

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

Е.И.Петрова

Титриметрический анализ

Лабораторный практикум

Издательство «Самарский университет»
2001

ББК 24,4
П 306

Петрова Е.И. Титриметрический анализ (лабораторный практикум). –
Самара: Издательство «Самарский университет», 2001. – 48с.

В учебном пособии излагается сущность титриметрического анализа, приводятся классификация методов, основные понятия и расчеты. Даются методики определения различных веществ методами кислотно-основного, комплексометрического и окислительно-восстановительного титрования.

Пособие предназначается студентам химического и биологического факультетов университета для использования на практикуме по общему курсу аналитической химии.

ББК 24,4

Рецензент канд. хим. наук, доц. И.В.Лобачева

© Петрова Е.И., 2001
©Издательство «Самарский
университет», 2001

СУЩНОСТЬ МЕТОДА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Титриметрический (объемный) анализ – метод количественного химического анализа, основанный на измерении объема раствора реагента точно известной концентрации, затраченного на реакцию с данным количеством определяемого вещества.

Раствор реагента, имеющий точно известную концентрацию, называется **рабочим, титрованным, стандартным раствором** или **титрантом**. Титрант добавляют к раствору анализируемого вещества до тех пор, пока его количество не станет химически эквивалентным количеству реагирующего с ним определяемого вещества. Этот процесс называется **титрованием**.

Момент титрования, при котором достигается эквивалентное соотношение реагирующих веществ, называется **точкой эквивалентности (ТЭ)**.

Точку эквивалентности можно установить различными способами:

- по изменению окраски раствора определяемого вещества или реагента;
- по изменению окраски индикатора;
- по изменению каких-либо физико-химических свойств раствора.

Экспериментально зафиксированный конец титрования называется **конечной точкой титрования (КТТ)**. В идеальном случае ТЭ и КТТ совпадают, поскольку ТЭ является теоретической КТТ. Однако довольно часто на практике в силу различных причин эти точки несколько различаются. Возникают погрешности титрования.

Реакция, лежащая в основе титрования, должна отвечать следующим требованиям:

- быть строго стехиометричной;
- протекать быстро;
- протекать количественно;
- должна иметься возможность фиксации ТЭ.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ. СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ

Методы титриметрического анализа принято классифицировать по **характеру химической реакции**, лежащей в основе определения веществ. При этом все объемные определения можно разделить на четыре группы:

- методы кислотно-основного титрования (методы нейтрализации);
- методы осаждения;
- методы комплексообразования;
- методы окисления-восстановления.

По **способу выполнения титрования** различают

- метод прямого титрования;
- метод обратного титрования (или титрования по остатку);
- метод замещения (титрование заместителя).

При **прямом титровании** титрант непосредственно добавляют к опреде-

ляемому веществу (или наоборот). Такой способ применим только при выполнении всех требований к реакциям, перечисленным выше.

Если скорость реакции мала или не удастся подобрать индикатор или наблюдаются побочные эффекты (например, потери определяемого вещества вследствие летучести), можно использовать прием обратного титрования. В этом случае к анализируемой пробе прибавляют определенный избыточный объем титранта, и, после завершения его взаимодействия с определяемым веществом, оттитровывают избыток титранта, не вступивший в реакцию, другим раствором известной концентрации. Разность между первоначально прибавленным объемом титранта и оставшимся непрореагировавшим избытком даст объем, израсходованный на взаимодействие с определяемым веществом.

Если реакция нестехиометрична или протекает медленно, можно использовать титрование заместителя. Для этого проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества со вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт оттитровывают подходящим титрантом.

Обычно при титриметрических определениях проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта выполнения титрования: метод пипетирования и метод отдельных навесок.

В методе пипетирования навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, раствор разбавляют до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают отдельные порции раствора, содержащие определенную (аликвотную) часть навески, и титруют их.

В методе отдельных навесок берут несколько близких по величине навесок анализируемого вещества и, растворив каждую из них в произвольном объеме растворителя, целиком титруют получаемые при этом растворы.

Метод пипетирования более быстрый и менее трудоемкий, однако и менее точный, чем метод отдельных навесок.

СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ

В титриметрических определениях необходимо знать точную концентрацию титранта. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава (первичного стандарта) в определенном объеме растворителя.

Для получения вторичного стандарта готовят сначала раствор с концентрацией, близкой к желаемой, а затем устанавливают точную его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту.

Для приготовления многих стандартных растворов можно использовать фиксаналы. Фиксанал представляет собой ампулу, в которой запаяно точно известное количество вещества в сухом виде или в растворе (обычно 0.1 моляр-

ной массы эквивалента). Для приготовления раствора известной концентрации ампулу разбивают, содержимое ее количественно переносят в мерную колбу подходящего объема и разбавляют водой до метки.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Концентрацию растворов в титриметрическом анализе обычно выражают в молях эквивалентов вещества в 1л раствора (молярная концентрация эквивалента, или нормальная концентрация). Поскольку эквивалент вещества зависит от типа реакции, то при использовании нормальной концентрации необходимо указывать фактор эквивалентности. Например, 0.1н. H_2SO_4 означает, что в 1л растворено 98г серной кислоты (при $f_{ЭКВ} = 1$) или 49г (при $f_{ЭКВ} = 1/2$).

Концентрацию растворов можно выражать также через титр (Т). Титр – это количество граммов вещества в 1мл раствора. При проведении однотипных титриметрических определений удобен титр по определяемому веществу – масса определяемого вещества, с которой реагирует 1мл стандартного раствора. Например, $T_{HCl/NaOH} = 0.005$ г/мл означает, что 1мл раствора HCl реагирует с 0.005г NaOH.

РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В основе титриметрического анализа лежит закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Этим законом руководствуются при расчете результатов анализа.

Расчет результатов прямого титрования (или титрования заместителя) при разных способах выражения концентрации раствора реагента

Предположим, что при проведении анализа методом отдельных навесок в произвольном объеме воды было растворено а г исследуемого образца, содержащего определяемый компонент А. Полученный раствор был целиком оттитрован стандартным раствором реагента В. Нормальность титранта была n_B , на титрование анализируемого раствора было израсходовано V_B мл раствора реагента. Требуется вычислить массовую долю (ω_A , %) определяемого компонента в исследуемом образце.

Количество вещества В (n_B), затраченное в процессе титрования на реакцию с определяемым компонентом А, будет равно:

$$n_B = \frac{n_B \cdot V_B}{1000}$$

В точке эквивалентности:

$$n_B = n_A.$$

Следовательно,

$$n_A = \frac{N_B \cdot V_B}{1000}.$$

Масса вещества А (m_A) в анализируемом растворе рассчитывается по соотношению

$$m_A = n_A \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{1000}, \quad (1)$$

где $M_{\text{ЭКВ}}(A)$ — молярная масса эквивалента вещества А.

Массовую долю вещества А (ω_A) в исследуемом образце находят из соотношения:

$$\omega_A (\%) = \frac{m_A \cdot 100}{a} = \frac{N_B \cdot V_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{10 \cdot a}. \quad (2)$$

Если титрование проводится методом пипетирования, то исходят из того, что навеска исследуемого образца a г была растворена в мерной колбе и объем раствора был доведен до V_K мл. На титрование V_A мл анализируемого раствора было израсходовано V_B мл раствора реагента В с нормальностью N_B . Требуется рассчитать нормальность (n_A), титр (T_A) анализируемого раствора и массовую долю вещества А (ω_A , %) в исследуемом образце.

Нормальность анализируемого раствора находят из соотношения, справедливого для точки эквивалентности:

$$n_B = n_A$$

или

$$\frac{N_B \cdot V_B}{1000} = \frac{N_A \cdot V_A}{1000},$$

откуда

$$N_B \cdot V_B = N_A \cdot V_A,$$

$$N_A = \frac{N_B \cdot V_B}{V_A}. \quad (3)$$

Титр этого раствора

$$T_A = \frac{N_A \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{1000}.$$

Следовательно, общее количество вещества А (m_A) в объеме V_K мл будет равно:

$$m_A = T_A \cdot V_K = \frac{N_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V_B \cdot V_K}{1000}.$$

Используя соотношение (3), получают:

$$m_A = \frac{n_B \cdot V_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V_K}{1000 \cdot V_A}, \quad (4)$$

$$\omega_A (\%) = \frac{n_B \cdot V_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V_K}{10 \cdot a \cdot V_A}. \quad (5)$$

Если концентрация стандартного раствора реагента выражена через титр (T_B), то в методе отдельных навесок количество вещества В (m_B), израсходованное на реакцию с определяемым компонентом А, будет равно:

$$m_B = T_B \cdot V_B.$$

Исходя из закона эквивалентов, можно составить пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} M_{\text{ЭКВ}}(B) \text{ взаимодействует с } M_{\text{ЭКВ}}(A) & & \\ m_A (\text{г}) & \text{-----} & m_B (\text{г}). \end{array}$$

Откуда

$$m_A = \frac{m_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(B)}$$

или

$$m_A = \frac{T_B \cdot V_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(B)}. \quad (6)$$

Массовая доля вещества А (ω_A , %) равна:

$$\omega_A (\%) = \frac{T_B \cdot V_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot 100}{M_{\text{ЭКВ}}(B) \cdot a}. \quad (7)$$

При титровании методом пипетирования необходимо учитывать, что титруют лишь аликвотную часть раствора (V_A мл). Поэтому общее количество определяемого компонента в этом случае можно вычислить, установив титр раствора определяемого вещества (T_A) по формуле

$$T_A = \frac{m_A}{V_A},$$

где m_A — масса определяемого компонента (г) в аликвотной части раствора, которая рассчитывается из соотношения

$$m_A = \frac{T_B \cdot V_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(B)}.$$

По титру вычисляют общее количество определяемого вещества А в растворе (m_A):

$$m_A = T_A \cdot V_K = \frac{T_B \cdot V_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V_K}{M_{\text{ЭКВ}}(B) \cdot V_A}. \quad (8)$$

А затем массовую долю вещества А (ω_A , %) в навеске:

$$\omega_A (\%) = \frac{m_A \cdot 100}{a} = \frac{T_B \cdot V_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V_K \cdot 100}{M_{\text{ЭКВ}}(B) \cdot V_A \cdot a} \quad (9)$$

Используем в расчетах титр стандартного раствора реагента В, выраженный по определяемому веществу ($T_{B/A}$). Для этого сначала перейдем от одного способа выражения титра (T_B) к другому ($T_{B/A}$).

