растворимость йодкрахмального комплекса в воде мала и высокие концентрации йода разрушают крахмал, причем образуются продукты, являющиеся не полностью обратимыми индикаторами.

Стандартный раствор йода можно приготовить либо исходя из точной навески химически чистого кристаллического йода, либо поль-

зуюсь йодом, имеющимся в продаже. В последнем случае титр раствора устанавливают обычно по стандартному раствору тиосульфата натрия.

Титрование йода тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ происходит по уравнению реакции



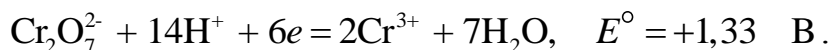
Стандартный раствор тиосульфата натрия по точной навеске приготовить нельзя, т. к. кристаллический $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ легко теряет кристаллизационную воду. Кроме того, тиосульфат является соединением очень неустойчивым.

Для стандартизации раствора тиосульфата натрия используют йодат калия KIO_3 , бромат калия KBrO_3 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, гидройодат калия $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ и др.

Метод йодометрии широко применяется в химическом анализе. Этим методом определяют соединения мышьяка (III); медь (II) в солях, рудах; многие органические лекарственные препараты – формалин, анальгин, аскорбиновую кислоту и др.

4.5. Характеристика метода дихроматометрии

Дихроматометрическое титрование основано на реакциях окисления восстановителей дихроматом калия:



В кислой среде $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является сильным окислителем. С помощью дихромата калия можно титровать почти все вещества, которые титруют перманганатом калия. По сравнению с перманганатометрией дихроматометрия имеет некоторые преимущества:

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией из водного раствора. Стандартный 0,1 н раствор дихромата калия можно приготовить по точной навеске.

- раствор дихромата калия очень устойчив. Он не разлагается даже при кипячении в подкисленном растворе. Вследствие этого титр его не изменяется при хранении.

- титрование дихроматом калия может быть проведено как в серноокислом, так и в соляноокислом растворе, т. к. дихромат на холоде не реагирует с хлорид-ионами.

Недостатком дихроматометрии является то, что при титровании образуются Cr^{3+} -ионы, придающие раствору зеленую окраску, затрудняющую фиксирование точки эквивалентности.

Индикаторами при дихроматометрическом титровании служат дифениламин, дифениламинсульфо кислота или фенилантраниловая кислота (окрашивание титруемого раствора в сине-фиолетовый цвет свидетельствует о достижении точки эквивалентности).

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое реакция окисления-восстановления?
2. Что такое окислительно-восстановительная пара?
3. Какое уравнение связывает величину равновесного потенциала с активностью реагирующих веществ в окислительно-восстановительной реакции?
4. Что такое стандартный электродный потенциал?
5. Что характеризует величина и знак стандартного окислительно-восстановительного потенциала?
6. Напишите уравнение Нернста и поясните значения всех входящих в него величин.
7. Укажите факторы, оказывающие влияние на величину реального (равновесного) потенциала.
8. Как влияет значение рН среды на величину потенциала?
9. Как влияют конкурирующие реакции комплексообразования или осаждения с окисленной (восстановленной) формой на величину потенциала?
10. Как определить направление реакции окисления восстановления и полноту ее протекания?
11. Как можно изменить направление реакции окисления-восстановления?
12. Что такое методы редоксиметрии?
13. Что называется индуцированной реакцией?
14. Какова роль катализатора в окислительно-восстановительной реакции?
15. Приведите пример автокаталитической реакции.
16. Назовите способы фиксирования точки эквивалентности в методе редоксиметрии.
17. Приведите примеры индикаторов, специфически реагирующих с одной из форм окислительно-восстановительной пары.
18. Что такое редокс-индикаторы? Приведите примеры.
19. Что такое метод перманганатометрии?
20. Назовите первичные стандарты, применяемые для установления точной концентрации перманганата калия.

21. Охарактеризуйте окислительно-восстановительную способность пары йод/йодид-ион.
22. Назовите индикаторы, применяемые в йодометрии.
23. Почему крахмал прибавляют в самом конце титрования?
24. Охарактеризуйте метод дихроматометрии.

4.6. Практические работы по методам окислительно-восстановительного титрования

Работа №11. Стандартизация раствора перманганата калия

Цель работы. Установить точную концентрацию раствора KMnO_4 по стандартному раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В сернокислой среде щавелевая кислота реагирует с KMnO_4 :



Выполнение работы.

1. Приготовление 100,0 мл 0,05 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рассчитанную навеску щавелевой кислоты точно взвешивают на аналитических весах, сыпают через воронку в мерную колбу и растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды. После полного растворения щавелевой кислоты объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора.

$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) =$ $= 63.0 \text{ г/моль экв}$ $V_{\text{К}} = 100,0 \text{ мл}$ $m \text{ (совка)} =$ $m \text{ (совка с } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) =$ $m \text{ (совка после сыпая-}$ $\text{ния } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) =$ $m_{\text{пр.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) =$	$m_{\text{теор.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{V \cdot C_{\text{Н}} \cdot M_{\text{Э}}}{1000} \text{ (г)}$ $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{пр.}}}{V_{\text{К}}} \text{ (г/мл)}$ $C_{\text{Н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{Э}}} \text{ (моль экв/л)}$
--	--

2. Титрование

Раствор KMnO_4 наливают в бюретку, предварительно промытую дистиллированной водой и раствором KMnO_4 . Устанавливают уровень жидкости на нуле по верхнему краю мениска, т.к. нижний край мениска

плохо виден. В коническую колбу помещают с помощью мерного цилиндра 10 мл 2 н H₂SO₄ и нагревают на электроплитке почти до кипения. В нагретый раствор серной кислоты вносят пипеткой 10,0 мл стандартного раствора щавелевой кислоты и титруют перманганатом. Каждую последующую каплю KMnO₄ прибавляют только после полного обесцвечивания предыдущей. Первые капли KMnO₄ обесцвечиваются медленно, но как только образуется немного Mn²⁺, дальнейшее обесцвечивание KMnO₄ происходит быстро. Нужно уловить момент, когда одна лишняя капля KMnO₄ окрасит титруемый раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий в течение 30 с. Титрование повторяют до получения 3-х воспроизводимых отсчетов объема раствора KMnO₄ по бюретке.

$M_э(KMnO_4) =$ $= 31,61 \text{ г/моль экв}$ $C_H(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) =$ $V_a(H_2C_2O_4) = 10,0 \text{ мл}$ $V_1(KMnO_4) =$ $V_2(KMnO_4) =$ $V_3(KMnO_4) =$	$\bar{V}(KMnO_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $C_H(KMnO_4) = \frac{(V \cdot C_H)_{H_2C_2O_4}}{\bar{V}(KMnO_4)} \text{ (моль экв/л)}$ $T(KMnO_4) = \frac{C_H \cdot M_э}{1000} \text{ (г/мл)}$
--	---

Примечание: не следует оставлять раствор KMnO₄ на длительное время в бюретке, так как на стенках бюретки появляется коричневый налет MnO₂. Если такой налет появился на стенках бюретки или на дне конической колбы, его следует смыть оставшимся раствором щавелевой кислоты.

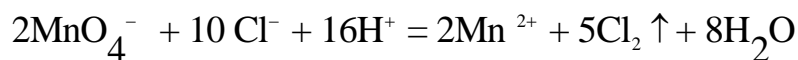
Работа №12. Определение железа (II) методом перманганатометрии

Цель работы. Определить содержание железа (II) в растворе соли Мора. Провести обработку результатов анализа методом математической статистики.

Соль Мора – двойная смесь сульфата железа (II) и сульфата аммония, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O. При титровании раствора соли Мора перманганатом протекает реакция:



Следует иметь в виду, что титрование проводят в сернокислой среде, т.к. в присутствии соляной кислоты реакция между MnO_4^- и Fe^{2+} индуцирует реакцию между MnO_4^- и Cl^- :



Это вызывает повышенный расход раствора KMnO_4 и результат анализа становится неправильным.