Исходя из закона эквивалентов, можно составить пропорцию:

$$\frac{M_{\text{ЭКВ}}(B)}{T_B} \text{ взаимодействует с } \frac{M_{\text{ЭКВ}}(A)}{T_{B/A}}$$

Откуда

$$T_{B/A} = \frac{T_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{M_{\text{ЭКВ}}(B)}$$

или

$$T_{B/A} = \frac{n_B \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{1000}$$

Для расчета содержания определяемого компонента (m_A) необходимо умножить титр $T_{B/A}$ на объем стандартного раствора (V_B), израсходованного на титрование анализируемого раствора:

$$m_A = T_{B/A} \cdot V_B$$

Массовая доля вещества А (ω_A , %) при использовании метода отдельных навесок рассчитывается по формуле:

$$\omega_A (\%) = \frac{T_{B/A} \cdot V_B \cdot 100}{a} \quad (10)$$

В методе пипетирования:

$$\omega_A (\%) = \frac{T_{B/A} \cdot V_B \cdot V_K \cdot 100}{V_A \cdot a} \quad (11)$$

Расчет результатов в методах обратного титрования

Расчет в этом случае сводится к определению:

1) количества вещества реагента В, добавленного с избытком к анализируемому раствору (n_B):

$$n_B = \frac{n_B \cdot V_B}{1000};$$

2) количества вещества B_1 , затраченного на оттитровывание избытка вещества В (n_{B1}):

$$n_{B1} = \frac{n_{B1} \cdot V_{B1}}{1000};$$

3) количества определяемого вещества А в анализируемом растворе (n_A):

$$n_A = n_B - n_{B1}$$

4) массы определяемого вещества (m_A):

$$m_A = n_A \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A). \quad (12)$$

Подставляя значения n_B и n_{B1} в формулу (12), получают:

$$m_A = \frac{(n_B \cdot V_B - n_{B1} \cdot V_{B1}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{1000}$$

При титровании методом отдельных навесок массовую долю вещества А рассчитывают по формуле:

$$\omega_A (\%) = \frac{(n_B \cdot V_B - n_{B1} \cdot V_{B1}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{10 \cdot a} \quad (13)$$

Для метода пипетирования эта формула имеет вид:

$$\omega_A (\%) = \frac{(n_B \cdot V_B - n_{B1} \cdot V_{B1}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V_K}{10 \cdot a \cdot V_A} \quad (14)$$

ТЕХНИКА ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Работа №1. Проверка емкости мерной посуды

Объемы растворов в титриметрическом анализе измеряются с помощью пипетки, бюретки и мерных колб. Вследствие неизбежных погрешностей, допускаемых при калибровании, емкость этих измерительных сосудов (даже при нормальной температуре, 20°C) может несколько отличаться от номинальной. Поэтому предварительно необходимо проверить емкость той мерной посуды, с которой предстоит работать.

Проверку емкости мерной посуды проводят путем взвешивания воды, вмещаемой данными сосудами (или выливаемой из них). При этом следует вводить поправки на изменения: плотности воды при различной температуре, при взвешивании в воздухе и пустоте; емкости сосуда при разной температуре.

Все эти поправки вычислены и сведены в табл. 1.

Реагенты и оборудование

Дистиллированная вода

Термометр лабораторный (0–100°C)

Весы технические

Весы аналитические

Разновесы

Мерные колбы емкостью 50, 100, 250 мл

Пипетки емкостью 5, 10, 20, 25 мл
 Бюретка
 Бюксы с крышкой емкостью 10, 20, 50 мл

Таблица 1

Данные для калибрования мерной посуды

Температура, °С	Сумма поправок	Масса 1000 мл воды с учетом поправок, г *
15	2.07	997.93
16	2.20	997.80
17	2.35	997.65
18	2.49	997.51
19	2.66	997.34
20	2.82	997.18
21	3.00	997.00
21	3.20	996.80
23	3.39	996.61
24	3.61	996.39
25	3.82	996.18

* Масса воды, вмещаемой каким-либо стеклянным сосудом, емкость которого при 20°С равна точно 1л

Методика определения и расчет

1.1. Проверка емкости мерной посуды

Емкость мерной колбы проверяют путем взвешивания на технических весах воды, вмещаемой колбой. Для этого сначала взвешивают (или тарируют дробью) пустую, предварительно тщательно очищенную и высушенную горячим воздухом колбу, поместив ее на левую чашку технических весов. Затем заполняют колбу до метки дистиллированной водой, имеющей температуру окружающего воздуха, и после этого снова взвешивают. Разность между массой колбы (m_2), заполненной водой, и массой пустой колбы (m_1) дает массу воды (m_B), вмещаемой колбой при данной температуре:

$$m_B = m_2 - m_1.$$

Разделив полученную величину (m_B) на массу 1 мл воды при той же температуре (ρ) (см. табл. 1), получим действительную емкость колбы (V_K):

$$V_K = \frac{m_B}{\rho}.$$

Определение повторяют несколько раз, объем находят как среднее из нескольких значений.

1.2. Проверка емкости пипетки

Дистиллированную воду, имеющую температуру окружающего воздуха,

набирают пипеткой до метки и затем выливают ее в предварительно высушенный и взвешенный бюкс с крышкой. Бюкс в воде взвешивают на аналитических весах с точностью до 0.001 г.

Опыт повторяют не менее трех раз (расхождения в результатах взвешивания не должны превышать ± 0.005 г) и из полученных величин берут среднее.

Емкость пипетки вычисляют так же, как емкость мерной колбы.

1.3. Проверка емкости бюретки

Объемы, соответствующие одинаковым делениям по всей длине бюретки, не могут быть равными вследствие того, что трубка бюретки не бывает строго цилиндрической, т.е. равным делениям бюретки в различных ее частях соответствуют неравные объемы вмещаемого бюреткой раствора.

Для нахождения точного объема жидкости, вмещаемой между определенными делениями бюретки, бюретку наполняют дистиллированной водой и устанавливают мениск на нулевой отметке. Затем под бюретку подставляют бюкс, предварительно взвешенный с крышкой на аналитических весах с точностью до 0.001 г. Выливают в него воду из бюретки последовательно в интервалах 0–5 мл, 0–10 мл, 0–15 мл и т.д. Взвешивают бюкс с водой. Каждый опыт повторяют не менее трех раз, массу воды находят как среднее из нескольких значений.

Исходя из найденных масс воды и ее температуры, находят объемы (так же, как для мерной колбы и пипетки), составляют таблицу поправок (табл. 2).

Таблица 2

Данные для расчета поправок емкости бюретки

Номинальная емкость бюретки (V), мл	5	10	15	...
Масса воды (m_B), г				
Температура опыта, °C				
Истинная емкость бюретки ($V_{\text{ист}} = m_B/\rho$), мл				
Поправка ($\Delta V = V_{\text{ист}} - V$), мл				

На основании данных табл. 2 строят кривую поправок (рис. 1). По оси ординат откладывают значения поправок (ΔV), по оси абсцисс – объемы, обозначенные на бюретке (V). По кривой находят поправки для любого объема бюретки.

Найдя нужную поправку, прибавляют (или вычитают, в зависимости от знака) ее значение к указанной на бюретке емкости и получают истинный объем раствора, который вмещает бюретка или ее часть.

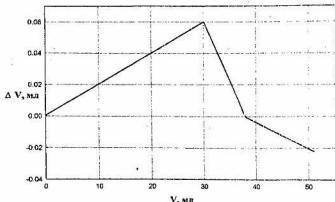


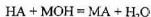
Рис. 1. Кривая поправок емкости бюретки

1.4. Определение объема капли растворителя

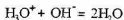
Для того, чтобы можно было вносить поправки при вычислении результатов титрования, необходимо знать средний объем капли растворителя. При использовании водных растворов определяют объем капли воды. Для этого наливают растворитель в бюретку. Устанавливают уровень жидкости на нулевой отметке. Подставляют под бюретку колбу или стакан и очень медленно, ведя счет каплям, сливают жидкость из бюретки. Отсчитав 100 капель, закрывают кран бюретки и измеряют объем вытекшего растворителя. Отмеренный объем жидкости делят на 100 и вычисляют объем одной капли применяемого растворителя.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основе методов кислотно-основного титрования лежит реакция взаимодействия между кислотой НА и основанием МОН:



или



В качестве титрантов применяют растворы сильных кислот (НСl или H_2SO_4) и сильных оснований (NaOH или KOH). Определяемыми веществами могут быть кислоты, основания, соли и другие соединения, реагирующие с кислотами и основаниями.

Для обнаружения точки эквивалентности чаще всего используют кислотно-основные индикаторы — вещества, которые изменяют свою окраску при достижении определенного значения pH раствора. Применяют для этой цели и физико-химические (чаще всего потенциометрический) методы анализа.

Методы кислотно-основного титрования подразделяют на алкалметрию (титрование щелочами) и ацидиметрию (титрование кислотами).

АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

• Работа №2. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия

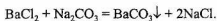
Гидроксид натрия не является первичным стандартом: он гигроскопичен и легко реагирует с углекислым газом воздуха, вследствие чего всегда содержит меняющиеся количества влаги и карбонатов. Поэтому сначала готовят приблизительно 0.1н. раствор (по навеске твердого NaOH или используя насыщенный раствор щелочи), а затем устанавливают точную концентрацию по какому-либо стандартному веществу.

В качестве первичных стандартов можно использовать шавелевую $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), бензойную $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (х.ч.), янтарную $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$



(х.ч.) кислоты, бифталат калия и другие вещества.

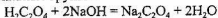
Чтобы получить раствор NaOH, свободный от карбонатов, их осаждают хлоридом бария:



Разбавлять раствор NaOH следует дистиллированной водой, не содержащей растворенного CO_2 (для этого воду кипятят в течение 0.5–1 часа). При хранении рабочие растворы щелочи необходимо защищать от контакта с воздухом.

При использовании для стандартизации раствора щелочи шавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ее 0.1н. раствор готовят из фиксанала или точной навески (в этом случае используют свежеперекристаллизованную шавелевую кислоту).

Константы диссоциации шавелевой кислоты по двум ступеням относительно мало отличаются друг от друга ($K_{a1} = 5.6 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 5.4 \cdot 10^{-5}$), поэтому при титровании водных растворов кислоты раствором NaOH сразу нейтрализуются обе ее карбоксильные группы:



Раствор в точке эквивалентности имеет щелочную реакцию. Наиболее удобным индикатором в этом случае является фенолфталеин (интервал перехода окраски 8–10).

Реагенты и оборудование

Дистиллированная вода, не содержащая CO_2
NaOH (твердый препарат или насыщенный раствор)
 BaCl_2 , 0.5н. раствор
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1н. раствор
Индикатор – фенолфталеин
Весы технические
Бюретка
Мерная колба емкостью 500 или 1000 мл
Пипетки емкостью 10, 20 мл
Колбы для титрования
Колба коническая емкостью 500 мл

Методика определения и расчет

Для приготовления приблизительно 0.1н. раствора NaOH отвешивают на технических весах приблизительно 3 г твердого NaOH и растворяют в конической колбе емкостью 500 мл, приливая 300 мл дистиллированной воды. Полученный раствор нагревают и добавляют к нему 20 мл 0.5н. раствора BaCl_2 . Когда BaCO_3 осядет, прозрачную жидкость декантируют в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят до метки прокипяченной (свободной от CO_2) водой, закрывают пробкой и перемешивают.

Полученным раствором заполняют бюретку, предварительно хорошо очищенную, вымытую и несколько раз сполоснутую щелочью.

Отбирают пипеткой в коническую колбу 10–20 мл 0.1н. раствора шавелевой кислоты, прибавляют 2–3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором NaOH. Появляющаяся при титровании розовая окраска сначала быстро исчезает при перемешивании раствора. Когда же вся $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ будет оттитрована, получится более устойчивая розовая окраска, которая все же постепенно исчезает, вследствие поглощения раствором углекислого газа из воздуха.

Заканчивают титрование в тот момент, когда окраска перемешанного после прибавления последней капли NaOH раствора сохраняется в течение 30 с.

Титрование повторяют несколько раз до получения трех близко сходящихся результатов (объемы могут различаться в сотых долях миллилитра), берут среднее арифметическое и проводят расчет:

$$\begin{aligned}n_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} &= n_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}, \\n_{\text{щ}} &= \frac{n_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{щ}}}, \\T_{\text{щ}} &= \frac{n_{\text{щ}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{NaOH})}{1000},\end{aligned}$$

где $n_{\text{щ}}$, $n_{\text{к}}$ – нормальные концентрации растворов щелочи и кислоты, моль/л;

$V_{\text{щ}}$, $V_{\text{к}}$ – объемы этих растворов, мл;
 $T_{\text{щ}}$ – титр раствора щелочи, г/мл;
 $M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH})$ – молярная масса эквивалента NaOH, г/моль.

• **Работа №3.** **Определение сильных кислот в растворе (контрольная задача)**

Определение сильных кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) в разбавленных водных растворах проводят путем титрования их стандартным раствором NaOH. В качестве индикатора используют раствор метилового оранжевого или фенолфталеина.

Реагенты и оборудование

NaOH, 0.1н. раствор

Индикаторы – метиловый оранжевый или фенолфталеин

Бюретка

Мерная колба емкостью 50 или 100 мл

Пипетка емкостью 10 или 20 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Анализируемый раствор кислоты разбавляют в мерной колбе до метки.

Отбирают пипеткой в коническую колбу 10–20 мл раствора, добавляют 2–3 мл раствора индикатора. Титруют стандартным раствором NaOH до перехода окраски из слаборозовой в светложелтую (при титровании с метиловым оранжевым) или до появления не исчезающей розовой окраски (при титровании фенолфталеином). Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов и вычисляют общее количество кислоты m (в граммах) в объеме мерной колбы:

$$m = \frac{n_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{HX}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}} \cdot 1000},$$

где $n_{\text{щ}}$ – нормальность раствора NaOH, моль/л;

$V_{\text{щ}}$ – объем щелочи, израсходованный на титрование пробы, мл;

$V_{\text{пип}}$ – объем пипетки или объем раствора кислоты, взятый для титрования, мл;

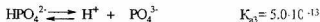
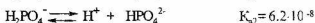
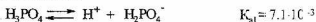
$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, мл;

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{HX})$ – молярная масса эквивалента кислоты, г/моль.

• Работа №4. Определение ортофосфорной кислоты в растворе (контрольная задача)

Определение ортофосфорной кислоты является одним из примеров титрования слабых многоосновных кислот стандартным раствором щелочи.

Ортофосфорная кислота – кислота трехосновная, в водном растворе она диссоциирует ступенчато:



Соответственно ступенчатой диссоциации, нейтрализации кислоты также протекает по ступеням. Отношение $K_{a1} / K_{a2} > 10^4$ и $K_{a2} / K_{a3} > 10^4$, т.е. теоретически возможно ее дифференцированное титрование по всем трем ступеням. Но поскольку абсолютное значение K_{a3} очень мало, третьего скачка на кривой титрования не наблюдается и прямым методом можно оттитровать H_3PO_4 лишь по двум первым ступеням. Первая точка эквивалентности ($\text{pH}_1 = 4.67$) фиксируется по индикатору метиловому оранжевому, вторая ($\text{pH}_2 = 9.79$) – по фенолфталеину.

Реагенты и оборудование

То же, что и в предыдущей работе.

Методика определения и расчет

Анализируемый раствор в мерной колбе доводит до метки дистиллированной водой, содержимое колбы тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл раствора в колбу для титрования, прибавляют одновременно 2 капли метилоранжа и 6 капель фенолфталеина, при этом раствор окрашивается в розовый цвет. Титруют щелочью до появления желтой окраски. Стмечают по бюретке объем пошедшего на титрование раствора щелочи ($V_{\text{щ}}$). Не добавляя щелочи в бюретку, продолжают титрование до появления оранжевой окраски. Оранжевая окраска раствора получается при смешении желтой окраски (цвет щелочной формы метилоранжа) с розовой (цвет щелочной формы фенолфталеина), которая появляется при достижении pH , приблизительно соответствующего значению pH во второй точке эквивалентности.

Замечают по бюретке объем щелочи, пошедший на титрование фосфорной кислоты в присутствии фенолфталеина (от нулевого деления) – $V_{\text{щ}}$.

При тщательной работе $V_{2\text{щ}}$ получается в два раза больше $V_{1\text{щ}}$. Величина же молярной массы эквивалента фосфорной кислоты при титровании ее щелочью в присутствии метилового оранжевого в два раза больше, чем при титро-

вании по фенолфталеину, т.к. в первом случае ортофосфорная кислота титруется как одноосновная и молярная масса эквивалента равна молярной массе H_3PO_4 (98.00); во втором случае кислота титруется как двухосновная, следовательно, молярная масса эквивалента ее равна половине молярной массы (49.00).

Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов и для расчетов берут среднее арифметическое значение. Расчет количества вещества m (в граммах) проводят по формулам:

$$m = \frac{n_{щ} \cdot V_{1щ} \cdot M_{ЭКВ1}(H_3PO_4) \cdot V_K}{V_{ПИП} \cdot 1000}$$

(в присутствии метилового оранжевого);

$$m = \frac{n_{щ} \cdot V_{2щ} \cdot M_{ЭКВ2}(H_3PO_4) \cdot V_K}{V_{ПИП} \cdot 1000}$$

(в присутствии фенолфталеина),

где $n_{щ}$ – нормальность раствора щелочи, моль/л;

$V_{1щ}$ – объем щелочи, затраченный на титрование пробы в присутствии метилового оранжевого, мл;

$V_{2щ}$ – объем щелочи, затраченный на титрование пробы в присутствии фенолфталеина, мл;

$M_{ЭКВ1}(H_3PO_4)$ и $M_{ЭКВ2}(H_3PO_4)$ – молярные массы эквивалента H_3PO_4 при титровании в присутствии метилового оранжевого и фенолфталеина соответственно, г/моль;

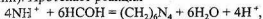
$V_{ПИП}$ – объем пипетки, мл;

V_K – объем мерной колбы, мл.

Работа №5. Определение аммиака в солях аммония формальдегидным методом (контрольная задача)

С помощью метода кислотно-основного титрования можно определить содержание аммиака в солях аммония. Прямое титрование невозможно из-за отсутствия скачка на кривой титрования, поэтому для таких определений применяют косвенные методы, например, метод замещения.

В этом случае к раствору соли аммония прибавляют раствор формальдегида $HCOH$ (формалин). Протекает реакция



в результате которой образуются уротропин (или гексаметиленetetрамин) $(CH_2)_6N_4$ и кислота.

Поскольку количество получающейся кислоты эквивалентно взятому количеству соли аммония, то, оттитровав ее раствором $NaOH$, можно рассчитать содержание соли, а следовательно, и NH_3 в анализируемом образце.

Обычно формальдегид содержит кислые примеси, например, муравьиную кислоту.

кислоту, поэтому прежде, чем проводить определение, раствор формальдегида необходимо нейтрализовать щелочью. В противном случае на титрование пробы будет израсходован завышенный объем щелочи и результат определения будет неверным.

Реагенты и оборудование

NaOH, 0.1н. раствор
Формальдегид, 20%-ный раствор
Индикатор – фенолфталеин
Бюретки
Мерная колба емкостью 100 мл
Пипетка емкостью 20 мл
Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Раствор соли аммония разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой.

В колбу для титрования из бюретки отбирают 10 мл 20%-ного раствора формальдегида и прибавляют 2 капли фенолфталеина. Точно нейтрализуют формальдегид стандартным раствором NaOH (из бюретки) до слабозимой окраски. После этого устанавливают уровень раствора щелочи в бюретке на нуле.

К нейтрализованному раствору формальдегида прибавляют пипеткой 20 мл раствора соли аммония и дают постоять 1–2 минуты для более полного протекания реакции. Выделившуюся кислоту титруют 0.1н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до порозовения раствора от прибавления последней капли NaOH. Окраска должна сохраняться в течение 30 с.