Выполнение работы. Анализируемый раствор соли Мора в мерной колбе емкостью 100,0 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования вносят пипеткой 10,0 мл анализируемого раствора, прибавляют с помощью мерного цилиндра 10 мл 2 н H_2SO_4 и титруют стандартизованным раствором KMnO_4 до появления устойчивой в течение 30 с бледно-розовой окраски от одной лишней капли перманганата.

Титрование повторяют до 4-х воспроизводимых результатов.

$M_3(\text{Fe}^{2+}) =$ $= 55,85 \text{ г/моль экв}$ $V_a(\text{FeSO}_4) = 10,0 \text{ мл}$ $V_K = 100,0 \text{ мл}$ $C_H(\text{KMnO}_4) =$ $V_1(\text{KMnO}_4) =$ $V_2(\text{KMnO}_4) =$ $V_3(\text{KMnO}_4) =$ $V_4(\text{KMnO}_4) =$	$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{(V \cdot C_H)_{\text{KMnO}_4} \cdot M_3(\text{Fe}^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a} \text{ (г)}$ $\bar{m}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m_1 + m_2 + m_3 + m_4}{4} \text{ (г)}$
---	--

Обработка результатов анализа методом математической статистики (пример)

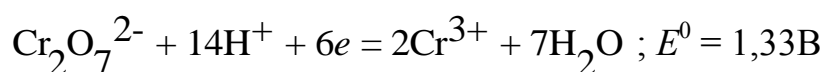
№	m_i	\bar{m}	$\bar{m} - m_i$	$(\bar{m} - m_i)^2$	$S_{\bar{m}}; \varepsilon = t_{0.95} \cdot S_{\bar{m}};$ $(\bar{m} \pm \varepsilon), \text{ г}$
1	0.2032	0.2123	0.0091	$0.83 \cdot 10^{-4}$	$S_{\bar{m}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{m} - m_i)^2}{n(n-1)}} = 0,44 \cdot 10^{-2}$ $t_{0.95} = 3.18; \varepsilon = 0,0140;$
2	0.2240		-0.0117	$1.37 \cdot 10^{-4}$	
3	0.2135		-0.0012	$0.01 \cdot 10^{-4}$	
4	0.2085		0.0038	$0.14 \cdot 10^{-4}$	

Σ	0.8492		$2.35 \cdot 10^{-4}$	$\overline{(m \pm \varepsilon)} = (0.2123 \pm 0.0140)$
----------	--------	--	----------------------	--

Работа №13. Приготовление стандартного раствора дихромата калия

Цель работы. Приготовить 100,0 мл 0,1 н раствора $K_2Cr_2O_7$.

В дихроматометрическом титровании используют окислительные свойства дихромата калия в кислой среде:



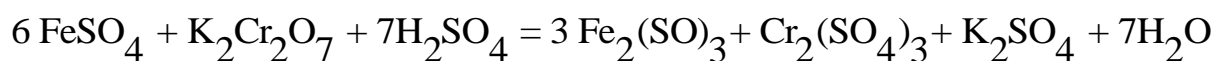
Выполнение работы. Рассчитанную навеску $K_2Cr_2O_7$ точно взвешивают на аналитических весах, сыпают через воронку в мерную колбу и растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды. После полного растворения $K_2Cr_2O_7$ объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Рассчитывают титр полученного раствора, молярную концентрацию эквивалента и $T(K_2Cr_2O_7/Fe^{2+})$.

$M_3(K_2Cr_2O_7) =$ = 49 г/моль экв	$m_{теор.}(K_2Cr_2O_7) = \frac{V \cdot C_H \cdot M_3}{1000}$ (г)
$M_3(Fe^{2+}) =$ = 55,85 г/моль экв	$T(K_2Cr_2O_7) = \frac{m_{пр.}}{V_K}$ (г/мл)
$V_K = 100,0$ мл	
m (совка) =	
m (совка с $K_2Cr_2O_7$) =	$C_H(K_2Cr_2O_7) = \frac{T \cdot 1000}{M_3}$ (моль экв/л)
m (совка после ссыпания $K_2Cr_2O_7$) =	
$m_{пр.}(K_2Cr_2O_7) =$	$T(K_2Cr_2O_7/Fe^{2+}) = \frac{C_H(K_2Cr_2O_7) \cdot M_3(Fe^{2+})}{1000}$ (г/мл)

Работа №14. определение железа (II) методом дихроматометрии

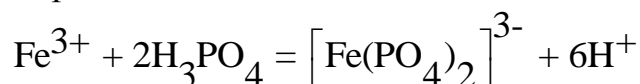
Цель работы. Определить массовую долю железа (II) в навеске соли железа (II). Вычислить относительную погрешность определения.

При титровании раствора соли железа (II) дихроматом калия в кислой среде протекает химическая реакция:



Титрование дихроматом может быть проведено как в серноокислом, так и в солянокислом растворе, так как дихромат калия не реагирует с хлорид-ионами ($E^0_{\text{Cl}_2 \uparrow / 2\text{Cl}^-} = 1,36\text{В}$). В качестве индикатора при дихро-

мометрическом титровании раствора железа (II) используют обычно дифениламин ($E^0 = 0,76\text{В}$). Следует заметить, что при данном титровании в растворе накапливаются ионы железа (III), и потенциал пары железа ($E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$) повышается ($\sim 0,94\text{В}$), дифениламин окисляется и раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет до достижения точки эквивалентности. Для понижения потенциала редокс-пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в титруемый раствор добавляют фосфорную кислоту, которая связывает Fe^{3+} в достаточно прочный бесцветный комплекс:



В этом случае перемена окраски дифениламина происходит в пределах скачка потенциалов на кривой титрования (от 0,63 В до 1,30В).

Выполнение работы. Навеску соли железа (II) $\sim 0,5\text{г}$ точно взвешивают на аналитических весах, ссыпают через воронку в мерную колбу и растворяют в небольшом объёме дистиллированной воды.

Для предотвращения гидролиза соли железа (II) добавляют мерным цилиндром 10 мл 2н H_2SO_4 , доводят объём раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем приступают к титрованию. Вносят пипеткой 10.0мл раствора соли железа (II) в коническую колбу, прибавляют мерным цилиндром 10мл 2н H_2SO_4 , 5мл H_3PO_4 (1:1), 1-2 капли дифениламина и титруют раствором дихромата калия. При титровании вначале появляется зеленоватая окраска за счёт образующихся ионов Cr (III). В точке эквивалентности титруемый раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет. Титрование проводят до трёх воспроизводимых результатов.

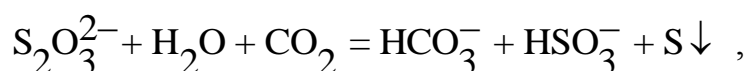
$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}) =$ 49 г/моль экв m (совка) =	$\bar{V}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$ (мл)
---	---

m (совка с FeSO_4) = m (совка после ссыпания FeSO_4) = $m_{\text{пр.}}(\text{FeSO}_4)$ = $V_{\text{М.К.}} = 100,0$ мл $V_{\text{а}}(\text{FeSO}_4) = 10,0$ мл $V_1(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$ $V_2(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$ $V_3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$	$m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot \frac{V_{\text{К}}}{V_{\text{а}}} \text{ (г)}$ $\omega_{\text{пр.}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m(\text{Fe}^{2+})}{m_{\text{пр.}}(\text{FeSO}_4)} \cdot 100 \text{ (\%)}$ $\varepsilon_{\text{отн}} = \frac{ \omega - \omega_{\text{пр.}} }{\omega} \cdot 100 \text{ (\%)}$
--	---

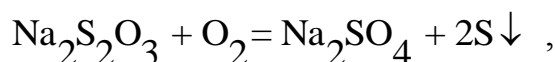
Работа №15. Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Цель работы. Установить точную концентрацию раствора тиосульфата натрия по стандартному раствору 0,05н дихромата калия.

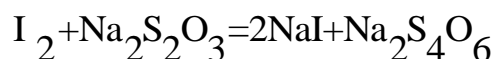
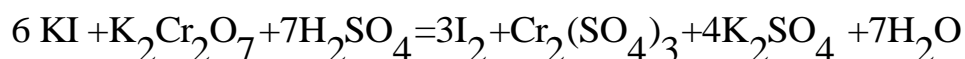
Рабочий раствор тиосульфата натрия применяют в качестве титранта при определении окислителей методом косвенного йодометрического титрования. Соединение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ представляет собой кристаллическое вещество сравнительно неустойчивое. Например, легко поглощает углекислый газ



окисляется кислородом воздуха



легко теряет кристаллизационную воду и т. д.). Обычно готовят 0,02-0,05н растворы тиосульфата по приблизительной навеске. После приготовления раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ оставляют на 7-10 дней в темном месте для стабилизации и затем приступают к его стандартизации. Для установки титра раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ предложено много различных стандартных веществ, например, х.ч. I_2 , KIO_3 , KBrO_3 , $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. На практике чаще всего пользуются раствором дихромата калия, используя метод заместительного титрования:



В качестве индикатора применяют раствор крахмала, образующий с йодом адсорбционно-комплексное соединение интенсивно синего цвета. Раствор крахмала в этом случае добавляют в конце титрования, т.к. соединение йода с крахмалом медленно реагирует с тиосульфатом, поэтому раствор можно легко перетитровать.

Выполнение работы. Наполняют бюретку раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и устанавливают уровень жидкости на нуле по нижнему краю мениска. В коническую колбу емкостью 200-250 мл наливают мерным цилиндром 10 мл 10%-ного раствора KI и 20 мл 2н H_2SO_4 . Если появилось желтое окрашивание (за счет присутствия I_2), его уничтожают добавлением из бюретки 1-2 капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. К полученной смеси пипеткой добавляют 10,0 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, закрывают колбу часовым стеклом, чтобы предупредить потери от улетучивания иода, и оставляют смесь на 3-5 минут в темноте (в шкафу лабораторного стола) для завершения реакции. Затем в колбу добавляют 100 мл дистиллированной воды и приступают к титрованию. Сначала титруют тиосульфатом без индикатора. Когда окраска титруемого раствора из тёмно-бурой станет светло-жёлтой, прибавляют 20 капель раствора крахмала и продолжают титрование до перехода синей окраски в бледно-зелёную (присутствие Cr^{3+}) от одной капли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

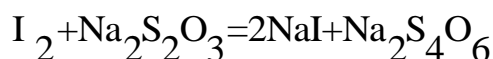
Титрование повторяют до 3-х воспроизводимых результатов.

$C_{\text{H}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) =$ $V_{\text{a}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 10,0 \text{ мл}$ $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$	$\bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{(V \cdot C_{\text{H}}) \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \text{ (моль экв/л)}$
--	---

Работа №16. Определение меди(II) методом йодометрии

Цель работы. Определить массовую долю меди(II) в навеске медного купороса. Вычислить относительную погрешность определения.

Определение Cu(II) методом йодометрии основано на следующих реакциях:



Выполнение работы. Навеску медного купороса (~ 1,0-1,25 г) взвешивают на аналитических весах, ссыпают через воронку в мерную колбу и растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды. После полного растворения CuSO_4 добавляют мерным цилиндром 10 мл 2н H_2SO_4 для предотвращения гидролиза соли меди (II), доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем приступают к титрованию. В коническую колбу вносят пипеткой 10,0 мл приготовленного раствора меди (II) и добавляют мерным цилиндром 10 мл 10%-ного раствора KI. Накрыв колбу часовым стеклом, оставляют смесь в темноте на 3-5 минут. После этого титруют стандартизованным раствором тиосульфата до перехода бурой окраски в светло-желтую. Затем прибавляют 20 капель раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски титруемого раствора от одной капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (взмученный осадок CuI после окончания титрования должен иметь белый цвет). Точное титрование повторяют до 3-х воспроизводимых результатов.

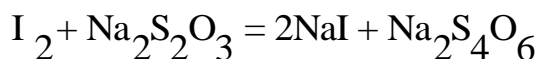
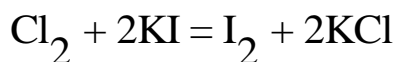
m (совка) = m (совка с CuSO_4) = m (совка после ссыпания CuSO_4) = $m_{\text{пр.}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) =$ $V_{\text{к.}} = 100,0$ мл $V_{\text{а}}(\text{CuSO}_4) = 10,0$ мл $C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $M_3(\text{Cu}^{2+}) =$ $= 63,55$ г/моль экв	$\bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{(\bar{V} \cdot C_{\text{н}})_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_3(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{а}}} \text{ (г)}$ $\omega(\text{Cu}^{2+}) = \frac{m(\text{Cu}^{2+})}{m_{\text{пр.}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \text{ (\%)}$ $\varepsilon_{\text{отн}} = \frac{ \omega_{\text{теор}} - \omega_{\text{пр}} }{\omega_{\text{теор}}} \cdot 100 \text{ (\%)}$
--	--

Работа №17. Определение содержания свободного хлора в воде методом йодометрии

Цель работы: определить содержание так называемого «активного хлора» в дезинфицируемой им питьевой воде.

Определение основано на свойстве хлора вытеснять эквивалентное количество свободного йода из иодидов. Выделенный йод титруют раствором тиосульфата натрия по крахмалу. В кислой среде реакция про-

текает количественно. Титруя 0,01 н раствором тиосульфата натрия, можно определить 0,05 мг и более активного хлора в пробе объемом 500 мл.



Выполнение работы. 500,0 мл водопроводной воды отмеряют с помощью мерной колбы, мерным цилиндром прибавляют к пробе 5 мл ледяной уксусной кислоты и около 1 г твердого иодида калия, взвешенного на технических весах. Титрование проводят на белом фоне 0,01н раствором тиосульфата натрия до получения светло-желтой окраски. Затем добавляют около 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания.

Параллельно проводят определение в холостой пробе (дистиллированной воде).

$V_{\text{к.}} = 500,0 \text{ мл}$ $C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$	$\bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $C(\text{Cl}_2) = \frac{(\bar{V} \cdot C_{\text{H}})_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{э}}(\text{Cl}_2) \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ (мг/л)}$
---	--

Работа №18. Определение перманганатной окисляемости воды

Цель работы: Определить суммарное содержание присутствующих в воде веществ, окисляющихся под действием перманганата калия.

Метод основан на окислении присутствующих в воде веществ перманганатом калия в сернокислой среде, с последующим добавлением йодида калия; выделившийся йод (его количество эквивалентно непрореагировавшему перманганату калия) оттитровывают тиосульфатом натрия.

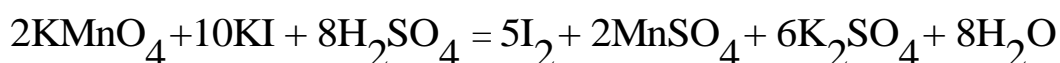
Окисляемость – общее содержание в воде восстановителей (органических и неорганических), реагирующих с сильными окислителями.

Величина окисляемости $[O]$ выражается в мг кислорода, пошедших на окисление веществ в 1 л пробы.

На примере бромидов показано окисление веществ в пробе воды.



Чтобы выяснить, сколько перманганата не восстановилось, добавляют избыток йодида калия, который восстанавливает оставшийся перманганат калия, а сам окисляется до молекулярного йода:



Данный метод не используется при содержании хлоридов больше 300 мг/л. Определяемый диапазон окисляемости 0-10 мг/л (больше 2-4 кратного разбавления исходной пробы делать не рекомендуется).

Выполнение работы. В колбу помещают 50,0 мл исследуемой воды (или меньший объем, разбавленный до 100 мл дистиллированной водой), мерным цилиндром прибавляют 5 мл разбавленной (1:3) серной кислоты, нагревают и в самом начале кипения добавляют пипеткой 10,0 мл 0,01 н раствора перманганата калия. Содержимое колбы кипятят 10 мин., закрыв горлышко колбы маленькой конической воронкой для уменьшения испарения. После охлаждения прибавляют около 0,5 г йодида калия и выделившийся йод оттитровывают 0,01 н раствором тиосульфата натрия до слабо-желтого цвета; затем прибавляют 1мл 0,5%-ного крахмала и продолжают титровать, прибавляя тиосульфат по каплям до исчезновения синего окрашивания.