Массу аммиака (в граммах) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{К}}}{V_{\text{Пип}} \cdot 1000}$$

где n_{NaOH} – нормальность раствора NaOH, моль/л;

V_{NaOH} – объем раствора NaOH, затраченный на титрование, мл;

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{NH}_3)$ – молярная масса эквивалента аммиака, г/моль;

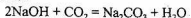
$V_{\text{К}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{Пип}}$ – объем пипетки, мл.

АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Работа №6. Определение NaOH и Na₂CO₃ при совместном присутствии (контрольная задача)

Как известно, твердые щелочи поглощают из воздуха CO₂, превращаясь в соответствующие карбонаты

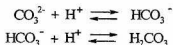


Вследствие этого раствор гидроксида натрия всегда содержит примесь Na₂CO₃. В некоторых случаях необходимо знать содержание NaOH и Na₂CO₃ при их совместном присутствии в растворе.

Определение содержания NaOH и Na₂CO₃ в их смеси может быть выполнено двумя методами, основанными на различных принципах.

6.1. Метод фиксирования двух точек эквивалентности

При титровании раствора Na₂CO₃ раствором HCl протекают следующие реакции:



Первую точку эквивалентности (pH₁ = 8.34) можно зафиксировать, используя индикатор фенолфталеин. Значение pH во второй точке эквивалентности (pH₂ ≈ 4) совпадает с показателем титрования метилового оранжевого.

Следовательно, в присутствии фенолфталеина оттитровывается лишь половина Na₂CO₃, в присутствии метилового оранжевого – весь Na₂CO₃. С фенолфталеином будет оттитрована вся щелочь и половина Na₂CO₃, с метиловым оранжевым – вся щелочь и весь карбонат натрия. Результаты титрования исследуемого раствора с этими двумя индикаторами позволяют вычислить содержание NaOH и Na₂CO₃.

Реагенты и оборудование

HCl, 0.1н. раствор

То же, что и в предыдущей работе

Методика определения и расчет

Анализируемую смесь NaOH и Na₂CO₃ помещают в мерную колбу, разбавляют до метки дистиллированной водой, не содержащей CO₂, и тщательно перемешивают. Отмеривают пипеткой 20 мл полученного раствора и, прибавив к нему 2 капли раствора фенолфталеина, титруют стандартным 0.1н. раствором HCl до исчезновения пурпурной окраски раствора от одной капли титранта.

Объем кислоты, затраченный на это титрование, записывают.

Затем прибавляют к анализируемому раствору 4 капли метилового оранжевого (при этом раствор окрасится в желтый цвет) и продолжают титрование до появления исчезающей розовой окраски. Снова делают отсчет по бюретке.

Точное титрование повторяют 3 раза и из полученных результатов находят среднее.

Для проведения расчета введем обозначения:

n_{HCl} – нормальность стандартного раствора кислоты, моль/л;

V_{HCl} – объем раствора кислоты, затраченный на титрование с фенолфталеином, мл;

$V_{2\text{HCl}}$ – общий объем раствора кислоты, затраченный на титрование, мл;

V_{K} – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{ПИП}}$ – объем пипетки, мл;

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH})$ и $M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярные массы эквивалента NaOH и Na_2CO_3 соответственно, г/моль.

Следовательно, $(V_{2\text{HCl}} - V_{\text{HCl}})$ – объем раствора кислоты, затраченный на титрование половины Na_2CO_3 ; $2(V_{2\text{HCl}} - V_{\text{HCl}})$ – объем раствора кислоты, затраченный на титрование всего Na_2CO_3 ; $[V_{2\text{HCl}} - 2(V_{2\text{HCl}} - V_{\text{HCl}})]$ – объем раствора кислоты, затраченный на титрование NaOH.

Нормальность анализируемого раствора относительно Na_2CO_3 ($n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) и NaOH (n_{NaOH}) рассчитывается из соотношений:

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot 2(V_{2\text{HCl}} - V_{\text{HCl}})}{V_{\text{ПИП}}},$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot [V_{2\text{HCl}} - 2(V_{2\text{HCl}} - V_{\text{HCl}})]}{V_{\text{ПИП}}}.$$

Тогда количество Na_2CO_3 ($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$) и NaOH (m_{NaOH}) в объеме мерной колбы (в граммах) составит соответственно:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{K}}}{1000},$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{K}}}{1000}.$$

6.2. Метод с применением осаждения CO_3^{2-} -ионов

Одну порцию исследуемого раствора титруют стандартным раствором HCl с метиловым оранжевым, а в другой предварительно осаждают CO_3^{2-} -ионы, прибавляя раствор BaCl_2 . Затем, не отфильтровывая осадок BaCO_3 , титруют эту порцию раствора с фенолфталеином. Первое титрование дает объем титранта (V_{HCl}), затраченный на нейтрализацию суммы NaOH и Na_2CO_3 , второе титрование – объем стандартного раствора ($V_{2\text{HCl}}$), израсходованный на титрование только NaOH. Разность $(V_{2\text{HCl}} - V_{\text{HCl}})$ дает объем раствора кислоты, затраченный на нейтрализацию Na_2CO_3 . Этот метод более точен, чем предыдущий.

Реагенты и оборудование

BaCl₂, 1н. раствор

То же, что и в предыдущей работе

Методика определения и расчет

Раствор, содержащий смесь NaOH и Na₂CO₃, разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой, не содержащей CO₂, и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают аликвотную часть полученного раствора (10–20 мл), прибавляют к ней 1–2 капли метилового оранжевого и оттитровывают стандартным раствором HCl. Точное титрование повторяют 3 раза и из полученных результатов находят среднее. Затем, отмерив пипеткой 10–20 мл раствора, прибавляют к нему 8–10 мл 1н. раствора BaCl₂ и 8–10 капель фенолфталеина. Не отфильтровывая осадка (BaCO₃), оттитровывают раствор стандартным раствором HCl, осторожно перемешивая его, до полного исчезновения пурпурной окраски. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов и для расчетов берут средний.

Содержание Na₂CO₃ (m_{Na₂CO₃}) и NaOH (m_{NaOH}) в объеме мерной колбы (в граммах) рассчитывают по формулам:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{n_{\text{HCl}} (V_{2\text{HCl}} - V_{1\text{HCl}}) \cdot M_{\text{ЭКВ}} (\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{Пип}}},$$
$$m_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot V_{2\text{HCl}} \cdot M_{\text{ЭКВ}} (\text{NaOH}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{Пип}}}.$$

Работа №7. Определение жесткости воды (контрольная задача)

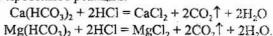
Жесткость воды определяется количеством растворенных в ней солей кальция и магния. Суммарное содержание этих солей в воде называется ее общей жесткостью. Различают также карбонатную и некарбонатную жесткость. Карбонатная жесткость обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. Ее можно полностью устранить длительным кипячением воды, т.к. при этом гидрокарбонаты разлагаются с образованием осадка средних солей и выделением CO₂.

Поэтому карбонатную жесткость называют также временной жесткостью. Жесткость, остающаяся после кипячения, называется некарбонатной (постоянной) жесткостью. Она обусловлена присутствием в воде сульфатов или хлоридов кальция или магния.

Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$) и выражают в ммоль/л.

Карбонатную жесткость можно определить, оттитровав определенный

объем воды стандартным раствором кислоты в присутствии метилового оранжевого. При этом протекают реакции:



Способ определения основан на предположении, что вода не содержит гидрокарбонатов других металлов, например, гидрокарбоната натрия.

Реагенты и оборудование

HCl, 0.1н. раствор
Индикатор – метиловый оранжевый
Бюретка
Пипетки емкостью 50 и 100 мл
Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Пипеткой отбирают в колбу для титрования 50–100 мл исследуемой воды, прибавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют 0.1н. раствором HCl до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов и для расчета берут среднее. Карбонатная жесткость (в ммоль/л) рассчитывается по формуле:

$$\text{ЖВ} = \frac{n_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где n_{HCl} – нормальность раствора HCl, моль/л;
 V_{HCl} – объем раствора кислоты, пошедший на титрование, мл;
 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем воды, взятый для титрования, мл.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексометрия основана на реакциях образования комплексов. Из множества реакций с участием неорганических (монодентатных) лигандов в титриметрии применяют реакции образования галогенидов ртути (II), фторидов алюминия, циркония, тория и цианидов некоторых тяжелых металлов (Ni, Co, Zn). На образовании этих комплексов основаны методы меркуриметрии, фторидометрии и цианидометрии.

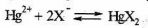
Реакции комплексообразования с участием органических (полидентатных) лигандов используются в методе, получившем название комплексонометрии (хелатометрии).

Точка эквивалентности фиксируется с помощью индикаторов, химически взаимодействующих с избытком титранта (например, в меркуриметрии) или с помощью металлохромных индикаторов (в хелатометрии).

Титрование проводят прямым методом и косвенными, используя обратное или вытеснительное титрование.

МЕРКУРИМЕТРИЯ

Основной реакцией в меркуриметрии является реакция



где X^{-} – Cl^{-} , Br^{-} , SCN^{-} и некоторые другие ионы.

В результате образуются малодиссоциированные соединения ртути (II).

Наиболее часто применяемым титрантом в методе меркуриметрии является раствор нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, точную концентрацию которого устанавливают по титрованному раствору NaCl .

В качестве титранта используют пентацианонитрозоферрат натрия (нитропруссид натрия) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ или дифенилкарбазон.

Нитропруссид натрия образует с ионами $\text{Hg}(\text{II})$ белый мелкокристаллический осадок $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, точку эквивалентности устанавливают по появлению исчезающей белой мути в растворе. Титрование с дифенилкарбазоном проводят до появления сине-фиолетовой окраски раствора.

Определение анионов можно проводить методом прямого титрования в кислой среде.

Одним из наиболее важных практических применений меркуриметрии является определение хлорид-иона в природных и сточных водах, а также анализ органических соединений на содержание хлора, анализ биологических жидкостей, медицинских проб и других объектов на содержание галогенидов, тиоцианатов и цианидов различных металлов.

Прямые меркуриметрические определения хлорид- и бромид-ионов выполняются с погрешностью, не превышающей 0.1%; погрешность других меркуриметрических методов составляет 0.3–0.5%.