Параллельно проводят определение окисляемости холостой пробы (дистиллированной воды).

$C_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0100\text{н}$ $V_K = 100,0 \text{ мл}$ 1. Проба воды $V_a = 50,0 \text{ мл}$ $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ 2. Холостая проба $V_a = 50,0 \text{ мл}$ $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$	$V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}, \text{ мл}$ $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}, \text{ мл}$ $[O] = (V_1 - V_2) \cdot C_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_9(O) \cdot \frac{1000}{50} \text{ (мг/л)}$
---	--

$V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$ $M_{\text{э}}(\text{O}) = 8 \text{ г/моль экв}$	
---	--

В формуле для расчета величины перманганатной окисляемости

V_1 и V_2 – объемы тиосульфата натрия, израсходованные на титрование анализируемой и холостой проб, мл; 50,0 – объем пробы, взятой для определения, мл; 1000 – коэффициент пересчета окисляемости в мг/л;

Примечание. Раствор серной кислоты, разбавленный (1:3), готовят следующим образом. Приливают при перемешивании 1 объем серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ к 3 объемам дистиллированной воды. По охлаждению раствора до 40° С прибавляют 0,1 М раствор перманганата калия до бледно-розовой окраски.

Глава 5. Методы осадительного и комплексонометрического титрования

5.1. Общая характеристика метода осадительного титрования

Методы осадительного титрования основаны на реакциях осаждения определяемого компонента с титрантом. Для того чтобы использовать реакцию осаждения в титриметрическом анализе, необходимо соблюдение следующих условий:

- 1) осадок должен быть практически нерастворимым, т. е. растворимость осадка не должна превышать 10^{-5} моль/л;
- 2) выпадение осадка должно происходить достаточно быстро;
- 3) результаты титрования не должны искажаться явлениями адсорбции (соосаждения);
- 4) должна иметься возможность фиксирования точки эквивалентности при титровании.

Эти требования значительно ограничивают круг реакций осаждения, используемых в титриметрическом анализе.

Наиболее широкое применение нашли следующие виды осадительного титрования: аргентометрическое, титрант – раствор AgNO_3 ; тиоцианатометрическое, титрант – раствор NH_4SCN ; меркурометрическое, титрант – раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; сульфатометрическое, титрант – раствор BaCl_2 или раствор H_2SO_4 .

Аргентометрическое титрование применяют для определения солей галогеноводородных кислот – хлоридов, бромидов и йодидов щелочных и щелочноземельных металлов и органических оснований, а также солей серебра.

При взаимодействии AgNO_3 с хлоридами, бромидами и йодидами образуются малорастворимые в воде осадки AgCl ($K_s^0 = 1,78 \cdot 10^{-10}$); AgBr ($K_s^0 = 5,3 \cdot 10^{-13}$); AgI ($K_s^0 = 8,3 \cdot 10^{-17}$). Кроме того, этот метод используется в анализе солей циановодородной и тиоциановодородной кислот, т. к. AgCN ($K_s^0 = 1,4 \cdot 10^{-16}$) и AgSCN ($K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-12}$) также практически нерастворимы в воде. Методом тиоцианатометрического титрования определяют соли серебра. Реже применяют меркурометрическое титрование – осаждение галогенидов в виде малорастворимых солей ртути (I) Hg_2Cl_2 ($K_s^0 = 1,3 \cdot 10^{-18}$) и Hg_2I_2 ($K_s^0 = 4,5 \cdot 10^{-29}$) и сульфатометрическое титрование – осаждение солей бария или сульфатов в виде малорастворимого осадка BaSO_4 ($K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$).

5.2. Индикаторы осадительного титрования

В осадительном титровании применяют три типа индикаторов – осадительные, металлохромные (комплексобразующие) и адсорбционные.

Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых заканчивают титрование. При этом важно, чтобы были выполнены два условия: а) осадок титранта В с индикатором Ind должен быть более растворимым, чем осадок титранта с определяемым веществом А, т. е. $S_{\text{ВInd}} > S_{\text{ВА}}$; б) осадок с индикатором должен образовываться в пределах скачка титрования. Если не выполнено первое условие, то титрант образует цветной осадок с индикатором в начале процесса титрования, и такой титрант непригоден. При нарушении второго условия возрастает погрешность определения, т. к. фиксирование конца титрования наступает при значительном избытке титранта за пределами скачка титрования. Во избежание этого определяют применимость осадительного индикатора, рассчитывая его концентрацию, необходимую для появления осадка индикатора с титрантом в точке эквивалентности. Эту концентрацию индикатора находят из произведения растворимости ВInd . Из осадительных индикаторов в аргентометрическом титровании применяют хромат калия K_2CrO_4 .

Пример. На основании $K_{s(\text{AgI})}^0$ вычислили, что в конечной точке титрования p_{Ag} должен быть 5,0. Пользуясь выражением $K_{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}^0$,

можно рассчитать, при какой концентрации хромата калия начинает осаждаться хромат серебра при $pAg = 5,0$; $K_{S(Ag_2CrO_4)}^0 = 1,1 \cdot 10^{-12}$:



$$K_s^0 = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}];$$

$$[Ag^+] = 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Подставим это значение в выражение произведения растворимости: $1 \cdot 10^{-12} = (10^{-5})^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$; $[CrO_4^{2-}] = 0,011 \text{ моль/л.}$

Металлохромные индикаторы дают с титрантом цветной комплекс, образующийся в точке эквивалентности. При появлении цвета титрование заканчивают. Устойчивость этого комплекса должна быть меньше, чем устойчивость осадка с определяемым компонентом, получающегося при осадительном титровании, т. к. в противном случае комплекс будет образовываться раньше осадка.

Из металлохромных индикаторов нашли применение в тиоцианатометрическом титровании соли железа (III). Применение ионов Fe^{3+} в качестве индикатора основано на его способности образовывать с SCN^- -ионами растворимые в воде комплексные ионы, окрашенные в интенсивно красный цвет.

В то же время с Ag^+ -ионом SCN^- -ион образует малорастворимую соль $AgSCN$. Это дает возможность титровать растворы солей серебра стандартным раствором NH_4SCN или $KSCN$ в присутствии индикатора – раствора соли железа (III) (например, железно-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Пока не достигнута точка эквивалентности, концентрация остающихся в растворе SCN^- -ионов настолько мала, что образование комплексов железа не происходит. Но первая избыточная капля раствора NH_4SCN повысит эту концентрацию настолько, что указанная выше реакция произойдет и раствор приобретет достаточно интенсивную оранжево-красную окраску.

Адсорбционные индикаторы в растворах диссоциируют, образуя легко поляризующиеся окрашенные ионы, которые адсорбируются осадками, образующимися при титровании. Адсорбция окрашенного индикатора поверхностью осадка приводит к изменению его окраски. Например, при титровании бромидов и иодидов раствором $AgNO_3$ в качестве индикатора применяют краситель эозин, представляющий собой слабую органическую кислоту, анионы которой в растворе имеют розовую окраску. Пока не достигнута точка эквивалентности, образующиеся при реакции частицы осадка $AgBr$ адсорбируют находящиеся в

растворе в избытке одноименные Br^- -ионы, которые придают частицам отрицательный заряд и препятствуют адсорбции анионов красителя. После достижения точки эквивалентности знак заряда частиц меняется на обратный вследствие адсорбции ими Ag^+ -ионов, оказавшихся в избытке. При этом положительно заряженные частицы AgBr адсорбируют анионы эозина, и на поверхности осадка образуется окрашенное в красно-фиолетовый цвет адсорбционное соединение ионов серебра с ионами эозина. В этот момент и заканчивают титрование.

Применение того или иного адсорбционного индикатора возможно только при условии, что адсорбция его осадком происходит не слишком рано, как это наблюдается, например, при титровании хлоридов с эозином. В этом случае анионы индикатора адсорбируются осадком AgCl задолго до того момента, когда все Cl^- -ионы будут оттитрованы. Следовательно, успешное применение адсорбционных индикаторов возможно лишь тогда, когда ионы индикатора адсорбируются осадком значительно слабее, чем определяемые ионы. По отношению к Cl^- -иону такому условию удовлетворяет флуоресцеин – слабая органическая кислота, применяемая в качестве индикатора при титровании хлоридов нитратом серебра. Анион этой кислоты адсорбируется в точке эквивалентности осадком AgCl , который окрашивается в красный цвет.

Для определения сульфат-иона в титриметрическом анализе используют в качестве адсорбционного индикатора ализариновый красный S. В растворе этот индикатор имеет желтую окраску, а на поверхности осадка BaSO_4 при добавлении небольшого избытка BaCl_2 образует комплекс розового цвета.

5.3. Характеристика аргентометрического титрования

Применяют два варианта аргентометрического титрования (аргентометрии), отличающиеся друг от друга типом индикаторов: метод Мора, индикатор – хромат калия; метод Фаянса, индикаторы – флуоресцеин и эозин.

Титрантом в методах аргентометрии служит 0,1 М раствор AgNO_3 . Титр раствора AgNO_3 устанавливают по навеске стандарта NaCl или KCl , перекристаллизованного и высушенного до постоянной массы. Для определения Ag^+ -ионов используют в качестве титранта 0,1 М раствор NaCl (или KCl), который готовят из точной навески хлорида калия (или хлорида натрия).

Метод Мора применим только для определения хлоридов и бромидов и неприемлем для определения йодидов и тиоцианатов, титрова-

ние которых сопровождается образованием коллоидных систем и адсорбцией, затрудняющих установление конечной точки титрования.

При титровании хлоридов и бромидов стандартным раствором AgNO_3 образуются белый осадок AgCl и желтоватый осадок AgBr . Индикатор K_2CrO_4 образует с раствором AgNO_3 осадок кирпично-красного цвета, который появляется только после полного осаждения Cl^- и Br^- ионов, вследствие того, что растворимость Ag_2CrO_4 ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) больше растворимости AgCl ($1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и AgBr ($7,94 \cdot 10^{-7}$ моль/л). В точке эквивалентности осадки галогенидов серебра окрашиваются в розовый цвет.

Метод Мора нельзя применять в кислых и сильнощелочных средах. В кислых средах K_2CrO_4 переходит в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который образует с Ag^+ -ионами красный осадок, растворимый в кислоте. В сильнощелочном растворе образуются оксид и гидроксид серебра. Поэтому pH раствора должен быть не менее 0,5 и не более 10.

Определению хлоридов и бромидов по методу Мора мешает присутствие катионов, осаждаемых K_2CrO_4 (Ba^{2+} , Bi^{3+} и др.), а также NH_3 , образующего комплексные соединения с солями серебра.

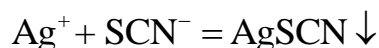
Методом Фаянса чаще всего определяют иодиды, для которых непригоден метод Мора, а также хлориды и бромиды в присутствии адсорбционных индикаторов – флуоресцеина и эозина.

При определении хлоридов в качестве индикатора применяют 0,5 % -й раствор флуоресцеина. Анализируемый раствор с индикатором зеленого цвета титруют на рассеянном свете раствором AgNO_3 до окрашивания осадка в розово-красный цвет. Титруемый раствор следует предохранять от действия прямых солнечных лучей, т. к. галогениды серебра, содержащие адсорбированный ими индикатор, очень чувствительны к действию света. На ярком солнечном свете красный осадок быстро становится серым, а потом чернеет. При титровании с флуоресцеином требуется нейтральная или слабощелочная среда.

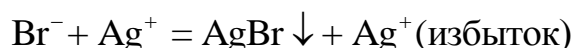
Определение бромидов и иодидов проводят с 0,5 % раствором натриевой соли эозина, меняющей свою розовую окраску на красно-фиолетовую.

5.4. Характеристика тиоцианатометрического титрования

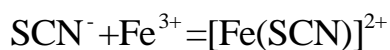
Тиоцианатометрический метод (тиоцианатометрия), или метод Фольгарда, основан на применении в качестве титранта стандартного раствора NH_4SCN или KSCN для определения Ag^+ -ионов:



Для определения галогенидов используют метод обратного титрования, титрантами служат стандартные растворы AgNO_3 и NH_4SCN . В качестве индикатора для определения точки эквивалентности применяют насыщенный раствор железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:



В точке эквивалентности появляется розовое окрашивание раствора за счет образования комплекса железа:

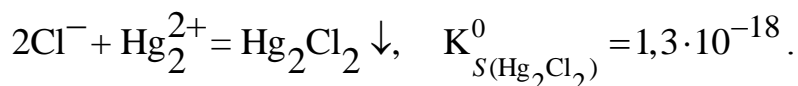


В отличие от метода Мора, метод Фольгарда обладает рядом преимуществ:

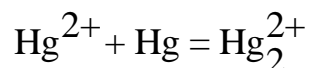
1. Тиоцианатометрический метод применим для определения не только хлоридов, бромидов, но и йодидов, тиоцианатов и ионов серебра.
2. Метод применим для титрования кислых растворов, т. к. осадок AgSCN нерастворим в кислотах. Это удобно при анализе серебряных сплавов, которые растворяют в кислотах.
3. Другие ионы (Ba^{2+} , Pb^{2+} и др.), мешающие определению по методу Мора, в большинстве случаев не мешают определению по методу Фольгарда.

5.5 Характеристика меркурометрического титрования

Меркурометрический метод осадительного титрования (меркурометрия) основан на титровании растворов хлоридов и йодидов раствором нитрата ртути (I):

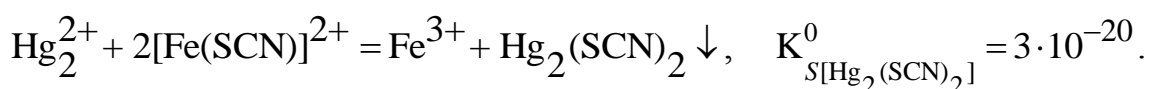


В качестве титранта в методе применяют 0,1 М раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который готовят из нитрата ртути (I), растворяя его в 0,2 М HNO_3 . В нитрате ртути (I) может находиться примесь ртути (II). Для удаления Hg^{2+} добавляют немного металлической ртути и, взболтав, оставляют на сутки. При этом идет реакция



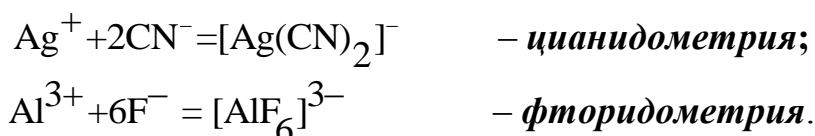
Титр приготовленного раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ устанавливают по стандартному раствору хлорида натрия.

В качестве индикаторов в меркурометрии применяют раствор тиоцианата железа или раствор дифенилкарбазона. Тиоцианат железа (III) получают непосредственно в титруемом растворе галогенида, добавляя к нему 1 мл 0,05 М NH_4SCN и 2 мл концентрированного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Появляется красное окрашивание вследствие образования комплексного иона $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Красная окраска раствора не исчезает во время титрования, пока в нем находится избыток галогенидов. При полном их связывании в точке эквивалентности в растворе появляется избыток титранта $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Раствор обесцвечивается вследствие осаждения SCN^- -ионов ионами Hg_2^{2+} в виде менее растворимого соединения:



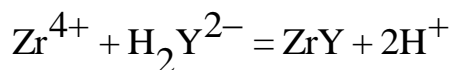
5.6. Общая характеристика методов комплексообразования

Методы комплексообразования основаны на использовании реакций комплексообразования, например:



Пользуясь методами комплексообразования, можно количественно определять разнообразные катионы (Ag^+ , Hg^{2+} , Al^{3+} и др.) и анионы (CN^- , F^- , Cl^- и др.), склонные вступать в реакции комплексообразования.