Работа №8. Приготовление и стандартизация раствора нитрата ртути (II)

Нитрат ртути (II) гигроскопичен, поэтому нельзя приготовить стандартный раствор по точной навеске этого вещества. Обычно сначала готовят раствор нитрата ртути приблизительно требуемой концентрации, а затем стандартизируют его по 0.1н. раствору NaCl .

Реагенты и оборудование

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, твердый

HNO_3 , бн. раствор

NaCl , 0.1н. раствор

Индикаторы – нитропруссид натрия (10%-ный раствор) или дифенилкарбазон (1–2%-ный спиртовой раствор)

Технические весы

Бюкс

Воронка

Мерная колба емкостью 1 л

Бюретка

Пипетки емкостью 10 и 20 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Отвешивают в бюксе на технических весах 17 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Навеску переносят в мерную колбу емкостью 1 л, приливают 20 мл бн. раствора HNO_3 (для предупреждения гидролиза соли ртути) и немного воды. Когда соль полностью растворится, доводят объем раствора до метки водой и хорошо перемешивают. Получают приблизительно 0.1н. раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Заполняют этим раствором бюретку.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 10–20 мл 0.1н. раствора NaCl , добавляют 6 капель раствора нитропруссид натрия (или 1 мл раствора дифенилкарбазона) и титруют раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до появления исчезающей белой мути от образования нитропруссид ртути (или до появления исчезающей сине-фиолетовой окраски раствора). Титрование проводят до получения трех сходившихся результатов. Для расчета находят среднее. Расчет проводят по формуле:

$$N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}},$$

где $N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ и N_{NaCl} – нормальные концентрации растворов NaCl и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ соответственно, моль/л;

V_{NaCl} – объем раствора NaCl , взятый для титрования, мл;

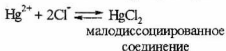
$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, затраченный на титрование, мл.

Работа №9. Определение хлорид-ионов в воде (контрольная задача)

Определение хлорид-ионов меркуриметрическим методом основано на том же принципе, что и стандартизация раствора нитрата ртути (II) по хлориду

натрия. При добавлении раствора нитрата ртути (II) к раствору хлорида ионы Hg^{2+} образуют слабодиссоциирующие комплексы с хлорид-ионами: HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- , HgCl_2 и HgCl^+ . Наиболее устойчивый из них HgCl_2 , и как только хлорид в растворе превращается в это соединение, резко возрастает концентрация свободных ионов Hg^{2+} , которые можно обнаружить с помощью подходящего индикатора.

Суммарную реакцию можно записать в следующем виде:



Точку эквивалентности устанавливают с помощью нитропруссид натрия или дифенилкарбазона.

Реагенты и оборудование

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 0.1н. раствор

HNO_3 , 2н. раствор

Индикаторы – нитропруссид натрия (10%-ный раствор) или дифенилкарбазон (1–2%-ный спиртовой раствор)

Бюретка

Пипетки емкостью 10, 20 и 100 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Отбирают в колбу для титрование 100 мл анализируемой воды, прибавляют 10 мл 2н. раствора HNO_3 и 6 капель раствора нитропруссид натрия (или 1 мл раствора дифенилкарбазона) Титруют полученную смесь 0.1н. раствором нитрата ртути (II) до появления не исчезающей белой мути (или до появления не исчезающей сине-фиолетовой окраски раствора). Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, для расчета берут среднее.

Расчет проводят по формуле:

$$m_{\text{Cl}^-} = \frac{N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}^-)}{1000},$$

где m_{Cl^-} – содержание хлорид-иона в 100 мл воды, г/100 мл;

$N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – нормальность раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, моль/л;

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ – объем раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, затраченный на титрование, мл;

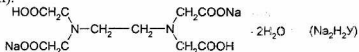
$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cl}^-)$ – молярная масса эквивалента хлорида, г/моль.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ (ХЕЛАТОМЕТРИЯ)

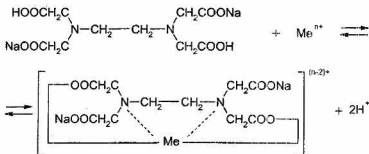
Комплексонометрией (хелатометрией) называют методы титрования с участием полиидентатных органических лигандов (комплексон).

Комплексонами, в частности, являются полиаминополикарбоновые кислоты. Преимуществом этих реагентов является то, что со многими ионами металлов они образуют прочные растворимые комплексы, в которых отношение металла к лиганду равно 1 : 1.

В титриметрическом анализе особенно широко используется один из представителей класса комплексон — двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), известная под торговым названием трилон Б (комплексон III):



Реакция взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекает по уравнению:



или



Металл замещает ионы водорода карбоксильных групп и связывается одновременно координационной связью с атомами азота. Независимо от заряда катиона в реакции комплексообразования принимает участие один анион (H_2Y^{2-}) и происходит выделение двух ионов водорода.

Молярные массы эквивалента титранта и определяемого катиона равны их молярным массам.

Полнота протекания реакции комплексообразования, как можно видеть из уравнения реакции, зависит от pH раствора. Катионы, образующие сравнительно малоустойчивые комплексы (Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.), можно оттитровать лишь в щелочной среде. Катионы, образующие с ЭДТА очень устойчивые комплексы (например, Fe^{3+}), могут быть оттитрованы в довольно кислом растворе.

Для установления точки эквивалентности в комплексонометрии применяются так называемые металлоиндикаторы.Metalлоиндикаторы – органические красители, образующие с ионами металлов окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплексы этих металлов с комплексоном. В точке эквивалентности происходит полное разрушение комплекса металла с индикатором, и раствор приобретает окраску самого индикатора (комплексы металлов с комплексонами в большинстве случаев бесцветны).

Работа №10. Приготовление и стандартизация раствора трилона Б

Стандартный раствор трилона Б готовят по точной навеске вещества растворением соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления 1 л 0.05н. (0.05М) раствора необходимо взять 18.61 г трилона Б.

Если для приготовления раствора был взят недостаточно чистый препарат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то точную концентрацию устанавливают по какому-нибудь стандартному веществу, например, MgSO_4 или ZnSO_4 .

Точку эквивалентности фиксируют с помощью эриохром черного Т.

Реагенты и оборудование

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, твердый

MgSO_4 или ZnSO_4 , 0.05М раствор

Аммиачный буферный раствор (рН = 10)

Индикатор – эриохром черный Т твердый (смесь с NaCl в соотношении 1 : 100)

Технические весы

Мерная колба емкостью 1 л

Бюретка

Пипетки емкостью 10, 20 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Взвешивают 18.61 г препарата $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки. Заполняют полученным раствором бюретку.

Пипеткой отбирают 10–20 мл стандартного 0.05М раствора MgSO_4 (или ZnSO_4) и помещают в колбу для титрования. Прибавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (рН = 10) и на кончике шпателя немного индикатора эриохром черного Т. Раствор окрашивается в винно-красный цвет. Разбавляют раствор дистиллированной водой до объема приблизительно 50 мл и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в четко синюю. В

конце титрования прибавляют раствор трилона Б по одной капле, чтобы красноватый оттенок окраски исчез. Если возникло сомнение, следует ли закончить титрование, делают отсчет и добавляют еще одну каплю раствора. Если при этом окраска изменится, титрование еще не закончено.

Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов и для расчета берут среднее.

Расчет проводят по формуле:

$$C_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} = C_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4},$$
$$C_{\text{тр.Б}} = \frac{C_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{тр.Б}}},$$

где $C_{\text{тр.Б}}$ и C_{MgSO_4} – молярные (нормальные) концентрации растворов трилона Б и MgSO_4 соответственно, моль/л;

V_{MgSO_4} – объем раствора MgSO_4 , взятый для титрования, мл;

$V_{\text{тр.Б}}$ – объем раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл.

Работа № 11. Определение кальция и магния при совместном присутствии (контрольная задача)

Раздельное определение ионов кальция и магния при их совместном присутствии основано на предварительном определении общего содержания ионов кальция и магния титрованием аликвотной части анализируемого раствора стандартным раствором ЭДТА в присутствии эриохром чёрного Т и последующем определении в отдельной пробе содержания ионов кальция титрованием в присутствии мурексида.

Реагенты и оборудование

ЭДТА (трилон Б), 0.05М раствор

Индикаторы – эриохром черный Т и мурексид твердые (смесь с NaCl в соотношении 1 : 100)

Аммиачная буферная смесь (pH = 9)

NaOH, 20%-ный раствор

Бюретка

Пипетки емкостью 10, 20 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Для определения суммарного содержания ионов кальция и магния отби-

рают пипеткой 10–20 мл анализируемого раствора и переносят в колбу для титрования. Добавляют 25 мл дистиллированной воды, 10 мл аммиачной буферной смеси (рН = 9), на кончике шпателя немного индикатора эриохром черного Т, перемешивают раствор до полного растворения индикатора. Титрование раствором ЭДТА проводят по каплям при непрерывном перемешивании до перехода окраски из винно-красной в четко синюю. Отмечают объем раствора ЭДТА ($V'_{\text{ЭДТА}}$), пошедший на титрование.

Для определения содержания ионов кальция снова отбирают аликвотную часть анализируемого раствора, добавляют 5 мл 20%-ного раствора NaOH, 30 мл дистиллированной воды и на кончике шпателя немного мурексида. Титруют раствором ЭДТА по каплям при перемешивании до перехода красной окраски в фиолетовую. На титрование ионов кальция идет объем раствора ЭДТА, равный $V^*_{\text{ЭДТА}}$.

Содержание ионов кальция ($m_{\text{Ca}^{2+}}$) и магния ($m_{\text{Mg}^{2+}}$) в граммах рассчитывают по формулам:

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V^*_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{ПИП}}},$$

$$m_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot (V'_{\text{ЭДТА}} - V^*_{\text{ЭДТА}}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{ПИП}}},$$

где $C_{\text{ЭДТА}}$ – молярность (нормальность) раствора ЭДТА, моль/л;

$V_{\text{К}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{ПИП}}$ – объем пипетки, мл;

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca}^{2+})$ и $M_{\text{ЭКВ}}(\text{Mg}^{2+})$ – молярные массы эквивалента ионов Ca^{2+} и

Mg^{2+} соответственно, г/моль.

***Работа №12. Определение железа (III) (контрольная задача)**

Определение основано на образовании устойчивого комплексного соединения Fe (III) с ЭДТА ($\lg \beta = 24.23$). Титрование проводят в кислой среде в присутствии специфического для железа металлохромного индикатора – сульфосалициловой кислоты, которая образует при рН 2–3 моносульфосалицилат железа $[\text{FeSSal}]^+$, имеющий фиолетово-розовую окраску.

Реагенты и оборудование

ЭДТА, 0.05М раствор

H_2O_2 , 3%-ный раствор

Аммиак, 25%-ный раствор

HCl, ; 4М и 6М растворы

Индикатор – сульфосалициловая кислота (25%-ный раствор)

Бюретка

Пипетки емкостью 10, 20 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Отбирают пипеткой 10–20 мл анализируемого раствора и переносят в колбу для титрования. Если возможно присутствие Fe (II), его следует окислить, прокипятив раствор с H₂O₂. После охлаждения раствор осторожно нейтрализуют, прибавляя по каплям при энергичном перемешивании 25%-ный раствор аммиака до появления слабой мути, которую растворяют в 1–2 каплях 6М HCl. Затем прибавляют к раствору 4 мл 4М HCl, разбавляют его дистиллированной водой до объема 25 мл, добавляют 4 капли 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют по каплям раствором ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски сульфосалицилата железа в светло-желтую (или бесцветную), характерную для комплексоната железа. Вблизи точки эквивалентности прибавлять раствор ЭДТА следует медленно.

Расчет содержания железа (III) ($m_{\text{Fe}^{3+}}$) в граммах проводят по формуле:

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}^{3+}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{ПИП}}},$$

где $C_{\text{ЭДТА}}$ – молярная (нормальная) концентрация раствора ЭДТА, моль/л;

$V_{\text{ЭДТА}}$ – объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{К}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{ПИП}}$ – объем пипетки, мл;

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}^{3+})$ – молярная масса эквивалента ионов железа (III), г/моль.

Работа №13. Определение меди (II) (контрольная задача)

Комплексонометрическое определение меди (II) проводят в кислой среде (при pH = 5) в присутствии индикатора пиридилазонафтола (ПАН). Для ускорения реакции титрование проводят в горячем растворе, либо в растворах, содержащих 50% этанола, метанола или ацетона.

Точку эквивалентности фиксируют в момент изменения окраски раствора из темно-фиолетовой (окраска комплекса Cu (II) с ПАН) в канареечно-желтую (окраска свободного индикатора в слабокислой среде).

Реагенты и оборудование

ЭДТА, 0.05М раствор

Индикатор – ПАН (1%-ный раствор в этаноле)

Ацетатный буферный раствор (рН = 5)

Этанол

Бюретка

Пипетки емкостью 10, 20 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Пипеткой отбирают 10–20 мл нейтрального анализируемого раствора и переносят в колбу для титрования. Добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора и 3–5 капель раствора индикатора. Тотчас доводят раствор до кипения и титруют раствором ЭДТА до резкого перехода окраски из темно-фиолетовой в канареечно-желтую. Вместо нагревания раствор можно разбавлять спиртом (от 30 до 50%) и титровать при комнатной температуре.

Расчет содержания меди (II) ($m_{\text{Cu}^{2+}}$) в граммах проводят по формуле:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{ПИП}}},$$

где $C_{\text{ЭДТА}}$ – молярная (нормальная) концентрация раствора ЭДТА, моль/л;

$V_{\text{ЭДТА}}$ – объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование, мл;

$V_{\text{К}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{ПИП}}$ – объем пипетки, мл;

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cu}^{2+})$ – молярная масса эквивалента ионов меди (II), г/моль.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

В основе этих методов титриметрического анализа лежит взаимодействие веществ, сопровождающееся *изменением степени окисления входящих в их состав элементов*.

Необходимым условием протекания реакции является наличие разности потенциалов у реагирующих пар. Процесс титрования сопровождается изменением потенциала системы, которое сначала идет медленно, а около точки эквивалентности резко – скачком.

Момент эквивалентности может быть зафиксирован несколькими способами:

– с помощью индикаторов, окисляющихся при определенном значении потенциала системы (с образованием окрашенных продуктов);

– с помощью индикаторов, дающих специфические реакции с титруемым веществом или с титрантом;

– по изменению окраски раствора титранта.

Прямые методы редоксиметрии дают возможность с помощью стандартных растворов окислителей определять различные восстановители: соединения железа (II), марганца (II), олова (II), иодиды, сульфиды, сульфиты, нитриты, различные органические восстановители. И наоборот, при использовании титрантов-восстановителей можно определять различные окислители: соединения железа (III), меди (II), хроматы и дихроматы, свободные галогены и т.п. Косвенные окислительно-восстановительные методы позволяют также определять вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но реагирующие с окислителями или восстановителями в стехиометрических отношениях с образованием осадков или комплексных соединений, например, соединения кальция (реагируют с $C_2O_4^{2-}$ -ионами с образованием осадка оксалата кальция), соединения бария (образуют CrO_4^{2-} -ионами осадок хромата бария) и т.п. Определение таких веществ проводят по количеству прореагировавшего с ними окислителя или восстановителя.

Название методов определяется названием титрантов: перманганатометрия, дихроматометрия, иодометрия, титанометрия и т.п.

ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

Метод основан на применении в качестве титранта стандартного раствора перманганата калия. Перманганат является сильным окислителем, в зависимости от pH среды он восстанавливается до ионов Mn^{2+} (pH < 4), до $MnO(OH)_2$ (pH 5–8), до ионов MnO_4^{2-} (pH > 9). Чаще всего используется окисление перманганатом в кислой среде. Реакция восстановления перманганата идет при этом по уравнению:



Стандартный окислительный потенциал пары $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = +1.51V$ велик, следовательно, перманганат в кислой среде может быть использован для прямого определения большого числа восстановителей. При анализе окислителей применяется метод обратного титрования. К раствору анализируемого окислителя приливают избыток стандартного раствора восстановителя, а затем не вступившее в реакцию избыточное количество этого восстановителя оттитровывают стандартным раствором $KMnO_4$.

Определение проводится в сернокислой среде (в среде HCl возможна сопряженная реакция окисления $Cl^- \rightarrow Cl^0$).

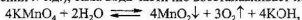
Перманганатометрия – безындикаторный метод титрования, точка эквива-

лентности фиксируется по появлению розовой окраски раствора от добавления первой избыточной капли окрашенного титранта.

◦ Работа №14. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия

Стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске кристаллического препарата, так как в нем всегда содержится некоторое количество MnO_2 и другие продукты разложения.

Вначале готовят приблизительно 0.05н. ($f_{эКВ} = 1/5$) раствор и выдерживают его в темной склянке в течение 7–10 дней. За это время происходит окисление восстановителей, присутствующих в дистиллированной воде (пыль, следы органических соединений и т.д.), сама вода частично восстанавливает перманганат



такое же действие оказывает и прямой солнечный свет. Для ускорения этих процессов раствор перманганата калия иногда кипятят. По истечении 7–10 дней раствор $KMnO_4$ осторожно сливают с осадка или фильтруют через стеклянный фильтр.

В качестве первичных стандартов для установления точной концентрации раствора перманганата используют оксалат натрия $Na_2C_2O_4$, щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, оксид мышьяка (III) As_2O_3 , металлическое железо и др.

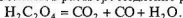
Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой относится к автокаталитическим реакциям:



Она катализируется ионами Mn^{2+} . Первые капли перманганата даже при прибавлении к горячему раствору щавелевой кислоты обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает и скорость реакции увеличивается: реакция сама себе поставяет катализатор.

Стандартный раствор щавелевой кислоты (или оксалата натрия) можно приготовить из фиксанала или по точной навеске.

Щавелевая кислота и оксалаты в растворе медленно разлагаются:



Этот процесс ускоряется на свету, поэтому растворы оксалатов рекомендуются хранить в темных склянках. Подкисленные растворы оксалатов более устойчивы, чем нейтральные или щелочные.

Реагенты и оборудование

$H_2C_2O_4$, 0.05н. раствор

H_2SO_4 , 2н. раствор

Бюретка
 Пипетки емкостью 10, 20 мл
 Мерный цилиндр емкостью 50–100 мл
 Колбы для титрования
 Электрическая плитка

Методика определения и расчет

Отбирают пипеткой в колбу для титрования 10–20 мл приготовленного стандартного раствора щавелевой кислоты, прибавляют 10–15 мл 2н. раствора H_2SO_4 и нагревают до 60–70°C (не кипятят, так как при кипячении щавелевая кислота разлагается).

Далее к горячему раствору щавелевой кислоты по каплям прибавляют из бюретки раствор $KMnO_4$. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Титрование проводят медленно - до появления не исчезающей бледно-розовой окраски.

Точное титрование проводят не менее трех раз и из сходящихся результатов берут среднее значение.

Концентрацию раствора перманганата находят по формулам:

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{V_{KMnO_4}},$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{V_{KMnO_4} \cdot M_{ЭКВ}(KMnO_4)}{1000},$$

где N_{KMnO_4} и $N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ – нормальности растворов $KMnO_4$ и $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ соответственно, моль/л;

$V_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ – объем раствора щавелевой кислоты (равен объему пипетки), мл;

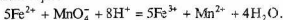
V_{KMnO_4} – объем раствора перманганата, пошедший на титрование, мл;

T_{KMnO_4} – титр раствора перманганата, г/мл;

$M_{ЭКВ}(KMnO_4)$ – молярная масса эквивалента $KMnO_4$, г/моль.

4 Работа №15. Определение железа в растворе соли Мора (контрольная задача)

Титрование железа (II) раствором перманганата имеет большое практическое значение для определения железа в сплавах, рудах, металлах, солях, силикатах. Метод основан на реакции окисления ионов железа (II) перманганат-ионами в присутствии серной кислоты:



Таким способом можно определить, к примеру, содержание железа в соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Реагенты и оборудование

KMnO_4 , 0.05н. раствор

H_2SO_4 , 2н. раствор

Бюретка

Пипетки емкостью 10, 20 мл

Мерная колба емкостью 100 мл

Мерный цилиндр емкостью 50–100 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Исследуемый раствор соли Мора разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой в колбу для титрования 10–20 мл этого раствора, подкисляют 10–15 мл 2н. серной кислотой и титруют на холоду раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски от одной избыточной капли реагента.

Титрование повторяют 2–3 раза и из полученных результатов находят среднее.

Количество железа m_{Fe} (г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{ПИП}}}$$

где n_{KMnO_4} – нормальность раствора KMnO_4 , моль/л;

V_{KMnO_4} – объем раствора KMnO_4 , пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{К}}$ – объем мерной колбы, мл;

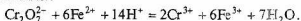
$V_{\text{ПИП}}$ – объем пипетки, мл;

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe})$ – молярная масса эквивалента железа, г/моль.

Работа №16. Определение Cr_2O_3 в растворе дихромата калия (контрольная задача)

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является окислителем, поэтому прямое титрование его перманганатом невозможно. Количественное определение Cr_2O_3 в дихромате проводится путем обратного титрования соответствующего восстановителя, прилитого к исследуемому раствору дихромата в избытке. В качестве восстановителя обычно используют раствор соли Мора. Окислительно-

восстановительная реакция, протекающая между дихроматом и солью Мора, описывается уравнением:



Если на раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ подействовать в присутствии серной кислоты точно отмеренным, заведомо избыточным объемом стандартного раствора соли Мора, то, оттитровав перманганатом остаток его после реакции, по разности можно найти, сколько железа (II) прореагировало с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Отсюда нетрудно рассчитать и количество Cr_2O_3 в растворе.

Реагенты и оборудование

Соль Мора, 0.05н. раствор

KMnO_4 , 0.05н. раствор

H_2SO_4 , 2н. раствор

Бюретка

Пипетки емкостью 10, 20 мл

Мерная колба емкостью 100 мл

Мерный цилиндр емкостью 50–100 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Анализируемый раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ разбавляют в колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой в колбу для титрования 10–20 мл этого раствора, подкисляют 10–15 мл 2н. H_2SO_4 и приливают из бюретки стандартный раствор соли Мора. Реагент приливают до перехода оранжевой окраски (цвет ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) в зеленую (цвет ионов Cr^{3+}), а затем добавляют еще 5–10 мл избытка. Отмечают по бюретке объем прилитого раствора. Не вошедший в реакцию с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ избыток соли Мора затем оттитровывают перманганатом. Титрование ведут до появления от одной капли перманганата сероватой окраски раствора (сочетание зеленой окраски ионов Cr^{3+} с розовой окраской ионов MnO_4^-). Еще 1–2 капли перманганата окрасят раствор в отчетливый розовый цвет, но при этом он будет уже перегитрован.

Повторив титрование 2–3 раза, находят из полученных результатов среднее.

Количество Cr_2O_3 ($m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \left(\frac{N_{\text{соли Мора}} \cdot V_{\text{соли Мора}}}{1000} - \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{1000} \right) \cdot \frac{V_{\text{колбы}} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{V_{\text{тит}}},$$

где $N_{\text{соли Мора}}$, N_{KMnO_4} - нормальности растворов соли Мора и KMnO_4 , соответственно, моль/л;

$V_{\text{соли Мора}}$ - объем раствора соли Мора, прилитый в избытке к анализируемой пробе раствора $K_2Cr_2O_7$, мл;

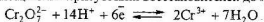
V_{KMnO_4} - объем раствора $KMnO_4$, затраченный на оттитровывание избытка соли Мора, мл;

$V_{\text{колбы}}$ - объем мерной колбы, мл;

$M_{\text{экв}}(Cr_2O_3)$ - молярная масса эквивалента Cr_2O_3 , г/моль.

ДИХРОМАТОМЕТРИЯ

Метод дихроматометрии основан на применении в качестве титранта раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. В кислой среде ион $Cr_2O_7^{2-}$ является сильным окислителем, восстанавливающимся в присутствии восстановителей до иона Cr^{3+} :



Стандартный окислительный потенциал пары $E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^0 = +1.33В$.

Сопоставление этой величины со стандартным потенциалом $E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = +1.36В$ показывает, что ионы $Cr_2O_7^{2-}$ не будут являться окислителями по отношению к ионам Cl^- и, следовательно, титрование раствором дихромата калия можно проводить в солянокислых растворах (дихромат калия окисляет соляную кислоту только при концентрации ее более 2н. и при кипячении раствора). Это является существенным преимуществом метода дихроматометрии по сравнению с перманганатометрией.

Важным преимуществом дихроматометрии является также стойкость растворов дихромата калия и возможность приготовления растворов по точной навеске вещества.

Недостатками дихроматометрии является более сложный по сравнению с методом перманганатометрии способ установления конца титрования и необходимость применения индикаторов.

В качестве индикаторов в методе дихроматометрии чаще всего применяют дифениламин, дифениламинсульфонат натрия (или бария) и фенилантраниловую кислоту.

Наиболее важным является применение дихроматометрии для определения железа в рудах, сплавах, шлаках и тому подобных веществах.

Работа №17. Приготовление стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$

Дихромат калия отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому стандартный раствор его можно приготовить, исходя из точной навески перекристаллизованной соли.

Молярная масса эквивалента дихромата калия при использовании его в качестве окислителя в кислой среде составляет 1/6 молярной массы, т.е. 49.03 г. Следовательно, для приготовления 1 л 0.1н. раствора необходимо взять навеску 4.903г. Эту навеску отвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу емкостью 1л, разбавляют дистиллированной водой до метки тщательно перемешивают раствор.

Реагенты и оборудование

$K_2Cr_2O_7$, кристаллический
Мерная колба емкостью 1л
Бюкс стеклянный (для взвешивания)
Аналитические весы
Разновесы

* Работа №18. Определение содержания железа (II) (контрольная задача)

Определение основано на прямом титровании ионов Fe (II) стандартным раствором дихромата в сернохлорной или солянокислой среде в присутствии фосфорной кислоты:



В качестве индикатора применяют дифениламин или фенилантрапиловую кислоту.

Стандартный потенциал пары Fe^{3+} / Fe^{2+} ($E^0 = +0.77V$) довольно близок к стандартному окислительному потенциалу дифениламина ($E^0 = +0.76V$), поэтому дифениламин частично окисляется ионами железа (III). Чтобы предотвратить этот процесс и избежать появления сине-фиолетовой окраски индикатора до точки эквивалентности, к раствору перед титрованием приливают H_3PO_4 . Фосфорная кислота образует с ионами железа (III) прочный комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, вследствие этого концентрация свободных ионов железа (III) резко уменьшается и окисления дифениламина не происходит.

Стандартный окислительный потенциал перехода для фенилантрапиловой кислоты ($E^0 = +1.00V$) значительно выше, чем потенциал пары Fe^{3+} / Fe^{2+} , поэтому при использовании в качестве индикатора фенилантрапиловой кислоты прибавлять фосфорную кислоту нет необходимости.

Реагенты и оборудование

$K_2Cr_2O_7$, 0.1н. раствор

Индикатор – дифениламин или фенилантраниловая кислота
 H_3PO_4 , 1 : 1
 H_2SO_4 , 2н. раствор
 Бюретка
 Пипетки емкостью 10, 20 мл
 Мерная колба емкостью 100 мл
 Мерный цилиндр емкостью 50–100 мл
 Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Отмеривают пипеткой в колбу для титрования 10–20 мл раствора соли железа (II), подкисляют его 15–20 мл 2н. серной кислоты, добавляют 4–5 мл H_3PO_4 (1 : 1), 1–2 капли индикатора. Титруют стандартным раствором дихромата калия до появления устойчивой сине-фиолетовой (в случае применения дифениламина) или красно-фиолетовой (в случае применения фенилантраниловой кислоты) окраски раствора.

Расчет количества железа (m_{Fe} , г) проводят после получения трех сходящихся результатов и нахождения среднего:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{экв}}(\text{Fe}) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{пип}}}$$

где $n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – нормальность раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, моль/л;

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пошедший на титрование, мл;

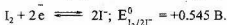
$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{пип}}$ – объем пипетки, мл;

$M_{\text{экв}}(\text{Fe})$ – молярная масса эквивалента железа, г/моль.

ИОДОМЕТРИЯ

В основе иодометрических определений лежит полуреакция:



На практике для увеличения растворимости I_2 применяют растворы иода в KI, а в этой системе образуются комплексные ионы I_3^- . Образование I_3^- лишь незначительно сказывается на величине стандартного окислительного потенциала, потому для простоты используют приведенную схему записи (пишут I_2 , а не I_3^-).

Пара $I_2/2I^-$ может играть роль окислителя или восстановителя в зависимости от величины потенциала второй реагирующей пары. Восстановители ($E^0 < +0.545V$) определяются прямым методом с использованием в качестве титранта раствора иода. Окислители ($E^0 > +0.545V$) определяются в большинстве случаев по методу замещения – добавляют к окислителю избыток иодида калия, а выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Методы, основанные на прямом окислении веществ растворами иода, иногда называют иодиметрическими, а методы, в которых окисляется иодид с последующим титрованием выделившегося иода, – иодометрическими. Однако эта терминология соблюдается не строго и обе группы методов часто называют иодометрическими.

В качестве индикатора в иодометрии применяют свежеприготовленный раствор крахмала. При взаимодействии с иодом крахмал образует комплексно-адсорбционное соединение, окрашенное в интенсивный синий цвет. Чувствительность этой реакции очень высока, порядка 10^{-5} моль/л, вследствие этого иодометрия является одним из самых точных методов титриметрического анализа.

Работа №19. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ не является первичным стандартом: его растворы неустойчивы в кислых средах, тиосульфат разлагается под действием CO_2 , окисляется кислородом воздуха, а также разлагается тиобактериями, которые всегда находятся в воздухе и легко попадают в раствор.

Стандартизацию раствора тиосульфата натрия следует проводить не менее чем через 5 дней после его приготовления, поскольку в первое время после приготовления раствора в нем протекают все перечисленные процессы, часть из них ведет к увеличению концентрации, а часть – к уменьшению.

Для стандартизации раствора обычно используют дихромат калия, но поскольку тиосульфат реагирует с сильными окислителями нестехиометрично, используют метод замещения. Сначала к смеси KI и H_2SO_4 прибавляют точно отмеренный объем стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$, а затем оттитровывают йод, выделившийся в количестве, эквивалентном $K_2Cr_2O_7$, исследуемым раствором тиосульфата:



Точку эквивалентности устанавливают с помощью крахмала, по переходу синей окраски соединения иода с крахмалом в светло-зеленую окраску ионов Cr^{3+} , остающихся в растворе.

Реагенты и оборудование

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0.05н. раствор
 H_2SO_4 , 2н. раствор
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, приблизительно 0.05н. раствор
 KI , 10%-ный раствор
Крахмал, 1%-ный раствор
Бюретка
Пипетки емкостью 10, 20 мл
Мерный цилиндр емкостью 50–100 мл
Колбы для титрования

Методика определения и расчет

В колбу для титрования наливают мерным цилиндром 15 мл 2н. H_2SO_4 и 15 мл 10%-ного раствора KI , затем добавляют пипеткой 10 мл стандартного раствора дихромата калия. Для завершения реакции смесь помещают на 3–5 мин в темное место, затем разбавляют дистиллированной водой и титруют по каплям раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до бледно-желтой окраски раствора, добавляют 1–2 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжают титровать медленно при энергичном перемешивании до перехода окраски раствора из синей в зеленоватую (цвет ионов Cr^{3+}).

Иногда через 10–15 мин оттитрованный раствор снова синееет. На результатах это не отражается, так как окраска появляется вследствие медленного окисления кислого раствора KI кислородом воздуха. Появление синей окраски раствора сразу же после окончания титрования указывает на то, что выделение йода из KI дихроматом калия прошло не до конца и разбавление было проведено слишком рано. Такое титрование неправильно.

Точное титрование повторяют 2–3 раза и из сходящихся результатов берут средний.

Нормальную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рассчитывают по формуле:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}},$$

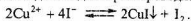
где $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ и $N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – нормальности растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответственно, моль/л;

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (равен объему пипетки), мл;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование, мл.

Работа №20. Определение меди в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (контрольная задача)

Определение меди основано на реакции окисления иодида калия ионами меди (II) с последующим титрованием выделившегося йода раствором тиосульфата, т.е. определение меди в иодометрии проводится методом замещения:



Реакция протекает слева направо количественно, поскольку восстановленная форма системы $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = +0.15\text{В}$) связана в малорастворимый иодид меди, что приводит к образованию системы $\text{Cu}^{2+} / \text{CuI}$ со стандартным окислительным потенциалом $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = +0.86\text{В}$. Еще большее повышение этого потенциала достигается введением иона роданида, образующего менее растворимую соль, чем иодид ($\text{IP}_{\text{CuI}} = 1.1 \cdot 10^{-12}$, $\text{IP}_{\text{CuSCN}} = 4.8 \cdot 10^{-15}$), следовательно, равновесие реакции



будет смещено вправо. Для подавления гидролиза солей меди в раствор вводят уксусную или серную кислоту.

Реагенты и оборудование

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.05н. раствор

KI, 10%-ный раствор

KSCN, 10%-ный раствор

H_2SO_4 , 2н. раствор

Крахмал, 1%-ный раствор

Бюретка

Пипетки емкостью 10, 20 мл

Мерная колба емкостью 100 мл

Колбы для титрования

Методика определения и расчет

Анализируемый раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой в колбу для титрования 10–20 мл раствора, подкисляют его 4–5 мл 2н. H_2SO_4 и затем прибавляют по 10 мл 10%-ного раствора KI и 10%-ного раствора KSCN. Титруют выделившийся йод тиосульфатом, не обращая внимания на образующийся осадок CuSCN. Под конец титрования, когда раствор со взмученным в нем осадком будет иметь соломенно-желтую окраску, прибавляют 3–5 мл раствора

крахмала и дотитровывают до обесцвечивания раствора. При этом синяя окраска должна исчезнуть от одной последней капли тиосульфата.

При достижении точки эквивалентности раствор не становится прозрачным, т.к. в нем содержится осадок CuSCN , во взмученном состоянии имеющий цвет слоновой кости.

Точное титрование повторяют 2–3 раза и из сходящихся результатов находят среднее.

Количество меди в анализируемом растворе (m_{Cu} , г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cu}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{ПИП}}}$$

где $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, мл;

$V_{\text{К}}$ – объем мерной колбы, мл;

$V_{\text{ПИП}}$ – объем пипетки, мл;

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cu})$ – молярная масса эквивалента меди, г/моль.

Работа №21. Определение сульфита калия (контрольная задача)

Иодометрическое определение сульфитов основано на реакции

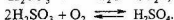
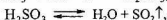
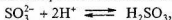


Метод прямого титрования дает удовлетворительные результаты только при анализе растворов с малыми концентрациями определяемого вещества. При определении сульфитов в растворах относительно высокой концентрации лучшие результаты получаются при использовании метода обратного титрования, когда титруют избыток раствора иода.

В методе прямого титрования до точки эквивалентности в растворе имеется избыток сульфита, вследствие этого протекает побочная реакция, сопровождающаяся образованием дитионатов:



Кроме этого, поскольку реакция окисления сульфитов сопровождается повышением кислотности раствора, появляется возможность образования H_2SO_3 , улетучивания CO_2 и окисления сернистой кислоты кислородом воздуха:



Введение в анализируемый раствор избытка иода устраняет эти побочные процессы. Лучшим способом получения вполне надежных результатов является смешивание реагирующих веществ в определенном порядке – раствор суль-

фита вливают в стандартный раствор иода, взятый заведомо в избытке. Затем избыток йода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата.

Реагенты и оборудование

I_2 , 0.1н. раствор
 $Na_2S_2O_3$, 0.02н. раствор
Крахмал, 1%-ный раствор
Бюретка
Пипетки емкостью 10, 20, 50 мл
Мерная колба емкостью 100 мл
Колбы для титрования
Часовое стекло

Методика определения и расчет

Раствор сульфита помещают в мерную колбу, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В колбу для титрования вносят точно отмеренный пипеткой (или из бюретки) объем (40–50 мл) 0.1н. стандартного раствора иода, затем добавляют туда пипеткой аликвотную часть (20 мл) анализируемого раствора сульфита. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в темноте на 5 минут. Затем оттитровывают избыток иода тиосульфатом. Индикатор - крахмал - добавляют в титруемый раствор только после того, как окраска раствора станет светло-желтой, точку эквивалентности фиксируют как момент исчезновения синей окраски раствора.

Точное титрование повторяют 2–3 раза.

Количество K_2SO_3 ($m_{K_2SO_3}$, г) рассчитывают по формуле:

$$m_{K_2SO_3} = \frac{(n_{I_2} \cdot V_{I_2} - n_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}) \cdot M_{ЭКВ}(K_2SO_3) \cdot V_K}{1000 \cdot V_{пип}}$$

где n_{I_2} , $n_{Na_2S_2O_3}$ – нормальности стандартных растворов I_2 и $Na_2S_2O_3$, моль/л;
 V_{I_2} – объем стандартного раствора иода, прибавленный с избытком к анализируемому раствору, мл;
 $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем стандартного раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на оттитрование избытка иода, мл;
 V_K – объем мерной колбы, мл;
 $V_{пип}$ – объем пипетки, мл;
 $M_{ЭКВ}(K_2SO_3)$ – молярная масса эквивалента K_2SO_3 , г/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х частях. Ч. 1. М.: Высшая школа, 1989. 320 с.
3. Индикаторы / Под ред. И.Н.Марова. В 2-х т. Т. 1. М.: Мир, 1976. 496 с.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 3-х кн. Кн. 2. М.: Химия, 1976. 480 с.
5. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А.Золотова. В 2-х кв. Кн. 2. М.: Высшая школа, 1996. 461 с.
6. Ушакова Н.Н., Николаева Е.Р., Моросанова С.А. Пособие по аналитической химии. М.: Изд-во МГУ, 1978. 224 с.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Сущность метода. Основные понятия	3
Классификация методов. Способы титрования	3
Стандартные растворы	4
Способы выражения концентрации растворов	5
Расчеты в титриметрическом анализе	5
Расчет результатов прямого титрования (или титрования заместителя) при разных способах выражения концентрации раствора реагента ..	5
Расчет результатов в методах обратного титрования	8
Техника химического эксперимента в титриметрическом анализе ..	9
<i>Работа № 1.</i> Проверка емкости мерной посуды	9
Кислотно-основное титрование.	12
Алкалиметрическое титрование	13
<i>Работа № 2.</i> Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия ..	13
<i>Работа № 3.</i> Определение сильных кислот в растворе (контрольная задача) ..	15
<i>Работа № 4.</i> Определение ортофосфорной кислоты в растворе (контрольная задача)	16
<i>Работа № 5.</i> Определение аммиака в солях аммония формальдегидным методом (контрольная задача)	17
Ацидиметрическое титрование	19
<i>Работа № 6.</i> Определение NaOH и Na ₂ CO ₃ при совместном присутствии (контрольная задача)	19
<i>Работа № 7.</i> Определение жесткости воды (контрольная задача)	21
Комплексометрическое титрование.	22
Меркуриметрия	23
<i>Работа № 8.</i> Приготовление и стандартизация раствора нитрата ртути (II) ..	23
<i>Работа № 9.</i> Определение хлорид-ионов в воде (контрольная задача) ..	24
Комплексонометрия (хелатометрия).	26
<i>Работа № 10.</i> Приготовление и стандартизация раствора трилона Б	27
<i>Работа № 11.</i> Определение кальция и магния при совместном присутствии (контрольная задача)	28
<i>Работа № 12.</i> Определение железа (III) (контрольная задача)	29
<i>Работа № 13.</i> Определение меди (II) (контрольная задача)	30
Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия)	31
Перманганатометрия	32
<i>Работа № 14.</i> Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия	33
<i>Работа № 15.</i> Определение железа в растворе соли Мора (контрольная задача)	34
<i>Работа № 16.</i> Определение Cr ₂ O ₃ в растворе дихромата калия (контрольная задача)	35
Дихроматометрия	37

<i>Работа № 17.</i> Приготовление стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$	37
<i>Работа № 18.</i> Определение содержания железа (II) (контрольная задача)	38
Иодометрия	39
<i>Работа № 19.</i> Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия	40
<i>Работа № 20.</i> Определение меди в растворе $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (контрольная задача)	42
<i>Работа № 21.</i> Определение сульфита калия (контрольная задача)	43
Литература	45