Реакции комплексообразования во многом сходны с реакциями образования малодиссоциирующих солей HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ и др. Метод, основанный на применении в качестве титранта солей окисной ртути (меркури-ионов), называется **меркуриметрией**. Для определения галогенидов, цианидов и тиоцианатов в этом методе применяют 0,1 н раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, титр которого устанавливают по стандартному раствору NaCl . В меркуриметрии в качестве индикаторов применяют нитропруссид натрия, образующий белый осадок с Hg^{2+} и дифенилкарбазон, образующий синий осадок. Меркуриметрия широко применяется



Как видно, независимо от заряда катиона ЭДТА образует комплексные соединения в соотношении 1:1. Молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам. В комплексах с ЭДТА часть связей носит ионный характер, часть – донорно-акцепторный. Комплексы многих металлов с ЭДТА образуются легко, обладают достаточной устойчивостью и в большинстве случаев растворимы в воде. Все это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов. Устойчивость комплексов металлов с ЭДТА различна, зависит от природы ионов металла, его зарядности, электронной конфигурации и меняется в зависимости от pH среды. Наиболее устойчивые комплексы с многозарядными ионами могут образовываться и в кислой среде. К ним относятся комплексы с Bi^{3+} ($\lg K = 27,9$); Fe^{3+} ($\lg K = 25,1$); Cr^{3+} ($\lg K = 23,0$); и т. д. Менее устойчивые комплексы с ЭДТА образуют Ba^{2+} ($\lg K = 7,8$); Mg^{2+} ($\lg K = 8,7$); Ca^{2+} ($\lg K = 10,7$) и т. д. Определение этих катионов комплексонометрическим титрованием проводят в щелочной среде.

5.8. Индикаторы комплексонометрии

В комплексонометрии в качестве индикаторов используют **металлохромные индикаторы**. Это органические соединения, содержащие в своих молекулах хромофорные группы и, вследствие этого, окрашенные. Такие индикаторы образуют с ионами металлов менее прочные, чем титрант, комплексы, цвет которых отличается от цвета самих индикаторов. Обычно это органические красители, например кислотный хромовый черный Т (эриохром черный Т). Он представляет собой трехосновную кислоту. При $\text{pH} < 6,3$ эриохром черный Т находится в виде иона H_2Ind^- (красного цвета), при $6,3 < \text{pH} < 11,6$ – в виде иона HInd^{2-} (синего цвета), при $\text{pH} > 11,6$ – в виде иона Ind^{3-} (желтого цвета). Применяют эриохром черный Т в виде 0,05 - 0,5 %-го спиртового раствора или в виде смеси 1:100 с хлоридом натрия.

В интервале pH 7-11 эриохром черный Т окрашен в синий цвет, а его комплекс с ионами металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др.) – в винно-красный цвет. При титровании ЭДТА комплекс индикатора с ионами металла разрушается. Ионы металла связываются ЭДТА в более прочное, обычно бесцветное, комплексное соединение. При этом анион индикатора переходит в раствор и окрашивает его в синий цвет.

Кислотный хромовый синий (кислотный хром синий К) является шестиосновной кислотой, которая в зависимости от pH среды находит-

ся в различных формах: $\text{H}_3\text{Ind}^{3-}$, $\text{H}_2\text{Ind}^{4-}$ (кислая среда), HInd^{5-} (нейтральная среда), Ind^{6-} (щелочная среда). Комплексы кислотного хромового синего с ионами металлов окрашены в розовый цвет. Индикатор применяют в виде 0,1 % водного раствора и используют для комплексонометрического определения Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} (при pH 9-12), анион индикатора окрашен в серо-голубой цвет.

В комплексонометрическом титровании часто применяют мурексид – аммонийную соль пурпуровой кислоты. Мурексид образует комплексы с Cu^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , устойчивые в нейтральной и щелочной среде. В нейтральной среде растворы индикатора окрашены в красно-фиолетовый цвет, при pH 9,2-10,3 – в фиолетовый, при pH 10,3 – в сине-фиолетовый цвет. Комплексы мурексида имеют желтый (Ni^{2+}), желто-оранжевый (Cu^{2+}) или красный (Ca^{2+}) цвет. Применяют мурексид при комплексонометрическом определении Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (pH 8-9); Ca^{2+} (pH > 12). Мурексид применяют в виде 0,1 %-го водного раствора или в виде смеси 1:500 с хлоридом натрия.

Помимо перечисленных выше индикаторов в комплексонометрии применяют ряд других: ксиленоловый оранжевый – для определения в кислой среде Fe^{3+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} (pH 5-7); пирокатехиновый фиолетовый – для определения Bi^{3+} (pH 2-4), Cu^{2+} (pH 5-7), Mg^{2+} ; Ni^{2+} , Zn^{2+} (pH 9-10); метилтимоловый синий – для определения Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} (в кислой среде), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} (в щелочной среде) и др.

5.9. Применение комплексонометрического титрования

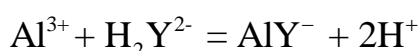
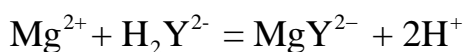
Важнейшим титрантом в методе комплексонометрического титрования является ЭДТА, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Кислоту H_4Y и моноватриевую соль NaH_3Y не используют в качестве титрантов из-за их низкой растворимости в воде.

Раствор ЭДТА готовят растворением точной навески трилона Б марки х. ч. в дистиллированной воде, свободной от примесей солей Ca^{2+} и Mg^{2+} . Титр раствора ЭДТА устанавливают по стандартным растворам MgSO_4 или ZnSO_4 .

Основным условием комплексонометрического титрования является полнота протекания реакции, чтобы в точке эквивалентности определяемые катионы были практически полностью связаны в комплекс. Константа нестойкости таких комплексов должна быть очень малой величины. При этом определяемые катионы должны образовывать с металл-индикатором комплексы, отличающиеся меньшей прочностью, чем их комплексы с ЭДТА.

Важное значение при титровании ЭДТА имеет соблюдение требуемого значения рН титруемого раствора.

В сильнокислых растворах с $\text{pH} < 3$ образуются менее устойчивые комплексные соединения. Комплексообразованию устойчивых комплексных соединений способствует повышение значения рН титруемого раствора. Однако в сильнощелочных растворах при $\text{pH} > 10$ наблюдается образование осадков гидроксидов определяемых катионов. Следует также иметь в виду, что при образовании комплекса определяемого компонента с ЭДТА высвобождаются ионы водорода, и рН раствора понижается:



Поэтому процесс комплексонометрического титрования ведут в присутствии буферных растворов для поддержания рН раствора на заданном уровне. Титрование большинства катионов обычно проводят в аммиачной буферной среде ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) при рН 8-9.

Применяют несколько видов комплексонометрического титрования: прямое, обратное и косвенное (заместительное).

Прямое титрование комплексом проводят обычным способом: анализируемый раствор, содержащий определяемый катион, помещают в колбу для титрования, добавляют буферную смесь и индикатор и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски индикатора.

Метод обратного титрования применяют, когда реакция иона металла с комплексом проходит медленно (например, при определении Al^{3+}), при отсутствии подходящего индикатора и т. д. В этом случае к анализируемому раствору добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора ЭДТА, буферную смесь и индикатор. Избыток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором сульфата магния или цинка.

Вопросы для самоконтроля

2. Что такое осадительное титрование?
3. Приведите примеры титрантов, применяемых в осадительном титровании.
4. Перечислите требования, предъявляемые к реакциям в осадительном титровании.
5. Что такое осадительные индикаторы?
6. Что такое металлохромные индикаторы?
7. Что такое адсорбционные индикаторы?

8. Охарактеризуйте метод комплексонометрии.
9. Что такое комплексоны? Приведите примеры.
10. Что такое металлоиндикаторы? Приведите примеры.
11. Приведите структурную формулу ЭДТА.
12. Какие вещества пригодны для стандартизации ЭДТА?
13. В каких условиях проводят определение кальция раствором трилона Б?
14. Объясните, с чем связано изменение окраски раствора при трилонометрическом определении общей жесткости воды?
15. Приведите примеры использования комплексонометрического титрования.
16. Почему комплексонометрическое титрование проводится в присутствии буферной смеси?

5.10. Практические работы по комплексонометрии

Работа № 19. Определение общей жесткости воды

Цель работы. Определить общую жесткость природной или водопроводной воды титрованием рабочим раствором трилона Б.

Жесткость воды зависит от присутствия в ней растворимых солей магния, кальция (чаще всего гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов и др.).

Различают: 1) временную (устраняемую) карбонатную жесткость, обусловленную наличием в растворе гидрокарбонатов: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$;

2) постоянную жесткость, обусловленную присутствием в растворе сульфатов, хлоридов кальция и магния;

3) общую жесткость, которая равна сумме временной и постоянной.

Жесткость воды измеряется в мэкв/л.

Для характеристики природных вод по их степени жесткости принята следующая классификация:

1. Очень мягкая, если жесткость $< 1,5$ мэкв/л;
2. Мягкая, если жесткость равна $1,5 - 3,0$ мэкв/л;
3. Умеренно-жесткая, если жесткость равна $3,0 - 6,0$ мэкв/л;
4. Жесткая, если жесткость равна $6,0 - 9,0$ мэкв/л;
5. Очень жесткая вода, если жесткость более $9,0$ мэкв/л.

Выполнение работы. В коническую колбу емкостью 200-250 мл пипеткой отбирают 100,0 мл исследуемой воды. Добавляют мерным

цилиндром 5 мл аммиачной буферной смеси, вносят сухую смесь эриохрома черного с NaCl (раствор должен иметь винно-красный цвет) и титруют рабочим раствором трилона Б до появления синей окраски от одной капли титранта. Титрование повторяют до 3-х воспроизводимых результатов.

$C_{\text{H}}(\text{ЭДТА}) = 0,05$ моль экв/л $V_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O}) = 100,0$ мл $V_1(\text{ЭДТА}) =$ $V_2(\text{ЭДТА}) =$ $V_3(\text{ЭДТА}) =$	$\bar{V}(\text{ЭДТА}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $Ж_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\bar{V} \cdot C_{\text{H}})_{\text{ЭДТА}} \cdot 1000}{V_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})} \text{ (мэкв/л)}$
--	--

Работа № 20. Определение меди

Цель работы. Определить содержание меди (II) в растворе сульфата меди титрованием рабочим раствором трилона Б.

Ионы меди образуют с ЭДТА комплексы голубого цвета с константой устойчивости $6,3 \cdot 10^{18}$ (ионная сила 0,1; 20°C). Условия прямого титрования меди определяются выбранным металлоиндикатором. В присутствии мурексида, образующего комплекс с медью зеленовато-желтого цвета, титрование можно проводить на холоду при pH 6 (условная константа устойчивости комплексона меди при pH 6 равна $1,4 \cdot 10^{14}$).

Выполнение работы. Анализируемый раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 100,0 мл (содержит 100-200 мг меди). После перемешивания отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл, с помощью мерного цилиндра прибавляют 20 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора с pH 6, на кончике шпателя 20-30 мг индикаторной смеси (смесь мурексида с хлоридом натрия в соотношении 1:100), растворяют ее и титруют раствором 0,05 М трилона Б до изменения окраски в чисто-фиолетовую. Измеряют объем трилона Б и вводят 1-2 мл ацетатного буферного раствора (или 1 каплю раствора аммиака). Если цвет раствора остается фиолетовым, титрование прекращают, если от добавления буферного раствора окраска изменилась в желтую или желто-зеленую, продолжают титрование раствором трилона Б до устойчивой фиолетовой окраски.

$C(\text{ЭДТА}) = 0,05$ моль/л $V_{\text{к}} = 100,0$ мл $V_{\text{а}}(\text{Cu}^{2+}) = 10,0$ мл $V_1(\text{ЭДТА}) =$ $V_2(\text{ЭДТА}) =$ $V_3(\text{ЭДТА}) =$ $M_{\text{э}}(\text{Cu}^{2+}) = 64,55$ г/моль экв	$\bar{V}(\text{ЭДТА}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{(V \cdot C)_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{э}}(\text{Cu}^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \text{ (г)}$
--	---

Работа № 21. Определение цинка

Цель работы. Определить содержание цинка (II) в растворе сульфата цинка титрованием рабочим раствором трилона Б.

Ионы цинка образуют с ЭДТА бесцветный комплекс с константой устойчивости $3,27 \cdot 10^{16}$ (ионная сила 0,1; 20°C). Условия прямого титрования цинка определяются выбранным металлоиндикатором. В присутствии эриохромового черного Т титрование можно проводить на холоду при pH 6 (условная константа устойчивости комплексоновата цинка при pH 6 равна $7,0 \cdot 10^{11}$).

Выполнение работы. Анализируемый раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 100,0 мл (содержит 100-160 мг цинка). После перемешивания отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 5 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,8–5,0, на кончике шпателя 20-30 мг индикаторной смеси (смесь эриохромового черного Т с хлоридом натрия в соотношении 1:100), растворяют ее и титруют раствором 0,05 М трилона Б до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

$C(\text{ЭДТА}) = 0,05$ моль/л $V_{\text{к}} = 100,0$ мл $V_{\text{а}}(\text{Zn}^{2+}) = 10,0$ мл $V_1(\text{ЭДТА}) =$ $V_2(\text{ЭДТА}) =$ $V_3(\text{ЭДТА}) =$ $M_{\text{э}}(\text{Zn}^{2+}) = 65,38$ г/моль экв	$\bar{V}(\text{ЭДТА}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $m(\text{Zn}^{2+}) = \frac{(V \cdot C)_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{э}}(\text{Zn}^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \text{ (г)}$
--	---

Работа № 22. Определение кальция и магния при совместном присутствии

Цель работы. Определить отдельно содержание кальция и магния в растворе при их совместном присутствии титрованием рабочим раствором трилона Б.

Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния различаются на 2 порядка (логарифмы констант равны 10,7 и 8,7 для кальция и магния, соответственно, при 20°C и ионной силе 0,1). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексонатов. При pH ~ 10 в качестве металлоиндикаторов используют эриохромовый черный Т. При этих условиях определяют сумму кальция и магния. В другой аликвотной части создают pH > 12, вводя NaOH, при этом магний осаждается в виде гидроксида, его не отфильтровывают, и в растворе определяют комплексометрически кальций в присутствии мурексида. Магний определяют по разности. Метод пригоден для определения общей жесткости воды.

1,0 мл 0,0100М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 0,408 мг Ca, 0,561 мг CaO, 0,243 мг Mg, 0,403 мг MgO.

Выполнение работы.

1. **Определение суммы кальция и магния.** Анализируемый раствор, содержащий ионы кальция и магния, разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. После перемешивания отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют цилиндром 15 мл дистиллированной воды, 2-3 мл аммиачного буферного раствора с pH 10, на кончике шпателя 20-30 мг индикаторной смеси (смесь эриохромового черного Т с хлоридом натрия в соотношении 1:100), растворяют ее и титруют раствором 0,05 М трилона Б до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

2. **Определение кальция.** Отбирают пипеткой 10,0 мл анализируемого раствора в коническую колбу, прибавляют 2-3 мл 2 М раствора KOH или NaOH, вводят 20-30 мг индикаторной смеси мурексида с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из розовой в фиолетовую от одной капли раствора ЭДТА.

3. **Определение магния.** Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, пошедшей на титрование при pH 10 и при pH 12.

$C(\text{ЭДТА}) = 0,05 \text{ моль/л}$ $V_{\text{к}} = 100,0 \text{ мл}$ $1. V_{\text{а}}(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 10,0 \text{ мл}$ $V_{1, \text{эриохр.}}(\text{ЭДТА}) =$ $V_{2, \text{эриохр.}}(\text{ЭДТА}) =$ $V_{3, \text{эриохр.}}(\text{ЭДТА}) =$ $2. V_{\text{а}}(\text{Ca}^{2+}) = 10,0 \text{ мл}$ $V_{1, \text{мурекс.}}(\text{ЭДТА}) =$ $V_{2, \text{мурекс.}}(\text{ЭДТА}) =$ $V_{3, \text{мурекс.}}(\text{ЭДТА}) =$ $M_{\text{э}}(\text{Ca}^{2+}) = 40,08 \text{ г/моль экв}$ $M_{\text{э}}(\text{Mg}^{2+}) = 24,31 \text{ г/моль экв}$	$\overline{V_1(\text{ЭДТА})} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $\overline{V_2(\text{ЭДТА})} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$ $\overline{V_3(\text{ЭДТА})} = \overline{V_1(\text{ЭДТА})} - \overline{V_2(\text{ЭДТА})} \text{ (мл)}$ $m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{(V_2 \cdot C)_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{э}}(\text{Ca}^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \text{ (г)}$ $m(\text{Mg}^{2+}) = \frac{(V_3 \cdot C)_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{э}}(\text{Mg}^{2+})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \text{ (г)}$
--	--

Литература

1. Основы аналитической химии. Т. 1, 2./Под ред. Ю.А. Золотова.– М.: Высшая школа, 2004.– 359 с., 504 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. - М.: Дрофа, ч.1, 2. 2002.– 368 с., 384 с.
3. Пилипенко А.Г., Пятницкий И.А. Аналитическая химия. – М.: Химия, ч.1, 2. 1990. – 480 с., 486 с.
4. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. т.1, 2.–М.: Высшая школа, 2001, 615 с., 559 с.
5. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1994.– 495 с.
7. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. - 504с.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии.– М.: Химия, 2008.–448 с.
 - дополнительная литература:
 - 1. Аналитическая химия.: в 3-х т. / под ред. Л. Н. Москвина. – М.: Академия, 2008. Т. 1- 576 с., Т. 2- 304 с.:
 - 2. Гэри К. Аналитическая химия : в 2 т. : пер. с англ. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т. 1 623 с Т. 2. 504 с.
 - 3. Отто М. Современные методы аналитической химии.– 3-е изд. – М.: Техносфера, 2008. – 543 с.
 - 6.Карпов Ю.А.,Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки – М.: БИНОМ.Лаборатория знаний, 2003.-243с.
 - 6. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Химия, 2001,463 с.
 - 9. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / Под ред. О.М.Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
 - 11. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
 - 12. Вершинин В.И. Основы аналитической химии : уч. пособие / В. И. Вершинин, И. В. Власова, И. А. Никифорова ; ОмГУ. — Омск : Изд-во ОмГУ, 2007.- 592 с.
 - 13. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа : уч. пособие для вузов / И. В. Тикунова [и др.]. — М. : Высшая школа, 2009. — 413 с.

Приложения

Таблица I

Относительные массы некоторых атомов и молекул

Формула	Масса	Формула	Масса	Формула	Масса
Ag	107,87	Fe	55,897	Mg	204,305
AgBr	187,78	FeO	71,85	MgCl ₂	24,305
AgCl	143,32	Fe ₂ O ₃	159,69	MgCO ₃	95,22
AgI	234,77	Fe ₃ O ₄	231,54	Mgo	40,31
AgNO ₃	169,88	(NH ₄) ₂ (FeSO ₄) ₂ ·6H ₂ O	392,15	Mg ₂ P ₂ O ₇	222,57
Al	26,981	H	1,00794	N	14,00
Al ₂ O ₃	101,96	HCOOH (муравьиная)	46,026	NH ₃	17,03
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	666,43	HCO ₂ CH ₃ (уксусная)	60,05	NH ₄ Cl	53,49
As	74,9216	HCO ₂ C ₆ H ₅ (бензойная)	122,12	NH ₄ OH	35,05
As ₂ O ₃	197,84	H ₂ C ₄ H ₄ O ₄ (янтарная)	118,089	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	124,0
As ₂ O ₅	229,84	H ₂ C ₂ O ₄ (щавелевая)	90,04	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14
Ba	137,34	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126,07	Na	22,98
BaCl ₂	208,25	HCl	36,46	NaBr	102,9
BaCO ₃	197,35	HNO ₃	63,02	NaCl	58,44
BaSO ₄	233,40	H ₂ S	34,08	NaHCO ₃	84,01
Ca	40,08	H ₂ SO ₃	82,08	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,3
CaCO ₃	100,09	H ₂ SO ₄	98,08	Na ₂ CO ₃	105,9
CaC ₂ O ₄	128,098	H ₃ PO ₄	98,00	Na ₂ C ₂ O ₄	134,0
CaO	56,08	K	39,102	Na ₂ SO ₄	142,0
Ca(OH) ₂	74,10	KBr	119,01	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	248,1
CaSO ₄	136,14	KBrO ₃	167,01	P	30,9738
Ca ₃ (PO ₄) ₂	310,18	KCN	65,116	P ₂ O ₅	141,95
Cr	51,996	KCl	74,56	Pb	207,19
Cr ₂ O ₃	152,00	KClO ₄	138,55	PbCl ₂	278,10
Cu	63,546	KI	166,01	PbCrO ₄	323,19
CuO	79,54	KIO ₃	214,00	PbO ₂	239,19
CuS	95,60	KMnO ₄	158,04	PbSO ₄	303,25
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,68	KOH	56,11	Si	28,086
Mn	54,938	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19	SiO ₂	60,09
MnO ₂	86,94	K ₂ SO ₄	174,27	Sr	87,62
Sn	118,69	Zn	65,37	SrCO ₃	147,63
SnCl ₂	189,61	ZnO	81,37	SrSO ₄	183,68

Таблица II

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Кислоты

Название	Формула	Константа диссоциации, $K_{\text{кисл}}$	$pK = -\lg K$
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
K_1 Борная	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
K_2		$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
K_3		$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
K_1 Мышьяковая	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
K_2		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
K_3		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
K_1 Салициловая	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
K_2		$2,6 \cdot 10^{-14}$	13,59
K_1 Сернистая	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
K_1 Сероводородная	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
K_1 Угольная	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
K_1 Фосфорная	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
K_1 Янтарная	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,21
K_2		$2,3 \cdot 10^{-6}$	5,63

Окончание табл. II

Основания

Название	Формула	$K_{\text{осн}}$	$pK = -\lg K$
Аммиака раствор	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
8- Оксихинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	8,99
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
K_1 Свинца гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
K_2 Серебра гидроксид	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Этаноламин	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Этиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19

Таблица IV

*Произведение растворимости некоторых
малорастворимых веществ*

Формула вещества	K_s°	Формула вещества	K_s°
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	MgC ₂ O ₄	$8,5 \cdot 10^{-5}$
Ba(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CoCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	ZnCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-11}$

Таблица V

Наиболее распространенные кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал значений pH перехода окраски	Показатель титрования pT	Окраска	
			в кислой среде	в щелочной среде
Тимолфталейн	9,4 - 10,6	10	бесцветная	синяя
Фенолфталейн	8,0 - 10,0	9	бесцветная	малиновая
Феноловый красный	6,8 - 8,0	7	желтая	красная
Лакмус	5,0 - 8,0	7	красная	синяя
Метилловый красный	5,4 - 6,2	5	красная	желтая
Метилловый оранжевый	3,0 - 4,4	4	красная	желтая

Таблица VI

Наиболее распространенные редокс-индикаторы

Индикатор	E° , В при $[H^+] = 1 \text{ моль/л}$	Окраска	
		окисленной формы	восстановленной формы
Дифениламин	+ 0,76	сине-фиолетовая	бесцветная
Дифенилбензидин	+ 0,76	фиолетовая	бесцветная
Дифениламинсульфонат натрия	+ 0,84	красно-фиолетовая	бесцветная
N - фенилантраниловая кислота	+ 1,00	фиолетово-красная	бесцветная
Ферроин (о-фенантролин, комплекс с Fe^{2+})	+ 1,33	бледно-голубая	красная

Учебное издание

ДУБОВА Надежда Михайловна
ГИНДУЛЛИНА Татьяна Михайловна

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор *доктор химических наук,
доцент Е.И.Короткова*
Компьютерная верстка *Т.М.Гиндуллина*
Дизайн обложки

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати . .2010. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. , . Уч.-изд.л. , .
Заказ . Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru