

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания

ПЕНЗА 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания

С о с т а в и т е л и:
Т. К. Семченко, С. В. Кабанов

Пенза
Издательство ПГУ
2016

УДК 543
K60

Р е ц е н з е н т

кандидат химических наук, доцент
кафедры порохов и взрывчатых веществ Пензенского филиала
Военной академии материально-технического обеспечения
им. генерала армии А. В. Хрулева
Т. М. Афанасьева

Количественный анализ : метод. указания / сост.: Т. К. Сем-
K60 ченко, С. В. Кабанов. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2016. – 64 с.

Приведены методические указания к выполнению лабораторных работ, основы гравиметрического анализа, общие положения и понятия количественного анализа. Даны контрольные вопросы для самостоятельной работы студентов.

Издание подготовлено на кафедре «Химия» Пензенского государственного университета и предназначено для студентов, обучающихся по специальности 33.05.01 «Фармация».

УДК 543

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы чистого соединения достоверно известного состава, содержащего определяемый компонент.

Гравиметрический анализ является классическим методом количественного анализа, позволяющим анализировать объекты со средним и большим содержанием определяемого компонента. Методики гравиметрического определения разработаны для большого числа химических элементов. Они отличаются простотой выполнения анализа, хотя в большинстве случаев анализ является достаточно продолжительным во времени и весьма трудоемким. Хорошая воспроизводимость результатов гравиметрического анализа и их малая относительная погрешность (0,1–0,2%) определяют использование гравиметрии в качестве арбитражного метода анализа.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

По способу получения продукта реакции гравиметрические методы анализа делятся на химиогравиметрические, электрогравиметрические и термогравиметрические.

Химиогравиметрические методы анализа основаны на измерении массы продукта реакции осаждения определяемого компонента. Например, гравиметрическое определение содержания галогенид-ионов или ионов серебра основано на осаждении из раствора галогенида серебра, по массе которого рассчитываются результаты анализа.

Электрогравиметрические методы анализа основаны на определении массы металла, выделившегося в результате электролиза в виде простого вещества на предварительно взвешенном катоде или иногда в виде оксида, выделившегося на предварительно взвешенном аноде. Например, при электролизе раствора, содержащего ионы меди и свинца, на платиновом катоде выделяется металлическая медь, а на платиновом аноде – диоксид свинца.

Термогравиметрические методы анализа основаны на определении изменения массы анализируемого вещества, образующего при нагревании газообразные продукты термолиза.

Например, изменение массы образца карбоната кальция при нагревании до 1000°C равно массе диоксида углерода в нем.

По способу отделения определяемого компонента методы гравиметрического анализа делятся на методы выделения, методы осаждения и методы отгонки.

Методы выделения основаны на выделении определяемого компонента – иона металла – в виде простого вещества в результате окислительно-восстановительной или электрохимической реакции.

Методы осаждения основаны на осаждении определяемого компонента из раствора в виде малорастворимого соединения.

Методы отгонки основаны на отделении определяемого летучего компонента путем отгонки или выпаривания. Различают прямой и косвенный методы отгонки.

Прямые методы отгонки основаны на поглощении летучего компонента подходящим веществом, по увеличению массы которого определяют массу летучего компонента.

Например, определение содержания углерода в органических соединениях основано на определении увеличения массы поглотительной трубки, заполненной оксидом кальция, при пропускании через нее продуктов сгорания данного соединения.

Косвенные методы отгонки основаны на определении убыли массы образца при нагревании, которая равна массе летучего компонента.

Например, массовую долю кристаллизационной воды в гидрате хлорида бария определяют по уменьшению массы навески соли, выдержанной до постоянной массы при 125°C.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМИНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Аналитическая проба – взятая для анализа небольшая часть анализируемого вещества точно известной массы (навеска) или объема.

Осаждаемая форма – малорастворимое соединение, в виде которого осаждают определяемый компонент.

Осадитель – вещество, образующее с определяемым ионом малорастворимое соединение (осаждаемую форму). Чаще всего в качестве осадителя используются растворы кислот (серной, хлороводородной, щавелевой, ортофосфорной), растворы оснований (аммиака, гидроксида натрия), растворы солей (нитрата серебра, хлорида бария, оксалата аммония), растворы органических соединений (диметилглиоксима, 8-оксихинолина, карбамида и др.).

Соосаждение – это совместное с осаждаемым основным соединением посторонних веществ, которые в отдельности в данных условиях данным осадителем не осаждаются.

Акклюзия – соосаждение посторонних ионов за счет захвата капель маточного раствора осадком в процессе его образования (примеси локализуются, проходя внутри частиц осадка, а не на его поверхности).

Созревание осадка – совокупность физико-химических процессов, происходящих при выдерживании осадка под маточным раствором (надоса-

дочной жидкостью) в течение продолжительного времени (от нескольких часов при повышенной температуре до суток при комнатной температуре). В процессе созревания осадка совершенствуется его кристаллическая структура, укрупняются его частицы, переходят в раствор акклюдируемые и адсорбированные на поверхности осадка примеси.

Коагуляция (флокуляция) – объединение частиц коллоидной системы в агрегаты в виде хлопьевидных образований (флокулы) вследствие их сцепления (адгезии) при соударении. Вещества, вызывающие или ускоряющие коагуляцию, называются коагулянтами. Осаждение очень малорастворимых веществ, образующих аморфные осадки, проводят в присутствии сильных электролитов – коагулянтов.

Пептизация – процесс, обратный коагуляции, т.е. распад агрегатов до исходных частиц с образованием коллоидного раствора. Для предотвращения пептизации аморфных осадков их промывают растворами коагулянтов.

Гравиметрическая форма – чистое химическое соединение достоверно известного состава, по массе которого вычисляют содержание определяемого компонента в анализируемом веществе.

Гравиметрический фактор (F) – величина, численно равная массе (в граммах) определяемого компонента, соответствующего или содержащегося в 1,0000 г гравиметрической формы.

СХЕМА АНАЛИЗА ОБРАЗЦА ПО МЕТОДУ ОСАЖДЕНИЯ

Приведенная ниже схема включает основные этапы гравиметрического анализа образца по методу осаждения, который является наиболее распространенным и хорошо разработанным гравиметрическим методом анализа.

1. Отбор пробы вещества.
2. Измерение аналитической пробы (взвешивание навески или измерение объема жидкости).
3. Подготовка пробы к анализу (растворение навески, создание условий реакции в соответствии с методикой анализа).
4. Получение осаждаемой формы (осаждение из раствора определяемого компонента в виде малорастворимого соединения).
5. Фильтрование (отделение осаждаемой формы от маточного раствора).
6. Промывание осадка от примесей.
7. Получение гравиметрической формы высушиванием или прокаливанием осаждаемой формы.
8. Взвешивание гравиметрической формы и расчет результатов анализа.
9. Математико-статистическая обработка результатов параллельных определений.

Рассмотрим более детально каждый из перечисленных выше этапов гравиметрического анализа образца, выполняемого по методу осаждения.

Отбор пробы вещества для анализа

Отбор пробы вещества или материала для анализа является важной частью химического анализа. Различают генеральную (первичную), лабораторную и аналитическую пробы веществ.

Генеральную, или первичную, пробу отбирают из большой массы анализируемого материала. Ее масса зависит от дисперсности вещества, его однородности, массовой доли определяемого компонента в нем и в случае рудных материалов может измеряться сотнями килограммов.

Лабораторная проба – генеральная проба, уменьшенная до массы, достаточной для полного анализа вещества на все компоненты с учетом заданного числа параллельных определений.

Аналитическая проба – навеска вещества или объем раствора, достаточный для единичного определения.

Генеральная проба должна быть представительной, т.е. ее состав должен соответствовать среднему составу анализируемого вещества. Сокращение генеральной пробы до лабораторной и аналитической производят чаще всего квартованием.

Измерение аналитической пробы

Масса твердой аналитической и, соответственно, лабораторной пробы предварительно рассчитывается и зависит от чувствительности аналитического метода, используемого для анализа, задаваемой точности анализа, числа определяемых компонентов, их массовой доли в анализируемом образце, природы осаждаемой и состава гравиметрической форм.

Определение массы аналитической пробы (взятие навески) проводят на аналитических весах с точностью взвешивания не менее 0,0002 г. Объем жидкой аналитической пробы определяют с помощью калиброванных пипеток или бюреток.

Подготовка пробы к анализу

Твердую пробу анализируемого вещества в зависимости от его химической природы переводят в раствор растворением в воде; либо в разбавленных или концентрированных растворах кислот или щелочей; либо в смесях концентрированных растворов азотной и хлороводородной кислот (царская водка), азотной и серной кислот; либо в смесях кислот и пероксида водорода. Если анализируемое вещество (например, силикатные минералы) не растворяется в перечисленных выше растворителях, то его сплавляют с карбонатами натрия и калия (щелочное сплавление)

или с пероксидами (окислительно-щелочное сплавление). При этом образуются растворимые в воде продукты. В ряде случаев для перевода определяемого компонента в раствор используют обработку анализируемого вещества растворами солей (содовая вытяжка в случае нерастворимых в воде сульфатов).

После растворения образца отделяют или маскируют (если это необходимо) мешающие ионы и создают условия (регулируют pH, добавляют электролиты, нагревают и т.п.) для проведения реакции осаждения в соответствии с требованиями методики.

Получение осаждаемой формы

Основным условием применения какого-либо соединения, содержащего определяемый ион, в качестве осаждаемой формы является, во-первых, его достаточно малая растворимость. Полноты осаждения определяемого иона можно достичь, если для осаждаемой формы $K_s^0 < 10^{-8}$ в случае бинарных электролитов и $K_s^0 < 10^{-12}$ в случае тройных электролитов.

Во-вторых, структура осадка должна быть удобной для фильтрации и промывания. Наиболее предпочтительны крупнокристаллические осадки, которые легко фильтруются, мало адсорбируют посторонние вещества, легко промываются. Менее удобны мелкокристаллические осадки, т.к. они содержат больше адсорбированных примесей, могут проходить через поры фильтра. Аморфные осадки, в виде которых осаждаются гидроксиды и сульфиды многих металлов, наименее удобны, т.к. они медленно фильтруются, имеют большую удельную поверхность, а поэтому адсорбируют много примесей, трудно отмываются.

В-третьих, необходимо, чтобы осаждаемая форма легко и полностью переходила в гравиметрическую форму.

Перечисленные выше требования, предъявляемые к осаждаемой форме, определяют и выбор осадителя.

Во-первых, осадитель должен образовывать с определяемым ионом малорастворимое соединение с определенным значением произведения растворимости.

Во-вторых, желательно, чтобы он был летучим, т.к. не удаленная при промывании часть его улетучится при прокаливании или высушивании осаждаемой формы. Поэтому при осаждении гидроксидов металлов, не растворяющихся в аммиаке, осаждение предпочтительнее вести раствором аммиака, а не гидроксида натрия, а в случае хлорида серебра – раствором хлороводородной кислоты, а не раствором хлорида натрия.

В-третьих, осадитель должен быть специфическим, т.е. он должен осаждать из раствора только определяемый ион.

В-четвертых, осадитель не должен образовывать координационных соединений с осаждаемым ионом.

Так как в гравиметрическом анализе осаждение считается практически полным, когда в растворе остается не более 0,0001 г осаждаемого иона, то для понижения растворимости осаждаемой формы берут избыток осадителя. Используется обычно двух-, трехкратный избыток в сравнении с рассчитанным по уравнению реакции в случае летучего осадителя и 30–50% избыток – в случае нелетучего.

Осаждение веществ, образующих кристаллические осадки, ведут в условиях, обеспечивающих малую скорость роста кристаллов и низкое относительное пересыщение раствора. Осаждение проводят из горячих разбавленных растворов, медленно, по каплям (особенно в начальный момент) прибавляя горячий разбавленный раствор осадителя. Во избежание локального пересыщения раствора реакционную смесь интенсивно перемешивают. Часто осаждение ведут в присутствии веществ, повышающих растворимость осаждаемой формы. Осадок отфильтровывают после созревания.

Осаждение веществ, образующих аморфные осадки, ведут из горячих концентрированных растворов в присутствии коагулянтов, быстро прибавляя горячий концентрированный раствор осадителя. При этом образуются более плотные осадки и улучшаются их фильтрующие свойства. Для удаления с поверхности осадка адсорбированных примесей в реакционную смесь после осаждения добавляют большой объем горячей дистиллированной воды и сразу же приступают к фильтрованию.

Фильтрование

В гравиметрическом анализе осаждаемую форму отделяют от маточного раствора фильтрованием. Фильтрование кристаллических осадков проводят после созревания, а аморфных – сразу же после осаждения. Фильтруют с использованием стеклянных фильтрующих тиглей (если осаждаемую форму переводят в гравиметрическую высушиванием) или бумажных беззольных фильтров (если осаждаемую форму переводят в гравиметрическую прокаливанием).

В зависимости от размера частиц осадка используют фильтровальную бумагу, отличающуюся диаметром пор. Фильтры различной плотности отличаются цветом упаковочной коробки или цветом бумажной ленты, которой оклеивается пачка фильтров.

Приняты следующие обозначения:

- *синяя лента* – плотные фильтры (диаметр пор $\approx 1\text{--}2,5$ нм), медленнофильтрующие, предназначенные для фильтрования мелкокристаллических осадков;
- *белая лента* – фильтры средней плотности (диаметр пор ≈ 3 нм), предназначенные для фильтрования осадков крупнокристаллических;
- *черная (розовая, красная) лента* – фильтры малой плотности (диаметр пор ≈ 10 нм), быстрофильтрующие, предназначенные для фильтрования аморфных осадков.

Масса золы одного беззолного фильтра указывается на пачке фильтров и составляет, как правило, 0,00001 г. В этом случае ее масса не учитывается при вычислении результатов анализа.

Фильтрация через стеклянные фильтрующие тигли проводят под вакуумом. Стеклянные фильтрующие тигли отличаются размером пор фильтрующей пластинки из пористого (прессованного) стекла. Для фильтрации кристаллических осадков используются тигли № 2 (диаметр пор 40–90 мк) и № 3 (диаметр пор 20–40 мк), а для фильтрации аморфных и очень мелкокристаллических осадков – № 4 (диаметр пор 10–20 мк) и № 5 (диаметр пор 4–60 мк).

Промывание осадка

От примесей осадок промывают с использованием промывной жидкости. Промывная жидкость – холодная или горячая дистиллированная вода, разбавленные растворы электролитов (кислот, оснований или солей). Состав промывной жидкости и ее объем оговариваются в методике анализа и зависят от химической природы осаждаемой формы и ее количества.

Кристаллические осадки, как правило, промывают дистиллированной водой или разбавленным раствором осадителя, аморфные – водным раствором сильного электролита коагулянта, предотвращающего пептизацию осадка.

Осадок вначале промывают методом декантации в стакане, в котором получали осаждаемую форму, а затем окончательно на фильтре небольшими порциями промывной жидкости. Чем больше порций промывной жидкости используется при одном и том же ее общем объеме, тем эффективнее промывание.

Получение гравиметрической формы

Получают гравиметрическую форму путем высушивания в сушильном шкафу или прокаливания в муфельной печи до постоянной массы отмытой от примесей осаждаемой формы.

Например, при гравиметрическом определении никеля в виде диметилглиоксимата никеля его отфильтровывают через доведенный до постоянной массы стеклянный фильтрующий тигель, промывают, а затем высушивают до постоянной массы при 110–120°C. В случае гравиметрического определения железа осадок гидратированного оксида железа(III) (осаждаемая форма) вначале вместе с фильтром и воронкой помещают на некоторое время в сушильный шкаф, затем фильтр с осадком переносят в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель, озолотят фильтр в пламени горелки и прокаливают до постоянной массы при 800–900°C для получения гравиметрической формы Fe_2O_3 .

Гравиметрическая форма так же, как и осаждаемая форма, должна удовлетворять ряду требований.

Во-первых, ее состав должен быть достоверно известным и соответствовать химической формуле.

Во-вторых, она должна обладать достаточной химической устойчивостью и быть индифферентной к компонентам воздуха. Например, оксид кальция не удовлетворяет этому требованию, т.к. он легко поглощает из атмосферы пары воды и диоксид углерода. Поэтому при взвешивании гравиметрической формы ее масса будет постоянно увеличиваться.

В-третьих, желательно, чтобы в гравиметрической форме массовая доля определяемого компонента была как можно меньше, т.к. в этом случае погрешности взвешивания, потери от растворимости и другие потери вещества в ходе анализа меньше скажутся на его конечном результате.

Взвешивание гравиметрической формы и расчет результатов анализа

Стеклянный или фарфоровый тигель с гравиметрической формой соответственно высушивают или прокаливают до постоянной массы, т.е. до тех пор, пока разность результатов двух взвешиваний не станет равной погрешности взвешивания на аналитических весах. Тигли с гравиметрической формой взвешивают после охлаждения их до комнатной температуры в эксикаторе.

Зная массу гравиметрической формы и значение гравиметрического фактора, рассчитывают массу определяемого компонента, его массовую долю или концентрацию в анализируемом образце.

Математико-статистическая обработка результатов параллельных определений

Для проведения математико-статистической обработки необходимо располагать результатами не менее пяти определений, выполненных в идентичных условиях.

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЕСАХ

1. Во время взвешивания стул не передвигайте; на кронштейн не опирайтесь; весы с места не смещайте.

2. Приступая к взвешиванию, проверьте равновесие ненагруженных весов, т.е. определите нулевую точку.

3. Не выполняйте на аналитических весах грубые взвешивания. Приблизительное количество вещества взвешивайте на техномических весах. Прибавляйте или убавляйте взвешиваемое вещество только вне шкафа весов.

4. Прежде чем поставить взвешиваемый предмет на левую чашку весов, проверьте, нет ли загрязнений на его внешней поверхности.

5. Нельзя класть взвешиваемое вещество непосредственно на чашку весов. Все вещества взвешивайте в соответствующей таре: бюксах, стаканчиках, лодочках, тиглях и т.п.

6. Не ставьте на чашку весов теплые (или холодные) предметы. Взвешиваемый предмет должен предварительно остыть (или нагреться) в эксикаторе до комнатной температуры.

7. Не загружайте весы сверх предусмотренной для них предельной нагрузки.

8. Не забывайте арретировать весы, перед тем как поставить на чашку взвешиваемый предмет или разновеску. Прикасаться к весам чем бы то ни было можно только арретировав их.

9. Диск арретира поворачивайте медленно, плавно, осторожно.

10. Избегайте раскачивания чашек весов при взвешивании.

11. Разновески кладите на правую чашку весов и снимайте только пинцетом.

12. Помните, что разновески могут находиться лишь в предназначенных для них гнездах футляра или на правой чашке весов.

13. Футляр разновеса открывайте только на время работы с гирьками.

14. Подсчитывайте массу разновесок по пустым гнездам футляра; проверяйте правильность подсчета, перенося разновески на их место в футляре.

15. Все взвешивания, относящиеся к данному определению, выполняйте на одних и тех же весах с помощью одного и того же разновеса.

16. Результаты всех взвешиваний своевременно и аккуратно записывайте в лабораторный журнал.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

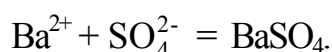
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

Сущность методики

Определение массы серной кислоты в растворе основано на осаждении, прокаливании и взвешивании сульфата бария (гравиметрическая и осаждаемая формы совпадают).

Данная методика широко используется для определения содержания сульфат-ионов в различных сульфатсодержащих материалах, а также для определения общего содержания серы после предварительного окисления ее до сульфат-ионов.

В основе метода лежит реакция образования малорастворимого сульфата бария при действии на анализируемый раствор раствором хлорида бария:



Так как $K_s^0(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-11}$, а $S(\text{BaSO}_4) = 1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то для достижения полноты осаждения сульфат-ионов берется обычно 50% избыток осадителя.

При осаждении сульфата бария следует избегать прибавления большого избытка осадителя, т.к. при этом совместно с сульфатом бария может соосаждаться хлорид бария, а в присутствии нитрат-ионов – нитрат бария.

Опасность соосаждения является большим недостатком сульфата бария как осаждаемой формы. Вторым его недостатком является то, что он обычно образует очень мелкие кристаллы, способные проходить через поры фильтра при фильтровании. Для получения более крупных кристаллов осадка необходимо:

а) осаждение вести из разбавленного раствора анализируемого вещества разбавленным раствором осадителя;

б) осаждать сульфат бария из горячего анализируемого раствора горячим раствором осадителя;

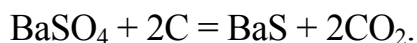
в) раствор осадителя прибавлять по каплям (особенно в начале осаждения) при непрерывном перемешивании реакционной смеси;

г) вести осаждение сульфата бария в присутствии реагентов, повышающих растворимость осадка (при анализе нейтрального раствора перед осаждением BaSO_4 добавляется разбавленный раствор хлороводородной кислоты).

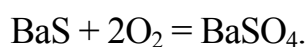
Для укрупнения частиц осадок выдерживается под маточным раствором не менее 12–24 ч или нагревается в течение часа при температуре, близкой к температуре кипения раствора. В условиях учебной лаборатории раствор с осадком оставляют для созревания до следующего занятия.

Осадок сульфата бария после созревания фильтруют через плотный беззольный фильтр «синяя лента» и промывают холодной дистиллированной водой. Следует избегать длительного промывания осадка для уменьшения потерь из-за достаточно большой растворимости сульфата бария в воде.

Необходимо иметь в виду, что при озолении фильтра возможно частичное восстановление сульфата бария до сульфида:



Поэтому прокаливание осадка в муфельной печи рекомендуется проводить в условиях, обеспечивающих доступ к осадку кислорода воздуха, необходимого для окисления сульфида бария в сульфат бария:



Гравиметрическую форму получают путем прокаливания осадка в муфельной печи при температуре 700–900°C. При более высокой температуре печи (1400°C) возможно разложение сульфата бария по реакции



Расчет массы серной кислоты в анализируемом растворе производится по массе гравиметрической формы, используя формулу

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{BaSO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4/\text{BaSO}_4),$$

где $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – масса серной кислоты в анализируемом растворе, г; $m(\text{BaSO}_4)$ – масса гравиметрической формы, г; $F(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{BaSO}_4)$ – гравиметрический множитель.

Доведение тигля до постоянной массы

Ход работы

1. Получите у лаборанта предварительно прокаленный при 800°C фарфоровый тигель, запишите его номер в лабораторный журнал и взвесьте вначале на технохимических, а затем на аналитических весах. Массу тигля запишите в лабораторный журнал. Тигель разрешается брать только тигельными щипцами!

2. С помощью муфельных щипцов (щипцы с длинными ручками) поставьте тигель в муфельную печь так, чтобы был виден номер тигля, и прокалите его при 800°C в течение 40–50 мин.

3. После прокаливания выньте тигель из муфельной печи, поставьте его на 20–30 с на лист асбеста, а затем перенесите в эксикатор. Закройте эксикатор крышкой, оставив на 4–5 с небольшое отверстие, через которое из эксикатора выйдет горячий воздух. После этого закройте эксикатор плотно крышкой и перенесите в весовую комнату для охлаждения.

4. Через 25–30 мин взвесьте тигель на аналитических весах и запишите его массу в лабораторный журнал. Если результаты двух взвешиваний отличаются не более чем на 0,0002 г, то считается, что тигель доведен до постоянной массы.

Если же разница в массе тигля превышает 0,0002 г, то необходимо повторить прокаливание в течение 15–20 мин и после охлаждения в эксикаторе еще раз взвесить тигель.

Получение осаждаемой формы

Для осаждения сульфата бария используется 0,2 моль/л раствор хлорида бария. Так как осадитель является нелетучим, то для достижения полноты осаждения сульфата бария берется 50% раствор хлорида бария по сравнению с рассчитанным стехиометрическим количеством.

Рассчитайте с точностью до целых миллилитра объем 0,2 моль/л раствора хлорида бария, требуемый для осаждения 0,2 г H_2SO_4 .

Ход работы

1. Получите у лаборанта в химическом стакане вместимостью 400 мл анализируемый раствор, содержащий серную кислоту. В раствор опущена

стеклянная палочка с резиновым наконечником наружу, которую нельзя вынимать из стакана до начала фильтрования осадка сульфата бария.

2. Разбавьте анализируемый раствор, добавив в него цилиндром 150–170 мл дистиллированной воды. Перемешайте раствор стеклянной палочкой и поставьте нагреваться на песчаную баню до температуры, близкой к температуре кипения. Кипятить раствор нельзя!

3. В другой стакан вместимостью 100 мл отмерьте мерным цилиндром рассчитанный объем 0,2 моль/л раствора хлорида бария. Разбавьте раствор дистиллированной водой до объема 40–50 мл и поставьте нагреваться рядом с анализируемым раствором.

4. Для осаждения сульфата бария горячий раствор хлорида бария медленно, по каплям, с помощью пипетки при непрерывном перемешивании раствора стеклянной палочкой прибавьте к горячему анализируемому раствору. При перемешивании раствора не касайтесь палочкой дна и стенок стакана!

По мере осаждения сульфата бария скорость прибавления раствора хлорида бария можно увеличить.

5. Когда почти весь осадитель прилит, дайте отстояться осадку и проверьте полноту осаждения. Для этого к прозрачной надосадочной жидкости прибавьте по стенке стакана несколько капель раствора осадителя. Если при этом осадок больше не выделяется, то осаждение считается полным.

Для созревания осадка оставьте его под маточным раствором до следующего занятия, накрыв стакан «крышкой» из фильтровальной бумаги, на которой указан номер группы и ваше имя.

Отделение осадка от раствора фильтрованием

Для фильтрования используйте плотный беззольный фильтр «синяя лента» диаметром 7 см.

Ход работы

1. Сложите фильтр и вставьте его в стеклянную воронку. Размер фильтра должен быть таким, чтобы край его был ниже края воронки на 1 см.

Фильтр смочите водой из промывалки и осторожно прижмите его пальцами к стенке воронки. Между фильтром и стенкой воронки не должно быть пузырьков воздуха.

2. Воронку с фильтром вставьте в коническую колбу и приступайте к фильтрованию. Осторожно выньте стеклянную палочку, стараясь не взмучивать осадок, и держите ее в вертикальном положении над средней частью фильтра с той стороны, которая имеет тройной слой. Прислоните носик стакана к средней части палочки и, медленно наклоняя стакан, слейте по палочке на фильтр прозрачную жидкость над осадком. Осадок при этом должен оставаться в стакане. Фильтр заполняется раствором не более чем на три четверти!

3. Слив достаточное количество жидкости на фильтр, медленно приведите стакан в вертикальное положение, ведя носик стакана по палочке кверху. Таким образом предотвращается стекание капель жидкости по внешней стенке стакана. Затем концом палочки прикоснитесь к верхней части фильтра, чтобы снять с нее каплю жидкости, и поставьте палочку в стакан. Стеклопалочка во время фильтрования должна находиться либо над фильтром, либо в стакане!

4. Фильтрование продолжайте до тех пор, пока еще можно сливать жидкость с осадка. Затем, убедившись в прозрачности фильтрата, вылейте его и приступайте к промыванию осадка декантацией.

Промывание осадка

Ход работы

1. К осадку прилейте 20–30 мл холодной дистиллированной воды, смесь перемешайте стеклопалочкой, дайте осадку осесть на дно стакана и затем слейте жидкость по палочке на фильтр. Повторите промывание 4–5 раз. После промывания перенесите осадок на фильтр. Для этого в стакан с осадком прилейте 5–10 мл промывной жидкости (холодной дистиллированной воды), перемешайте смесь стеклопалочкой и мутную жидкость по палочке перелейте на фильтр, следя за тем, чтобы носик стакана касался средней части палочки. Смойте частицы осадка с палочки в стакан струей воды из промывалки.

2. Чистую стеклопалочку положите на край стакана так, чтобы один конец ее лежал в углублении носика, выступая наружу на 2–3 см. Стакан возьмите в левую руку, прижимая палочку к стакану указательным пальцем, и наклоните стакан над фильтром, приведя его в почти горизонтальное положение. При этом палочка занимает почти вертикальное положение, и жидкость из стакана стекает по ней на фильтр. После того как жидкость отфильтруется, в правую руку возьмите промывалку и направьте струю жидкости вначале на стенки, а затем на дно стакана, смывая частицы осадка на фильтр. После того как вся жидкость стечет с фильтра, повторите смывание осадка со стенок и дна стакана, пока весь осадок не будет перенесен на фильтр.

3. Частицы осадка, которые не удалось смыть на фильтр струей воды, снимите с помощью двух кусочков увлажненной фильтровальной бумаги. Одним кусочком снимите частицы осадка, приставшие к стеклопалочке. Другой кусочек фильтровальной бумаги опустите в стакан и, плотно прижимая его резиновым наконечником стеклопалочки, протрите им стенки и дно стакана. Оба кусочка фильтровальной бумаги присоедините к осадку, находящемуся на фильтре.

4. После того как весь осадок перенесен на фильтр, промойте его до полного удаления хлорид-ионов. Для этого струей жидкости из промывалки сначала промойте край фильтра, обводя его струей жидкости 3–4 раза

и смывая осадок вниз. Когда фильтр будет наполовину заполнен водой, прекратите промывание и дайте жидкости полностью стечь с осадка. Продолжайте промывание осадка до отрицательной реакции пробы фильтрата на хлорид-ионы.

Для проверки полноты отмывания осадка соберите в пробирку около 1 мл фильтрата и добавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Отсутствие помутнения раствора указывает на практически полное удаление из осадка хлорид-ионов. В противном случае повторите промывание осадка.

Получение гравиметрической формы

Ход работы

1. Воронку с промытым осадком накройте «крышкой» из фильтровальной бумаги, на которой указаны номер группы и ваше имя. Фильтровальную бумагу проткните в нескольких местах стеклянной палочкой и оставьте до следующего занятия. Если же позволяет время, то поставьте воронку в сушильный шкаф и высушите фильтр до слегка влажного состояния при температуре 100–110°C в течение 25–30 мин. Фильтр пересушивать нельзя, т.к. он становится ломким и возникает опасность потери осадка!

Фильтр с осадком выньте из воронки, сложите установленным образом и поместите в тигель, доведенный до постоянной массы. При складывании фильтра конус его опустите в тигель, чтобы избежать потери осадка при возможном разрыве фильтра!

2. Для озоления фильтра тигель установите на фарфоровый треугольник, рядом на чистую кафельную плитку положите тигельные щипцы и крышку к тиглю. Осторожно нагревайте тигель в верхней части пламени горелки, не допуская воспламенения фильтра. При загорании фильтра быстро отстраните горелку и накройте тигель крышкой!

Озоление заканчивается после прекращения выделения газообразных продуктов.

3. Тигель с осадком после озоления поставьте в эксикатор, перенесите к муфельной печи, нагретой до 800°C, и с помощью муфельных щипцов поставьте тигель в печь. Первое прокаливание проведите в течение 40–50 мин, повторные – в течение 15–20 мин. Прокаливание прекратите, если в результате двух последовательных прокаливаний значения массы тигля с осадком отличаются не более чем на 0,0002 г.

4. Рассчитайте массу серной кислоты в анализируемом растворе.

Математико-статистическая обработка результатов параллельных определений

Для результатов пяти параллельных определений (результаты определения одной и той же массы серной кислоты пятью студентами)

рассчитайте среднее арифметическое значение, доверительный интервал для среднего, относительное стандартное отклонение и относительную погрешность определения.

Узнав у преподавателя действительное значение массы серной кислоты в анализируемом растворе, определите правильность результата анализа, вычислите (в случае необходимости) значение систематической погрешности и определите причины ее возникновения.

Оформление отчета по лабораторной работе

1. Дата начала и окончания выполнения анализа.
2. Номер лабораторной работы и ее название.
3. Сущность методики определения, основные уравнения реакций, краткая схема анализа.
4. Расчет объема осадителя.
5. Результаты взвешиваний по форме:
Весы аналитические №
Тигель №
Масса пустого тигля:
– результат предварительного взвешивания
на техномических весах.....10,5 г;
– после первого прокаливания (50 мин).....10,5045 г;
– после второго прокаливания (20 мин).....10,5042 г;
– после третьего прокаливания (20 мин).....0,5041 г.
Масса тигля с BaSO_4 :
– результат предварительного взвешивания
на техномических весах.....10,9 г;
– после первого прокаливания (50 мин).....10,9086 г;
– после второго прокаливания (20 мин).....10,9080 г;
– после третьего прокаливания (20 мин).....10,9080 г.
Масса гравиметрической формы:
 $10,9080 - 10,5041 = 0,4039$.
6. Расчет результатов единичного определения.
7. Математико-статистическая обработка результатов пяти параллельных определений.

Вопросы

1. Объясните, почему для гравиметрического определения массы серной кислоты в растворе в качестве осадителя используется раствор хлорида, а не нитрата бария.
2. Объясните, почему при осаждении сульфат-ионов берется 50% избыток хлорида бария по сравнению с рассчитанным стехиометрическим количеством. Почему не рекомендуется использовать двукратный избыток?

3. Объясните, с какой целью перед осаждением сульфата бария из нейтральных растворов к анализируемому раствору добавляют разбавленный раствор хлороводородной кислоты. Почему для этой цели нельзя использовать разбавленный раствор азотной кислоты?

4. Перечислите условия, в которых осаждают сульфат бария, и обоснуйте их выбор.

5. Объясните, почему при осаждении сульфата бария раствор следует перемешивать, не касаясь стенок и дна стакана стеклянной палочкой.

6. Объясните, как проверяют полноту осаждения серной кислоты в виде сульфата бария.

7. Объясните, почему перед фильтрованием осадок сульфата бария выдерживают под маточным раствором в течение длительного времени и как можно ускорить созревание осадка.

8. Перечислите основные источники загрязнения осаждаемой формы при осаждении серной кислоты в виде сульфата бария.

9. Объясните, почему промывание осадка сульфата бария проводят холодной дистиллированной водой, а не разбавленным раствором осадителя.

10. Объясните, как проверяют полноту отмывания осадка сульфата бария от примеси хлорида бария.

11. Обоснуйте выбор фильтра, используемого для отделения осадка сульфата бария от маточного раствора.

12. Объясните, как выполняется фильтрование при отделении осадка сульфата бария от маточного раствора.

13. Объясните, почему в случае сульфата бария нельзя гравиметрическую форму получить высушиванием осадка в сушильном шкафу.

14. Объясните, как проводится озоление фильтра с осадком сульфата бария.

15. Укажите значение температуры, при которой прокаливают пустой тигель и тигель с осадком сульфата бария. Объясните, что может произойти с осадком сульфата бария в случае прокаливания его при температуре около 1400°C .

16. Приведите формулы для расчета массы серной кислоты, массы сульфат-ионов и массы серы, если известна масса гравиметрической формы.

17. Назовите возможные источники возникновения систематических погрешностей при определении массы серной кислоты в растворе методом осаждения.

18. Объясните, почему при выполнении анализа обычно ограничиваются пятью параллельными определениями.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Титриметрический (объемный) анализ объединяет группу методов количественного химического анализа, основанных на процессе титрова-

ния. Он заключается в измерении объема раствора реагента, израсходованного на эквивалентное взаимодействие с определяемым веществом. По концентрации и объему раствора реагента вычисляют содержание определяемого вещества. Титриметрический метод анализа применим для определения средних и больших содержаний веществ (свыше 1%).

Реакции, используемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- реакция должна протекать количественно, т.е. константа равновесия реакции должна быть достаточно велика;
- реакция должна проходить быстро;
- реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций;
- должен существовать способ определения окончания реакции.

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе. В зависимости от типа реакции, которая лежит в основе определения, различают следующие методы титриметрического анализа: *кисотно-основное титрование, окислительно-восстановительное титрование, осадительное титрование и комплексиметрическое титрование.*

По способу индикации конечной точки различают *визуальное, потенциометрическое, фотометрическое, кондуктометрическое, амперометрическое титрование* и др. В зависимости от способа проведения титрование бывает *прямым, обратным, косвенным (по заместителю).* Титрование можно проводить из *отдельных навесок и пипетированием.* В первом случае титруют все количество определяемого вещества. При пипетировании исследуемый раствор (или навеску вещества) количественно переносят в мерную колбу, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Далее из мерной колбы отбирают пипеткой несколько проб раствора (аликвоты) для параллельных титрований.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Титрование – процесс постепенного контролируемого приливания раствора с точно известной концентрацией к определенному объему другого раствора.

Титрант (титрованный, рабочий раствор) – раствор, который приливают, имеет точно известную концентрацию.

Титруемый раствор – раствор, к которому приливают титрант.

Титриметрическая система – смесь веществ, образовавшаяся при взаимодействии титранта и титруемого вещества.

Точка эквивалентности (ТЭ) – момент титрования, когда число эквивалентов титранта равно числу эквивалентов определяемого вещества.

Индикатор – вещество или прибор, применяемые для установления конечной точки титрования, которая обычно мало отличается от точки эквивалентности.

Степень оттитрованности (f) – отношение количества эквивалентов титранта, пошедшего на титрование в любой момент титрования, к исходному количеству эквивалентов определяемого вещества:

$$f = \frac{c(1/z \text{ T}) \cdot V(\text{T})}{c(1/z \text{ X}) \cdot V(\text{X})},$$

где $c(1/z \text{ T})$ и $c(1/z \text{ X})$ – молярные концентрации эквивалентов титранта и титруемого вещества соответственно; $V(\text{X})$ – исходный объем титруемого вещества; $V(\text{T})$ – добавленный объем титранта.

Стандарт (исходное вещество, установочное вещество) – химическое соединение, используемое для приготовления раствора с точно известной концентрацией (первичный стандарт), удовлетворяющее ряду требований:

- вещество должно быть химически чистым;
- состав вещества должен строго соответствовать формуле;
- вещество должно быть устойчивым при хранении в твердом виде и в растворе;
- вещество должно иметь большую молярную массу эквивалента.

Лишь немногие вещества удовлетворяют этим требованиям.

Стандартизация титранта – процесс определения точной концентрации титранта титрованием ранее стандартизированного раствора или установочного вещества.

Фиксанал – запаянная ампула, в которой находится определенное количество соответствующего вещества. Фиксаналы используют для приготовления растворов первичных стандартов. Ампулу разбивают над воронкой, помещенной в мерную колбу, вещество смывают дистиллированной водой и раствор доводят до метки.

Прямое титрование – один из способов титрования, когда определяемое вещество в процессе титрования непосредственно реагирует с веществом рабочего (стандартного) раствора. Например, титрование кислот основаниями и наоборот.

Обратное титрование – один из способов титрования, когда к анализируемому веществу добавляют известное количество другого вещества, а затем избыток этого вещества, не вступившего в реакцию, оттитровывают соответствующим стандартным раствором.

Титрование по заместителю – один из способов титрования, когда после реакции определяемого вещества с избытком вспомогательного реагента оттитровывают продукт реакции, количество эквивалентов которого в точности равно количеству эквивалентов определяемого вещества.

РАБОТА С ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ПОСУДОЙ

Точные объемы растворов в титриметрическом анализе отмеряют с помощью измерительной посуды – *мерных колб, пипеток, бюреток*.

Титрование проводят, приливая титрант из бюретки (градуированной стеклянной трубки) к раствору определяемого вещества.

Бюретка градуирована в сантиметрах кубических (см^3) с делениями через 0,1 или 0,2 сантиметра кубических (см^3). По системе СИ рекомендуется выражать объемы в дециметрах кубических (дм^3) и сантиметрах кубических (см^3), однако допускаются и старые единицы: литры и миллилитры. 1 л занимает объем 1 дм^3 , 1 мл – 1 см^3 . Обычные бюретки имеют емкость 10, 25 и 50 см^3 (мл), а отсчет объема раствора в них дает три цифровых знака – десятки, единицы и десятые доли миллилитра. Сотые доли миллилитра определяют приближенно.

Мерные колбы обычно имеют емкость 25, 50, 100, 200, 250, 500 и 1000 см^3 (мл). Пипетки обычно делают объемом 5, 10, 15, 20, 25, 50 см^3 (мл).

Пользуясь мерной посудой, следует помнить, что ее емкость часто неточно соответствует обозначенной. Посуда первого класса емкостью более 10 мл пригодна для работы с точностью 0,1%, для посуды второго класса допускаемые отклонения вдвое больше.

Заполнение бюреток раствором

Чистую бюретку заполняют на $\frac{1}{3}$ титрантом, убеждаются в исправности затвора и отсутствии в нем пузырька воздуха. Для этого кончик бюретки поднимают и слегка открывают зажим. Если жидкость идет ровной струей, без пузырьков воздуха, бюретка заполнена правильно. Наклоняя и поворачивая бюретку, смачивают стенки раствором, после чего сливают почти весь раствор через носик. Перед началом титрования бюретку устанавливают строго вертикально и заполняют титрантом до нуля. При этом уровень мениска жидкости вогнутой частью должен совпадать с нулевым делением шкалы (нулевое деление должно находиться на уровне глаз) для бесцветных растворов. Для окрашенных растворов нуль устанавливают по верхнему краю мениска.

Отмеривание растворов пипеткой

Чистую пипетку с помощью резиновой груши заполняют титруемым раствором до начала расширения. Закрыв верхний конец указательным пальцем, несколько раз поворачивают пипетку, стараясь смочить раствором всю внутреннюю поверхность немного выше метки. Сливают раствор.

Теперь заполняют пипетку с помощью резиновой груши немного выше метки. Снимают грушу, отверстие слегка закрывают пальцем, держа метку пипетки на уровне глаз, осторожно сливают избыток раствора так,

чтобы мениск жидкости вогнутой частью совпадал с меткой. После этого отверстие пипетки зажимают и переносят ее в другой сосуд. Верхнюю часть пипетки открывают и дают жидкости спокойно вытечь. После того как жидкость из пипетки стечет, последние капли сливают, касаясь стенки сосуда, в который выливают жидкость. Затем пипетку вынимают, не обращая внимания на жидкость, которая в ней осталась. Выдуть жидкость из пипетки нельзя.

ПРАВИЛА ТИТРОВАНИЯ

Место, где проводится титрование, должно быть хорошо подготовлено и освещено. На основание штатива с бюреткой следует положить лист белой бумаги. Бюретку укрепляют параллельно стержню штатива.

Титруют малыми порциями – по каплям. Открывают зажим бюретки левой рукой, а колбу для титрования держат правой, постоянно перемешивая ее содержимое вращательными движениями. После вытекания раствора отсчет делений на бюретке производят через 20–30 с, чтобы дать возможность стечь жидкости, оставшейся на стенках бюретки.

Отсчет снимают по нижнему (бесцветные растворы) или по верхнему (окрашенные растворы) краю мениска. Мениск должен находиться на уровне глаз. Для получения достоверных результатов повторяют титрование не менее трех раз. Каждое повторное титрование начинают с нулевого отсчета бюретки.

ПОГРЕШНОСТИ ТИТРОВАНИЯ

При титровании возможны случайные и систематические погрешности. Случайные погрешности связаны с измерением объема и массы навески, систематические (индикаторные) появляются при несоответствии точки конца титрования точке эквивалентности.

Погрешности измерения растворов возникают вследствие неточности отмеривания растворов вещества и титранта. Они складываются из объема одной капли ($V \sim 0,05$ мл), которой обычно перетитровывают раствор, и погрешности калибровки измерителей (бюретки, пипетки, мерной колбы), у которых допускаются отклонения $\pm(0,01-0,02)$ мл. Относительная погрешность титрования зависит от объема затраченного титранта или титруемого раствора и равна

$$\pm \frac{v \cdot 100}{V} \%,$$

где v – сумма объема капли ($\sim 0,05$ мл) и отклонений в объеме бюретки ($-0,02$ мл) и пипетки ($\sim 0,02$ мл); V – объем титруемого раствора или титранта, мл.

ВЫЧИСЛЕНИЯ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Для выполнения титриметрического анализа необходимы растворы определяемого вещества (X), титранты (Т) и другие растворы.

Расчеты при приготовлении растворов

Масса навески вещества А, необходимой для приготовления определенного объема раствора с заданной концентрацией, рассчитывают по формулам

$$m(A) = c(A) \cdot M(A) \cdot V(A); \quad (1)$$

$$m(A) = c(\frac{1}{z}A) \cdot M(\frac{1}{z}A) \cdot V(A), \quad (2)$$

где $m(A)$ – масса вещества А, г; растворенная в объеме раствора V (л); $M(A)$ – молярная масса вещества А, г/моль; $c(A)$ – молярная концентрация раствора вещества А, моль/л; $M(\frac{1}{z}A)$ – молярная масса эквивалента вещества А, г/моль; $c(\frac{1}{z}A)$ – молярная концентрация эквивалента вещества А, моль/л; $\frac{1}{z}$ – фактор эквивалентности; $V(A)$ – объем раствора вещества А, дм^3 (л).

Концентрацию и титр полученного раствора рассчитывают по формулам (3)–(5):

$$c(A) = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V(A)}; \quad (3)$$

$$c(\frac{1}{z}A) = \frac{m(A)}{M(\frac{1}{z}A) \cdot V(A)}; \quad (4)$$

$$T(A) = \frac{m(A)}{1000 \cdot V(A)}. \quad (5)$$

Расчеты при стандартизации титранта

Стандартизация титранта проводится методом отдельных навесок или методом пипетирования (аликвот).

В методе отдельных навесок навеска стандартного (установочного) вещества растворяется в воде, и весь полученный раствор титруется раствором титранта. В этом случае молярная концентрация эквивалента титранта $c(\frac{1}{z}T)$ рассчитывается по формуле

$$c(\frac{1}{z}T) = \frac{m(A)}{M(\frac{1}{z}A) \cdot V(T)}, \quad (6)$$

где $m(A)$ – масса навески стандарта (установочного вещества), г; $M(\frac{1}{z}A)$ – молярная масса эквивалента стандарта, г/моль; $V(T)$ – объем титранта, пошедшего на титрование, л.

В методе пипетирования (аликвот) известный объем стандартного раствора $V(A)$ с концентрацией $c(\frac{1}{z}A)$ титруется раствором титранта. Молярная концентрация эквивалентов титранта рассчитывается по формуле

$$c(\frac{1}{z}T) = \frac{c(\frac{1}{z}A) \cdot V(A)}{V(T)}. \quad (7)$$

Титр титранта $T(T)$ (г/мл) рассчитывают по формуле

$$T(T) = \frac{c(\frac{1}{z}T) \cdot M(\frac{1}{z}T)}{1000}, \quad (8)$$

где $M(\frac{1}{z}T)$ – молярная масса эквивалента титранта, г/моль. Титриметрический фактор пересчета по определяемому веществу $t(T/X)$ рассчитывается из выражения

$$t(T/X) = \frac{T(T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{M(\frac{1}{z}T)} = \frac{c(\frac{1}{z}T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{1000}, \quad (9)$$

где $M(\frac{1}{z}X)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль.

Расчеты при титровании определяемого вещества

Результаты анализа представляют в виде содержания вещества в граммах или массовой доли определяемого вещества.

В титриметрическом анализе используют реакции, протекающие в стехиометрических отношениях, к которым применим закон эквивалентов, поэтому в точке эквивалентности при прямом и заместительном титровании

$$n(\frac{1}{z}X) = n(\frac{1}{z}T),$$

где $n(\frac{1}{z}X)$ – количество вещества эквивалента определяемого вещества, моль; $n(\frac{1}{z}T)$ – количество вещества эквивалента титранта, моль.

Если навеска анализируемого образца массой $m(X)$, содержащая определяемое вещество, растворяется в воде (или другом растворителе) и полученный раствор титруется раствором титранта объемом $V(T)$ с концентрацией $c(\frac{1}{z}T)$ (метод отдельных навесок), то закон эквивалентов имеет вид:

$$\frac{m(X)}{M(\frac{1}{z}X)} = c(\frac{1}{z}T) \cdot V(T), \quad (9)$$

где $m(X)$ – масса определяемого вещества X в навеске.

Отсюда масса определяемого вещества X в навеске равна:

$$m(X) = c(\frac{1}{z}T) \cdot V(T) \cdot M(\frac{1}{z}X). \quad (10)$$

Массу определяемого вещества можно рассчитать, используя титриметрический фактор пересчета (титр по определяемому веществу) $t(T/X)$:

$$m(X) = t(T/X) \cdot V(T) \cdot 10^3. \quad (11)$$

При титровании аликвотной доли раствора определяемого вещества объемом $V(X)$ титрантом (метод пипетирования) закон эквивалентов имеет вид:

$$c(\frac{1}{z}X) \cdot V(X) = c(\frac{1}{z}T) \cdot V(T),$$

где $c(\frac{1}{z}X)$ – молярная концентрация эквивалента определяемого вещества, моль/л.

Откуда

$$c(\frac{1}{z}X) = \frac{c(\frac{1}{z}T) \cdot V(T)}{V(X)}, \quad (12)$$

а масса определяемого вещества в колбе объемом V_K :

$$m(X) = c(\frac{1}{z}X) \cdot V_K \cdot M(\frac{1}{z}X) = \frac{c(\frac{1}{z}T) \cdot V(T) \cdot M(\frac{1}{z}X)}{V(X)} \cdot V_K. \quad (13)$$

При использовании титриметрического фактора пересчета имеем:

$$m(X) = t(T/X) \cdot V(T) \cdot 10^3 \cdot \frac{V_K}{V(X)}. \quad (14)$$

Массовая доля вещества X в анализируемом образце массой m рассчитывается в долях по формуле

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m} \quad (15)$$

или в процентах

$$\omega\%(X) = \frac{m(X)}{m} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где $\omega(X)$ – массовая доля вещества X в образце; $\omega\%(X)$ – массовая доля вещества X в образце, %; $m(X)$ – масса вещества X в образце.

ОФОРМЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ТИТРИМЕТРИИ

Лабораторные работы (часть работы) по титриметрии рекомендуется оформлять по нижеприведенной форме.

Форма отчета по титриметрии

Стандартизация титранта

Способ подготовки титруемого раствора: (пипетирования, отдельных навесок)

Титруемое вещество (А): (стандарт)

$$V(A) = V_{\text{ппп}} = c \left(\frac{1}{z} A \right) =$$

Титрант (Т):

Индикатор:

Уравнение реакции:

Способ проведения титрования:

(прямое, заместительное, обратное)

Формулы для расчета:

Результаты титрования:

№ титрования	$V(T)$, мл	$V_{\text{ср}}(T)$, мл
1		
2		
3		

Расчет:

Определение массы вещества

Способ подготовки титруемого раствора:

Титруемое вещество (Х):

$$V_K = V(X) = Y_{\text{ппп}} =$$

Титрант (Т):

$$c\left(\frac{1}{z}T\right) =$$

Индикатор:

Уравнение реакции:

Способ проведения титрования:

Формулы для расчета:

Результаты титрования:

№ титрования	$V(T)$, мл	$V_{cp}(T)$, мл
1		
2		
3		

Расчет:

Математическая обработка:

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кислотно-основное титрование – это титриметрический метод анализа, основанный на взаимодействии кислот и оснований. Различают *ацидиметрическое* (титрант – кислота) и *алкалиметрическое* (титрант – основание) титрование. Ацидиметрическое титрование применяют для определения сильных и слабых оснований, основных солей, солей слабых кислот. Алкалиметрическое титрование – для определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований.

ТИТРАНТЫ И СТАНДАРТЫ В КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ТИТРОВАНИИ

Титрантами обычно служат растворы сильных кислот HCl и H_2SO_4 или щелочей $NaOH$, KOH с молярной концентрацией эквивалентов 0,1 моль/л. Применение более концентрированных титрантов часто нежелательно из-за повышения ошибок титрования, разбавленные растворы неудобны из-за слабого действия на индикаторы.

В качестве стандартов (установочных веществ) применяют тетраборат натрия, карбонат натрия и щавелевую кислоту; с помощью тетрабората и карбоната натрия устанавливают титр и молярную концентрацию эквивалентов растворов кислот, с помощью щавелевой кислоты – растворов щелочей.

Если имеются фиксаналы, содержащие 0,1000 моль $NaOH$, HCl , $\frac{1}{2}H_2SO_4$, то титранты готовят из них, не проводя установки титра титранта. Выпускаются также фиксаналы стандартов, которые можно использовать для стандартизации титранта.

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pK	pT	Интервал изменения окраски, единицы pH	Окраска	
				Кислая форма	Щелочная форма
Тимоловый синий	1,7	2	1,2–2,8	красная	желтая
Метиловый оранжевый	3,7	4	3,0–4,4	красная	желтая
Метиловый красный	5,1	5	4,4–6,2	красная	желтая
Лакмус		7	5,0–8,0	красная	синяя
Фенолфталеин	9,2	9	8,2–10,0	бесцв.	малин.
Тимолфталеин	9,7	10	9,4–10,5	бесцв.	синяя
Ализариновый желтый	10,7	11	10,0–12,0	желтая	фиолет.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Приготовление раствора HCl с молярной концентрацией 0,1 моль/л

1. Измерьте ареометром плотность концентрированной HCl, определите по таблице ее молярную концентрацию.
2. Рассчитайте количество миллилитров концентрированной HCl и воды, необходимое для приготовления 0,5 л раствора с $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л.
3. В чистую склянку для кислоты отмерьте мерным цилиндром рассчитанное количество концентрированной HCl, добавьте необходимый объем дистиллированной воды и хорошо перемешайте. Полученный раствор имеет приблизительную концентрацию 0,1 моль/л, для уточнения которой его стандартизируют.

Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия

Тетраборат натрия должен быть свежеперекристаллизованным и отвечать формуле $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Рассчитайте массу навески декагидрата тетрабората натрия, необходимой для приготовления 100,0 мл раствора с $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$, равной 0,1000 моль/л. $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,69$ г/моль.

Ход работы

1. Взвесьте тетраборат натрия на аналитических весах. Навеска не обязательно должна точно соответствовать расчету, но массу ее определите с точностью до 0,0002 г.

Вначале определите массу лоточка (или часового стекла), на котором берут навеску, на технохимических весах. Затем взвесьте лоточек вместе с тетраборатом натрия на технохимических, а затем на аналитических весах и запишите массу. Соль ссыпьте в заранее подготовленный чистый стакан и взвесьте лоточек с остатком прилипших к нему кристаллов на аналитических весах. По разности взвешивания на аналитических весах найдите массу навески.

Результат взвешивания на аналитических весах запишите в тетрадь по форме:

Масса лоточка (стекла) с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – m_1 .

Масса лоточка (стекла) с остатками $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – m_2 .

Масса $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $m_1 - m_2$.

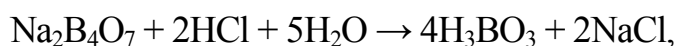
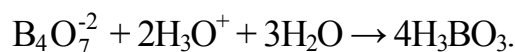
2. Влейте в стакан с навеской около 50 мл дистиллированной воды и подогрейте до полного растворения соли. Раствор перенесите в мерную колбу, пользуясь маленькой воронкой. Стакан и воронку несколько раз промойте дистиллированной водой. Доведите раствор в колбе до метки, закройте пробкой и хорошо перемешайте, перевернув 5–6 раз.

3. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов и титр полученного раствора.

Стандартизация раствора хлороводородной кислоты

Стандартизация проводится способом пипетирования (аликвот).

Реакция нейтрализации тетрабората натрия хлороводородной (соляной) кислотой:



Ход работы

1. Приготовленным раствором HCl заполните бюретку и установите уровень раствора на нулевой отметке.

2. В колбу для титрования отмерьте с помощью пипетки раствор тетрабората натрия, добавьте около 20 мл дистиллированной воды и 2 капли индикатора (метилового оранжевого).

В другую такую же колбу налейте 30 мл дистиллированной воды, 2 капли метилового оранжевого и 2 капли HCl с концентрацией 0,1 моль/л; это «свидетель» – образец окраски, до которой будете проводить титрование.

3. Оттитруйте раствор тетрабората натрия до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование проводите с соблюдением правил техники титрования. Вначале раствор хлороводородной кислоты приливайте по 0,3–0,5 мл. В месте падения капель раствор краснеет, но красное

пятно быстро исчезает. К концу титрования исчезновение красной окраски замедлится, после этого порции добавленного титранта надо уменьшать до 1–2 капель. Конец реакции определите по стойкому изменению окраски раствора и сходству ее с цветом «свидетеля».

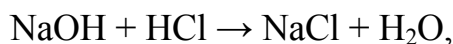
Титрование проводят не менее 3–4 раз до получения воспроизводимых результатов. Разница между объемами титранта не должна превышать 0,1 мл.

4. Рассчитайте молярную концентрацию HCl в растворе, его титр, титриметрический фактор пересчета по NaOH и NH₃.

Раствор с точно известной концентрацией считается стандартным.

Определение концентрации раствора гидроксида натрия

Стандартизацию проводят способом пипетирования (аликвот). Титрантом является стандартизированный раствор HCl. Уравнение реакции:



Ход работы

1. Заполните бюретку приготовленной вами хлороводородной кислотой.

2. Отмерьте пипеткой раствор NaOH, перенесите в колбу для титрования. Добавьте дистиллированной воды и 2–3 капли фенолфталеина.

3. Оттитруйте щелочь хлороводородной кислотой до исчезновения розовой окраски фенолфталеина. Титрование повторите не менее трех раз до получения сходящихся результатов.

4. Рассчитайте молярную концентрацию раствора NaOH по формуле.

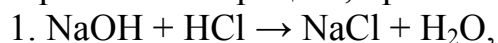
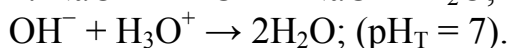
5. Проведите математическую обработку, используя результаты стандартизации этого же раствора, полученные другими студентами.

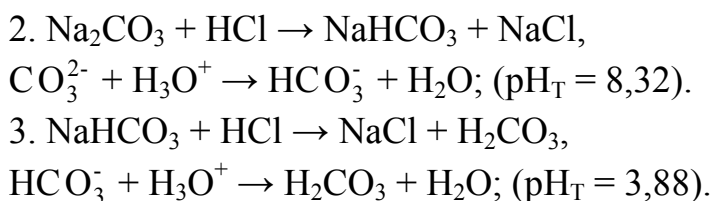
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ЩЕЛОЧИ И КАРБОНАТА НАТРИЯ ПРИ ИХ СОВМЕСТИМ ОМ ПРИСУТСТВИИ

Щелочи поглощают из воздуха CO₂, превращаясь в соответствующие карбонаты. Определение проводят способом пипетирования (аликвот). Титрантом является стандартизированный раствор HCl.

Взаимодействие смеси NaOH и Na₂CO₃ с сильной кислотой можно рассматривать как процесс, протекающий в три стадии:





При титровании с фенолфталеином (интервал pH изменения окраски 8,2–10,0) идут первый и второй процессы. Третий процесс может быть проведен с метиловым оранжевым (интервал перехода окраски 3,0–4,4).

Эти определения ведут последовательно, не дополняя бюретку кислотой.

Если на титрование с фенолфталеином пошло V_1 мл HCl, а на титрование с метиловым оранжевым – V_2 мл HCl, то объем кислоты, вступившей в реакцию с HCO_3^- , равен $(V_2 - V_1)$ мл; а с CO_3^{2-} – $2(V_2 - V_1)$ мл. Объем кислоты, прореагировавшей со щелочью, определяется выражением $[V_2 - 2(V_2 - V_1)] = (2V_1 - V_2)$ мл.

Масса гидроксида натрия и карбоната натрия рассчитываются в соответствии с выражением

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{NaOH}}(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_K,$$

где $V_{\text{NaOH}}(\text{HCl}) = (2V_1 - V_2) \cdot 10^{-3}$ л, $V(\text{NaOH})$ – аликвота анализируемого раствора, равная вместимости пипетки, л; V_K – объем анализируемого раствора, равный вместимости мерной колбы, л;

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{HCl})}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V_K,$$

где $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{HCl}) = 2(V_2 - V_1) \cdot 10^{-3}$ л.

Ход работы

1. Получите у лаборанта раствор смеси NaOH и Na_2CO_3 . Добавьте дистиллированной воды до метки. Перемешайте.

2. Заполните бюретку приготовленной вами хлороводородной кислотой.

3. Отмерьте пипеткой раствор смеси NaOH и Na_2CO_3 и перенесите в колбу для титрования. Добавьте дистиллированной воды и 2–3 капли фенолфталеина. Оттитруйте аликвоту анализируемого раствора хлороводородной кислоты до исчезновения розовой окраски.

4. В этот же раствор добавьте 3–5 капель метилового оранжевого. При этом раствор станет желтым. Оттитруйте его хлороводородной кислотой до оранжевой окраски.

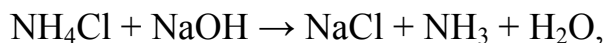
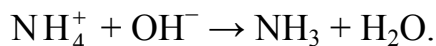
5. Титрование повторите три раза до получения сходящихся результатов.

6. Рассчитайте массу NaOH и Na_2CO_3 в растворе.

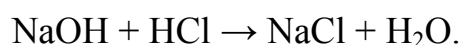
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ АММИАКА В СОЛЯХ АММОНИЯ

Для определения аммиака в аммонийных солях используют обратное титрование. К соли аммония добавляют избыток титрованного раствора щелочи и смесь нагревают для удаления аммиака:



Избыток прибавленной щелочи затем оттитровывают раствором HCl с молярной концентрацией 0,1 моль/л по метиловому оранжевому:



При обратном титровании масса определяемого вещества $m(X)$ в колбе вместимостью V_K в общем виде равна

$$m(X) = \frac{c(\frac{1}{z} T_1) \cdot V(T_1) - c(\frac{1}{z} T_2) \cdot V(T_2)}{V(X)} \cdot V_K \cdot M(\frac{1}{z} X),$$

где T_1 – первый титрант; T_2 – второй титрант; $V(X)$ – объем раствора определяемого вещества, взятого для титрования, равный вместимости пипетки (объем аликвоты).

В случае определения массы аммиака:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NH}_4\text{Cl})} \cdot V_K \cdot M(\text{NH}_3).$$

Ход работы

1. Получите у лаборанта раствор соли аммония в мерную колбу. Добавьте дистиллированной воды до метки и перемешайте.

2. Отмерьте пипеткой раствор соли аммония, перенесите в коническую колбу. В эту же колбу отмерьте пипеткой 25,00 или 20,00 мл титрованного раствора NaOH.

3. Нагрейте смесь на водяной или песчаной бане до полного выделения аммиака. Прекращение выделения NH_3 проконтролируйте по бумажке, смоченной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, внося ее в пары, выделяющиеся из колбы, или по отсутствию запаха аммиака. К охлажденной смеси добавьте 2–3 капли метилового оранжевого.

4. Заполните бюретку приготовленной вами хлороводородной кислотой и оттитруйте оставшуюся в колбе для титрования щелочь. Титрование повторите не менее трех раз.

5. Рассчитайте массу аммиака в соли аммония.

Вопросы

1. Как классифицируют методы кислотно-основного титрования?
2. Какие титранты используют в кислотно-основном титровании?
3. Какие вещества можно определять методом кислотно-основного титрования?
4. Как приготовить рабочие растворы кислот (HCl , H_2SO_4) и щелочей (NaOH , KOH), определить их молярную концентрацию эквивалентов?
5. Как отсчитывают объемы бесцветных и окрашенных растворов?

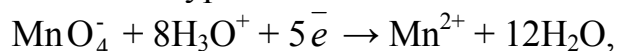
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

Окислительно-восстановительное титрование основано на реакциях окисления–восстановления.

Для количественного анализа подходят реакции, которые протекают быстро, количественно, по стехиометрии и позволяют фиксировать точку эквивалентности (конечную точку титрования). Титрантами в методах редоксиметрии служат растворы окислителей и восстановителей. Чаще употребляются растворы окислителей в связи с их большей устойчивостью.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

Метод основан на реакциях окисления ионом перманганата (MnO_4^-) восстановителей. Титрант – раствор перманганата калия. Титрование обычно проводят в кислой среде (в присутствии серной кислоты). При этом проходит полуреакция



для которой $E^0 = 1,51 \text{ В}$, $M(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 31,608 \text{ г/моль}$.

KMnO_4 – сильный окислитель, в растворах он легко восстанавливается разными органическими веществами, присутствующими в воздухе и в воде. Поэтому раствор KMnO_4 готовят за 2–3 недели до стандартизации и хранят в склянке из темного стекла.

Окисленная форма этой пары имеет интенсивную фиолетовую окраску, восстановленная – бесцветна. При титровании восстановителей, не дающих окрашенных продуктов, точку эквивалентности фиксируют безындикаторным способом. Одна избыточная капля KMnO_4 окрашивает бесцветный титруемый раствор в розовый цвет.

Для стандартизации раствора перманганата калия наиболее удобны щавелевая кислота и ее соли.

Перманганатометрия применяется для анализа ряда химических соединений и лекарственных препаратов, обладающих восстановительными свойствами – H_2O_2 , MnO_2 , NaNO_2 , Fe^{2+} .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА KMnO_4 И ЕГО СТАНДАРТИЗАЦИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ЖЕЛЕЗА(II) В РАСТВОРЕ

Рассчитайте массу навески перманганата калия, необходимой для приготовления 0,2 л раствора с молярной концентрацией эквивалентов 0,1 моль/л.

Ход работы

1. Взвесьте на технических весах в бюксе (на часовом стекле) нужное количество KMnO_4 :

- масса бюкса;
- масса бюкса с KMnO_4 ;
- масса KMnO_4 .

2. Перенесите навеску KMnO_4 в чистый стакан на 250–400 мл и добавьте цилиндром 200 мл дистиллированной воды, хорошо перемешайте.

3. Примерно через час снова перемешайте раствор и отфильтруйте через стеклянную вату (или стеклянный фильтр) для отделения нерастворившихся кристаллов и осадка $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Рассчитайте массу навески щавелевой кислоты дигидрата, необходимой для приготовления 100,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалентов 0,1000 моль/л:

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = 63,03 \text{ г/моль}.$$

1. Взвесьте в сухом стаканчике на аналитических весах вычисленное количество щавелевой кислоты. Навеска может отличаться от расчетной, но должна быть взвешена с точностью 0,0002 г:

- масса стаканчика;
- масса стаканчика с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- масса $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

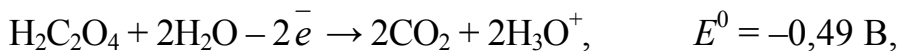
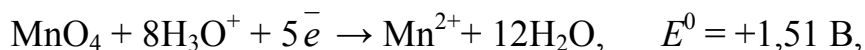
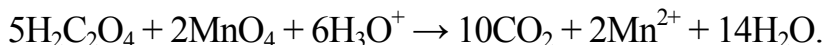
2. Добавьте в стаканчик с щавелевой кислотой 25 мл дистиллированной воды и нагрейте на водяной бане до полного растворения навески. Раствор количественно перенесите через воронку в мерную колбу, охладите, доведите до метки дистиллированной водой и хорошо перемешайте.

3. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора щавелевой кислоты.

Стандартизация раствора KMnO_4

Титрантом служит раствор KMnO_4 , титруемый раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде характеризуется следующими полуреакциями и стандартными потенциалами:



1. Заполните бюретку раствором перманганата калия. Установите уровень жидкости на нулевом делении по верхнему краю мениска.

2. Пипеткой отмерьте раствор щавелевой кислоты, перенесите его в колбу для титрования. Добавьте туда 15 мл раствора H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л, немного воды и нагрейте этот раствор до $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Не доводите раствор до кипения, т.к. при этом происходит разложение щавелевой кислоты.

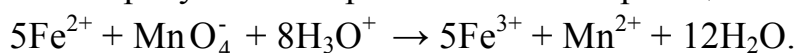
3. Оттитруйте горячий раствор кислоты перманганатом калия. В начале титрования реакция идет медленно, первые капли раствора перманганата калия обесцвечиваются с трудом. Поэтому прибавление первого миллилитра раствора перманганата калия нужно проводить очень медленно. После того как образуются ионы Mn^{2+} , являющиеся катализатором окисления щавелевой кислоты, скорость реакции увеличивается, и титрование можно вести быстро, прибавляя раствор KMnO_4 маленькими порциями и хорошо перемешивая раствор в колбе. Новую порцию раствора перманганата калия следует прибавлять только после того, как раствор в колбе обесцветился от предыдущей. Конец титрования определяется по изменению цвета раствора в колбе: бесцветный раствор становится розовым от одной лишней капли раствора перманганата.

Проведите несколько титрований до получения сходящихся результатов.

4. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора KMnO_4 , титриметрический фактор пересчета по железу.

Определение массы железа(II) в растворе

Определение железа(II) проводят прямым титрованием раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты по реакции



Титрование надо проводить при комнатной температуре, при нагревании происходит окисление железа(II) кислородом воздуха.

В результате реакции образуются окрашенные ионы Fe^{3+} , которые могут мешать определению конечной точки титрования. Изменение цвета

раствора в конце титрования наблюдается более отчетливо при добавлении 5 мл 85% фосфорной кислоты. Последняя образует с ионами железа(III) бесцветный комплекс $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2^-$, поэтому раствор в конце титрования не желтеет от накопления в нем Fe^{3+} -ионов.

Ход работы

1. Получите у лаборанта мерную колбу с раствором соли железа(II), доведите объем до метки дистиллированной водой, закройте колбу пробкой и хорошо перемешайте.
2. Заполните бюретку стандартизированным раствором KMnO_4 .
3. Отмерьте пипеткой раствор соли железа(II), перенесите его в колбу для титрования, добавьте 15 мл 1 моль/л H_2SO_4 и немного воды.
4. Оттитруйте раствор соли железа(II) перманганатом калия до появления не исчезающей розовой окраски. Проведите несколько титрований до получения сходящихся результатов.
5. Рассчитайте массу железа(II) в растворе.

Вопросы

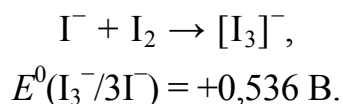
1. Любая ли окислительно-восстановительная реакция может быть использована в титриметрическом анализе?
2. Какие индикаторы применяют в окислительно-восстановительном титровании?
3. Какие методы окислительно-восстановительного титрования применяют в химическом анализе?
4. В какой среде предпочтительнее титровать перманганатом калия?

ИОДИМЕТРИЯ И ИОДОМЕТРИЯ

Титриметрические методы, основанные на окислении определяемых веществ раствором иода, называют иодиметрическими, а методы, в которых окисляются определяемым веществом иодид-ионы с последующим титрованием выделившегося иода, – иодометрическими. Однако эта терминология соблюдается не строго.

Реакции с участием иода осложнены малой растворимостью его в воде и значительной летучестью, не позволяющей нагревать растворы, если это желательно для ускорения реакции.

В иодиметрии титрантом является раствор иода, который готовят из точной навески иода (очищенного сублимацией) в присутствии иодида калия, при этом образуется легко растворимый комплексный полииодид:



Вещества, имеющие более низкий потенциал, чем $E(I_3^-/3I^-)$, восстанавливают иод до иодид-иона.

В качестве индикатора в иодиметрии используют раствор крахмала, который дает с раствором иода синюю окраску. Раствор крахмала нельзя добавлять в концентрированные растворы иода, синяя окраска раствора при титровании долго тогда не исчезает. Рекомендуются добавлять его в конце титрования, когда основная часть иода оттитрована и раствор принимает желтую окраску. Чувствительность крахмала как индикатора на иод понижается с повышением температуры.

Иодиметрическое титрование нельзя проводить в щелочной среде, т.к. при $pH \sim 9,5$ иод восстанавливается по реакции



при более высоком pH образуется иодат (IO_3^-):



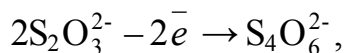
Иодиметрия применяется при анализе восстановителей. Прямым титрованием раствором иода определяют $Na_2S_2O_3$, As(III), Sn(II), Sb(III), аналгин. Обратное титрование используют, если реакция иода с восстановителем идет медленно. К анализируемому раствору добавляют избыток иода, который реагирует с восстановителем. Непрореагировавший иод титруют тиосульфатом натрия. Так анализируют Hg_2Cl_2 , сульфиды, сульфиты, формальдегид, антипирин.

Иодометрическое титрование – это заместительное титрование, в основе которого лежит реакция титрования тиосульфатом натрия иода, выделившегося при взаимодействии определяемого вещества (окислителя) с избытком иодида калия.

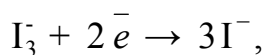
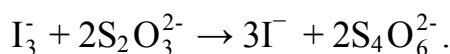
Берут приблизительно трехкратное количество KI в сравнении с необходимым для реакции, избыток обеспечивает растворение выделяющегося иода за счет образования $[I_3]^-$ и препятствует его улетучиванию.

Окислители, имеющие более высокий потенциал, чем $E(I_3^-/3I^-)$, способны окислять иодиды до свободного иода.

Выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия:



$$E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = +0,219 \text{ В.}$$



Скорость реакции между окислителем и галогенид-ионами оказывается обычно недостаточной. Поэтому к титрованию выделившегося иода приступают лишь через некоторое время после прибавления окислителя.

Реакционную смесь сохраняют в темноте, т.к. свет ускоряет в кислых растворах побочную реакцию окисления Γ^- -ионов кислородом воздуха:



Растворы тиосульфата натрия неустойчивы. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ легко окисляется, разлагается в кислой среде, свет ускоряет его разложение. Поэтому растворы тиосульфата натрия хранят в темных склянках и периодически проверяют их концентрацию.

Стандартом для установления точной концентрации тиосульфата служит $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Индикатор в методе иодометрии – крахмал.

Иодометрическим титрованием определяют окислители, например KMnO_4 , Na_3AsO_4 , CuSO_4 , H_2O_2 .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ

В качестве титранта используют раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л.

Сначала готовят раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ примерной концентрации, а затем стандартизируют его по дихромату калия.

Приготовление раствора тиосульфата натрия

Рассчитайте массу навески $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимой для приготовления 0,3 л раствора с $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ моль/л. $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,2$ г/моль.

Ход работы

1. Взвесьте на технических весах на часовом стекле необходимое количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

- масса лодочки;
- масса лодочки с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- масса навески.

2. Перенесите навеску в склянку из темного стекла, добавьте цилиндром 300 мл дистиллированной воды, хорошо перемешайте.

Приготовление раствора дихромата калия

Дихромат калия химически стоек, является стандартным веществом для определения титра и молярной концентрации тиосульфата натрия.

Для приготовления растворов используют $K_2Cr_2O_7$ марки «х.ч.».

Рассчитайте массу навески дихромата калия, нужной для приготовления 100,0 мл раствора с $c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 0,1$ моль/л, $M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 49,03$ г/моль.

Ход работы

1. Взвесьте на аналитических весах в сухом чистом стаканчике или бюксе рассчитанное количество дихромата калия:

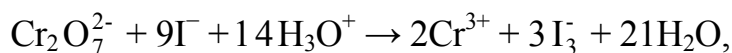
- масса стаканчика;
- масса стаканчика с $K_2Cr_2O_7$;
- масса навески.

2. Перенесите навеску количественно в мерную колбу на 100 мл, добавьте воды до метки. Хорошо перемешайте.

3. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента $K_2Cr_2O_7$ в полученном растворе, титриметрический фактор пересчета по $Na_2S_2O_3$.

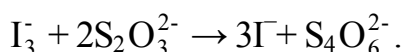
Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Стандартизация тиосульфата натрия по дихромату калия основана на восстановлении дихромат-ионов избытком KI по реакции:



$$E^0(Cr_2O_7^{2-}, 14H_3O^+/2Cr^{3+}) = 1,33 \text{ В.}$$

Выделившийся иод оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$ (заместительное титрование):



Для окисления иодида калия необходимо присутствие кислоты, при недостатке которой реакция идет медленно. Несмотря на высокую кислотность, тиосульфат при титровании иода не разлагается кислотой, скорость его реакции с иодом значительно больше. Тем не менее желательно медленное добавление титранта и хорошее перемешивание, т.к. при быстром приливании больших порций тиосульфата в отдельных частях раствора может создаваться местный избыток его, когда еще не весь иод оттитрован; в отсутствие последнего тиосульфат разлагается кислотой.

При восстановлении дихромат-ионов образуются Cr^{3+} -ионы, затрудняющие своей окраской фиксирование точки эквивалентности. Чтобы ослабить окраску, раствор перед титрованием сильно разбавляют водой.

Закон эквивалентов для случая заместительного титрования имеет вид:

$$n(\frac{1}{z}X) = n(\frac{1}{z}B) = n(\frac{1}{z}T),$$

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X) = c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T).$$

В случае стандартизации раствора тиосульфата натрия:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

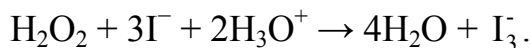
$$\text{и } c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}.$$

Ход работы

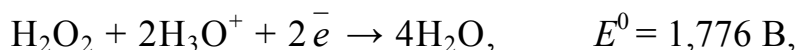
1. Заполните бюретку раствором тиосульфата натрия.
2. В коническую колбу для титрования отмерьте цилиндром 20 мл 1 моль/л раствора H_2SO_4 , 20 мл 10% раствора KI и пипеткой раствор ди-хромата калия.
3. Колбу закройте часовым стеклом и поставьте на 3–5 мин в темное место.
4. Снимите часовое стекло и ополосните его над колбой дистиллированной водой. Прибавьте в колбу еще около 150 мл воды и оттитруйте выделившийся иод тиосульфатом натрия до светло-желтой окраски раствора в колбе.
5. Добавьте в колбу 3 мл раствора крахмала. Раствор в колбе станет синим.
6. Медленно продолжайте титровать до исчезновения синей окраски от одной капли раствора тиосульфата натрия. Сделайте несколько определений до получения сходящихся результатов.
7. Рассчитайте молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия.

Определение массы пероксида водорода в растворе

Определение H_2O_2 основано на окислении им иодида калия в кислой среде:

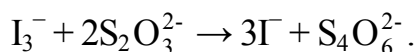


Пероксид водорода выступает в качестве окислителя:



$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) = 17,01 \text{ г/моль}.$$

Затем выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия (заместительное титрование):



Ход работы

1. Получите у лаборанта мерную колбу с раствором пероксида водорода, доведите объем до метки дистиллированной водой, закройте колбу пробкой и хорошо перемешайте раствор.
2. В колбу для титрования отмерьте пипеткой раствор пероксида водорода, добавьте отмеренные цилиндром 20 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, 20 мл 10% раствора KI и 3 капли 30% раствора молибдата аммония (ускоряет реакцию). Колбу закройте часовым стеклом и поставьте в темное место на 5 мин.
3. Заполните бюретку стандартизованным раствором тиосульфата натрия.
4. Оттитруйте выделившийся иод тиосульфатом натрия до светло-желтой окраски раствора в колбе.
5. Добавьте в колбу 3 мл раствора крахмала, раствор в колбе станет синим.
6. Продолжайте титровать до исчезновения синей окраски. Выполните несколько титрований до получения сходящихся результатов.
7. Рассчитайте массу пероксида водорода в растворе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ИОДА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИТОВ

Приготовление раствора иода из навески

Рассчитайте массу иода, необходимую для приготовления 250 мл раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Ход работы

1. Взвесьте на технических весах рассчитанное количество иода и трехкратное по отношению к I_2 количество KI.
2. Растворите навеску KI в 50 мл дистиллированной воды, добавьте навеску I_2 . Добавьте воды до объема раствора 250 мл, перемешайте. При этом не должно остаться нерастворенных кристаллов иода.

Стандартизация раствора иода

Стандартизируют раствор I_2 по стандартному раствору $Na_2S_2O_3$.

Ход работы

1. Заполните бюретку приготовленным раствором I_2 .
2. В колбу для титрования отмерьте пипеткой титрованный раствор $Na_2S_2O_3$, добавьте немного воды и 2–3 мл раствора крахмала.

3. Оттитруйте раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ иодом до появления синей окраски.
4. Повторите титрование до получения сходящихся результатов.

Приготовление раствора иода из фиксанала

Фиксанал представляет собой запаянную стеклянную ампулу, которая содержит точное количество вещества в сухом виде или в растворе. Фиксаналы изготавливают так, что ампулы содержат 0,1000 или 0,05000 моль эквивалента вещества.

Ход работы

1. Тщательно вымойте ампулу с содой, сполосните водопроводной, а затем дистиллированной водой.

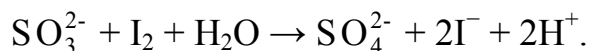
2. В мерную колбу вместимостью 1,000 л вставьте воронку, поместите в нее «боек». Разбейте ампулу над воронкой. После того как ампула разбита, ее содержимое количественно перенесите промыванием водой через эту же воронку в мерную колбу. Тщательно ополосните воронку водой.

3. Доведите содержимое мерной колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте, закрыв колбу пробкой.

Молярная концентрация эквивалента иода в приготовленном растворе равна 0,05000 моль/л.

Определение сульфитов

Это определение основано на реакции

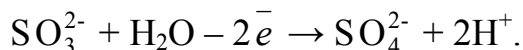


Опыт показывает, что прямое титрование раствора сульфита раствором иода дает неточные результаты. Причина этого заключается в том, что реакция между иодом и большинством восстановителей идет сравнительно медленно, особенно в конце титрования, когда концентрация восстановителя становится незначительной. В результате не успевший прореагировать с восстановителем иод вызывает окрашивание крахмала, прежде чем будет достигнута точка эквивалентности, и результат определения оказывается заниженным. Этому способствует и частичное окисление титруемого восстановителя кислородом воздуха во время титрования, а также возможность потерь SO_2 вследствие повышения $[\text{H}^+]$ в процессе титрования. Чтобы избежать таких осложнений, используют метод обратного титрования. При этом определяемый восстановитель сначала обрабатывают точно измеренным избыточным объемом титрованного раствора иода, избыток которого затем оттитровывают тиосульфатом.

Ход работы

Берут точную навеску анализируемого образца сульфита натрия такой величины, чтобы при растворении ее получить 250 мл

приблизительно 0,02 н. раствора. Следует учесть, что при этой реакции SO_3^{2-} окисляется согласно схеме



Навеску количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют ее, разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой 5 мл полученного раствора вносят в коническую колбу и прибавляют точно измеренный бюреткой (или пипеткой) объем (20 мл) титрованного раствора иода. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в темноте. Через несколько минут избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата. Точное титрование повторяют несколько раз.

Расчет

Молярную концентрацию эквивалента сульфита натрия, его массу и процентное содержание в анализируемом образце вычисляют по формулам соответственно:

$$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\frac{1}{2} \text{I}_2) \cdot V_{\text{общ}}(\text{I}_2) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Na}_2\text{SO}_3)},$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot m(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot V_{\text{к}},$$

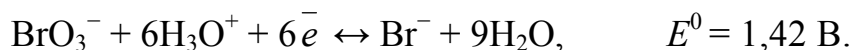
$$w\%(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot 100\%}{m(\text{образца})}.$$

Вопросы

1. Какие титранты и индикаторы применяются в иодиметрии и иодометрии, как их готовят и стандартизируют?
2. Какие причины обуславливают неустойчивость растворов иода и тиосульфата?
3. Какие вещества (окислители или восстановители) и с каким значением E можно определить прямым титрованием иодом, тиосульфатом натрия?
4. Приведите примеры иодиметрических определений прямым титрованием, методом замещения, методом обратного титрования.
5. При каких условиях выполняются иодометрические определения?

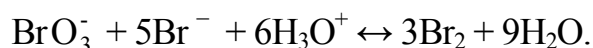
БРОМАТОМЕТРИЯ И БРОМОМЕТРИЯ

Броматометрия основана на действии бромата калия как окислителя в кислой среде:



Титрантом служит раствор KBrO_3 . Бромат калия легко получить чистым перекристаллизацией из воды и высушиванием при 150°C . Раствор KBrO_3 может быть приготовлен растворением точной навески в заданном объеме воды. Раствор устойчив при хранении.

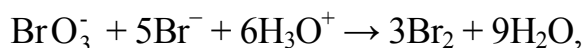
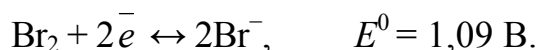
Для определения точки эквивалентности применяют необратимые индикаторы, например азосоединения (метиловый оранжевый или метиловый красный). При титровании в растворе накапливается Br^- , который реагирует с первой каплей избытка титранта, выделяя бром:



В точке эквивалентности вследствие бромирования этих азосоединений наблюдается необратимое обесцвечивание раствора. Окисление индикаторов протекает быстрее в сильноокислом растворе и при нагревании.

Прямое титрование броматом калия используется для определения мышьяка(III), сурьмы(III), олова(II), висмута(III), лекарственных препаратов, содержащих мышьяк, и др.

В бромометрическом титровании титрантом является раствор брома. Ввиду того что раствор брома нестойк и токсичен, применяют бромид-броматное титрование. В раствор добавляют избыток KBr , который взаимодействует с титрантом – раствором KBrO_3 с выделением брома, который реагирует с анализируемым веществом:



Появление непрореагировавшего брома определяют с помощью необратимых индикаторов (метиловый оранжевый, метиловый красный).

Таким образом можно определять фенол, резорцин, тимол, стрептоцид, салициловую кислоту и ее соли.

Используют также метод титрования заместителя, в качестве которого выступает иод, количественно образующийся при взаимодействии брома с иодидом калия. В этом случае к раствору анализируемого вещества добавляют определенный объем раствора KBrO_3 , KBr и соляную кислоту. При этом происходит реакция бромирования определяемого вещества выделившимся бромом. К смеси добавляют иодид калия, непрореагировавший бром количественно вытесняет иод из KI . Выделившийся иод титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Таким способом анализируют салициловую кислоту и ее соли, антифебрин, белый стрептоцид, резорцин, тимол, фенол и др.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

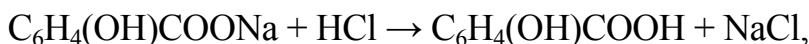
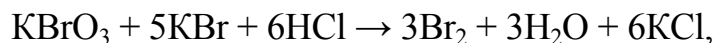
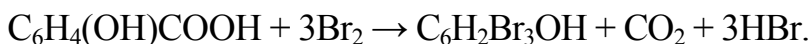
ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА KBrO_3 . ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ САЛИЦИЛАТА НАТРИЯ В РАСТВОРЕ

Приготовление стандартного раствора бромата калия

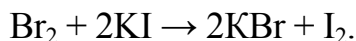
Приготовьте 100 мл стандартного раствора KBrO_3 .

Определение массы салицилата натрия в растворе

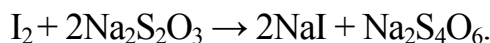
Определение основано на том, что образовавшаяся в кислой среде салициловая кислота при действии брома отщепляет оксид углерода(IV) и дает трибромфенол:



Избыток брома выделяет в присутствии иодида калия эквивалентное количество иода:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия:



Одна молекула салициловой кислоты взаимодействует с шестью атомами брома, из которых три замещают атомы водорода в бензольном ядре, а три образуют бромид-ионы. Поэтому $f(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}) = \frac{1}{6}$. Количество эквивалентов салицилата натрия равно количеству эквивалентов салициловой кислоты и $f(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}) = \frac{1}{6}$. $M(\frac{1}{6} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}) = 26,67 \text{ г/моль}$.

В определении салицилата натрия имеется обратное титрование (определяется избыток брома после реакции бромирования) и титрование заместителя (избыток брома замещается на эквивалентное количество иода).

По формуле для обратного титрования:

$$n(\frac{1}{z} \text{T}_1) = (\frac{1}{z} \text{X}) + n(\frac{1}{z} \text{T}_2),$$

где $\text{T}_1 - \text{KBrO}_3$; $\text{T}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $\text{X} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$.

Отсюда следует:

$$c(\frac{1}{6} \text{X}) = \frac{c(\frac{1}{6} \text{KBrO}_3) \cdot V(\text{KBrO}_3) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{X})}.$$

Масса салицилата натрия определяется по формуле

$$m(X) = c\left(\frac{1}{6}X\right) \cdot m\left(\frac{1}{6}X\right) \cdot V_K.$$

Ход работы

1. Получите у лаборанта раствор салицилата натрия в мерной колбе, доведите объем водой до метки, перемешайте.
2. Отмерьте пипеткой аликвоту анализируемого раствора и перенесите в колбу для титрования (лучше с притертой пробкой). Прибавьте 25,00 мл раствора $KBrO_3$, 1 г KBr и 5 мл 4 моль/л HCl . Перемешайте смесь и оставьте на 10 мин.
3. Внесите в колбу 1 г KI . Поставьте в темное место на 5–10 мин.
4. Оттитруйте выделившийся иод раствором $Na_2S_2O_3$, перед концом титрования добавьте раствор крахмала.
5. Повторите определение несколько раз.
6. Рассчитайте массу салицилата натрия в растворе.

Вопросы

1. Какие титранты и индикаторы применяют в броматометрии?
2. Какие соединения можно определять броматометрией?
3. Как определяют точку эквивалентности в броматометрии?
4. Как приготовить раствор титранта в броматометрии?
5. Какие реакции лежат в основе определения салицилата натрия и стрептоцида?

НИТРИТОМЕТРИЯ

Нитритометрическое титрование – это вид окислительно-восстановительного титрования, где титрантом служит водный раствор нитрита натрия.

Нитриты обладают свойствами окислителя и используются для определения восстановителей (Sn^{2+} , Fe^{2+} , As_2O_3 и др.). При этом нитриты восстанавливаются до оксида азота(II).

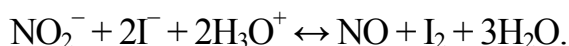
Кроме того, в кислой среде $NaNO_2$ вступает в реакцию с органическими ароматическими аминами, образуя диазосоединения:



Реакция диазотирования органических соединений проходит количественно и широко используется в анализе органических соединений и лекарственных препаратов, имеющих аминогруппу, – стрептоцида, сульфацила, норсульфазола, новокаина и др.

Титрантом в методе нитритометрии является раствор NaNO_2 . Титр раствора NaNO_2 устанавливают по стандарту сульфаниловой кислоты или стандартизированному раствору KMnO_4 .

В нитритометрии применяют внешние и внутренние индикаторы. В качестве внешнего индикатора используют иодидкрахмальную бумагу, которую готовят из фильтровальной бумаги, пропитанной раствором KI и крахмала. В конце титрования в растворе появляется избыток NaNO_2 , который взаимодействует с KI , содержащимся в иодидкрахмальном растворе, с выделением I_2 :



Выделившийся иод окрашивает крахмал иодидкрахмальной бумаги в синий цвет. Иодидкрахмальная бумага – внешний индикатор, в титруемый раствор опускать ее нельзя. В конце титрования после добавления каждой порции титранта капли титруемого раствора наносят на иодидкрахмальную бумагу. В точке эквивалентности бумага синее.

В качестве внутренних индикаторов в нитритометрии используют редокс-индикаторы – тропеолин 00, смесь тропеолина 00 с метиленовым синим.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА НИТРИТА НАТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ СТРЕПТОЦИДА В ПРЕПАРАТЕ

Приготовление раствора нитрита натрия

Рассчитайте массу навески нитрита натрия, необходимой для приготовления 200 мл раствора с $c(\text{NaNO}_2) = 0,1$ моль/л.

Ход работы

1. Взвесьте на технохимических весах рассчитанное количество нитрита натрия.
2. Растворите навеску в воде, хорошо перемешайте, перелейте в склянку.

Приготовление стандартного раствора сульфаниловой кислоты

Рассчитайте массу навески сульфаниловой кислоты, необходимой для приготовления 100,0 мл раствора с концентрацией $c(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}) = 0,1000$ моль/л. $M(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}) = 173,2$ г/моль.

Ход работы

1. Взвесьте на аналитических весах рассчитанное количество сульфаниловой кислоты.
2. Количественно перенесите сульфаниловую кислоту в мерную колбу, добавьте 2 г NaHCO_3 , растворите в воде, доведите раствор до метки дистиллированной водой и хорошо перемешайте.
3. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора сульфаниловой кислоты.

Стандартизация раствора нитрита натрия

Сульфаниловая кислота реагирует с нитритом натрия в кислой среде с образованием диазосоединения:



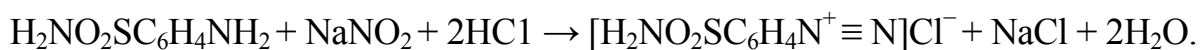
Реакция диазотирования проходит медленно, для ускорения в реакционную смесь добавляют KBr .

Ход работы

1. Заполните бюретку раствором NaNO_2 .
2. В колбу для титрования отмерьте пипеткой раствор сульфаниловой кислоты, добавьте 10 мл 2 моль/л раствора HCl , 1 г KBr , 4 капли раствора индикатора тропеолина 00 и 2 капли раствора индикатора метиленового синего. Раствор окрасится в красно-фиолетовый цвет.
3. Оттитруйте раствор в колбе раствором NaNO_2 до перехода окраски в голубую. Титруйте медленно, в начале титрования примерно по 2 мл в мин, в конце – 0,05 мл в мин.
4. Повторите титрование не менее трех раз.
5. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора NaNO_2 .

Определение массовой доли стрептоцида в препарате

При взаимодействии стрептоцида с нитритом натрия проходит реакция



1 моль стрептоцида реагирует с 1 моль NaNO_2 , следовательно, $f(\text{стрептоцида}) = 1$, $M(\text{стрептоцида}) = 172,2$ г/моль.

Ход работы

1. На аналитических весах возьмите навеску стрептоцида около 0,3 г (с точностью $\pm 0,0002$ г), количественно перенесите в коническую

колбу для титрования, растворите в 20 мл 2 моль/л HCl. Добавьте 60 мл воды, 1 г KBr, 4 капли раствора тропеолина 00 и 2 капли метиленового синего.

2. Заполните бюретку стандартизированным раствором NaNO_2 .
3. Оттитруйте смесь раствором NaNO_2 до перехода окраски из фиолетовой в голубую. Титрование проводите медленно, вначале около 2 мл/мин, в конце – 0,05 мл/мин.
4. Повторите определение несколько раз.
5. Рассчитайте массовую долю стрептоцида в препарате.

Вопросы

1. Какие титрант и индикаторы применяют в нитритометрии?
2. Какие реакции используют в нитритометрическом титровании?

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Осадительное титрование – метод, основанный на образовании мало-растворимых соединений при взаимодействии титруемого вещества и титранта. Выделяющийся осадок должен иметь достаточно малую величину произведения растворимости ($K_s^0 \leq n \cdot 10^{-10}$), не проявлять склонности к образованию пересыщенных растворов и соосаждению примесей.

АРГЕНТОМЕТРИЯ

Аргентометрию (аргентометрическое титрование) (титрант – раствор AgNO_3) применяют для анализа солей галогеноводородных кислот – хлоридов, бромидов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов и органических оснований, а также солей серебра.

При взаимодействии AgNO_3 с хлоридами, бромидами и иодидами образуются нерастворимые в воде осадки AgCl ($K_s^0 = 1,0 \cdot 10^{-10}$), AgBr ($K_s^0 = 4,9 \cdot 10^{-13}$), AgI ($K_s^0 = 1,0 \cdot 10^{-16}$). Кроме этого, метод используется в анализе солей циановодородной и тиоциановодородной кислот ($K_s^0(\text{AgCN}) = 7 \cdot 10^{-15}$; $K_s^0(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$).

Применяют два варианта аргентометрического титрования, отличающихся типом индикатора: метод Мора – индикатор хромат калия; метод Фаянса – адсорбционные индикаторы флуоресцеин или эозин. Титрование проводят в нейтральной или слабощелочной среде (pH = 6,5–10).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА НИТРАТА СЕРЕБРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ ПО МЕТОДУ МОРА

Приготовление раствора нитрата серебра

Рассчитайте массу навески нитрата серебра, необходимой для приготовления 200 мл раствора с концентрацией 0,1 моль/л.

Ход работы

1. Взвесьте на технохимических весах рассчитанное количество AgNO_3 .
2. Приготовьте раствор AgNO_3 с приблизительной концентрацией 0,1 моль/л.

Приготовление стандартного раствора хлорида калия

Титр раствора AgNO_3 устанавливают по KCl или NaCl (х.ч.), которые предварительно высушивают при 500°C до постоянной массы.

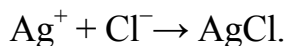
Рассчитайте массу навески KCl , необходимой для приготовления 100,0 мл раствора KCl с концентрацией 0,100 моль/л.

Ход работы

1. Взвесьте на аналитических весах с точностью до 0,0002 г навеску KCl .
2. Количественно перенесите навеску KCl в мерную колбу, доведите объем до метки дистиллированной водой, хорошо перемешайте.
3. Рассчитайте молярную концентрацию полученного раствора хлорида калия.

Стандартизация раствора нитрата серебра

Определение точной концентрации раствора нитрата серебра проводят по методу Мора:



Ход работы

1. Заполните бюретку приготовленным раствором AgNO_3 .
2. В колбу для титрования отмерьте пипеткой раствор KCl , добавьте 2–4 капли 5% раствора K_2CrO_4 .

3. Медленно оттитруйте раствор KCl, хорошо перемешивая титруемую смесь после каждого добавления титранта, до появления красноватого цвета осадка.

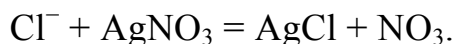
4. Повторите титрование несколько раз.

5. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора AgNO₃.

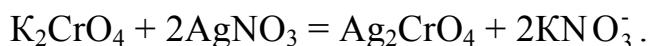
Определение хлорид-ионов

Сущность метода заключается в связывании хлорид-ионов в труднорастворимый хлорид серебра.

В качестве индикатора применяют хромат калия K₂Cr₂O₇, также образующий с Ag⁺ красно-бурый осадок хромата серебра. Если в воде есть Cl⁻-ионы, то вначале при введении Ag⁺ осаждается хлорид серебра белого цвета, т.к. он имеет меньшую растворимость:



После связывания Cl⁻-ионов начинает выпадать осадок хромата серебра:



Точка эквивалентности фиксируется изменением окраски осадка. Определение проводят в нейтральной или слабощелочной среде (pH = 7–9), т.к. хромат серебра растворим в кислотах, а при pH > 9 в среде образуется бурый осадок Ag₂O. Поэтому пробу воды предварительно нейтрализуют (в присутствии фенолфталеина) 0,1 н. серной кислоты или 0,1 н. NaOH.

Определению мешают ионы Ba²⁺, Pb²⁺, образующие труднорастворимые хроматы, и анионы S²⁻, Br⁻, HPO₄²⁻, образующие с Ag⁺ труднорастворимые соли. Цветные воды предварительно коагулируют сульфатом алюминия.

Во избежание температурной ошибки следует проводить определение при одной и той же температуре (20°C). Содержание Cl⁻ в пробе воды должно быть от 10 до 300 мг/л. Так как точку эквивалентности при отсутствии опыта установить довольно трудно, то рекомендуется титровать в присутствии «свидетелей» – недотитрованной и оттитрованной проб.

Ход работы

В коническую колбу емкостью 250 мл отмерить пипеткой 100 мл исследуемой воды. Прибавить 2 капли фенолфталеина. При появлении розовой окраски прибавлять по каплям 0,1 н. раствор H₂SO₄ до обесцвечивания. В отсутствие окраски нейтрализовать пробу 0,1 н. раствором NaOH до появления розовой окраски, исчезающей при помешивании. При значении pH воды в интервале от 7 до 9 определение следует

проводить без предварительной нейтрализации. К подготовленной пробе прилить 2 мл 10% раствора хромата калия. Титровать 0,03 н. раствором нитрата серебра до появления буровой окраски (сравнить с окраской «свидетелей»).

Расчет

Вычислить содержание Cl^- (в мг/л) по формуле

$$x(\text{Cl}^-) = \frac{1000 \cdot c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl})(\text{Cl}^-)}{V(\text{Cl}^-)},$$

где $c(\text{AgNO}_3)$ – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора AgNO_3 ; $V(\text{AgNO}_3)$ – объем рабочего раствора AgNO_3 , пошедший на титрование пробы; $M(\text{Cl}^-)$ – молярная концентрация эквивалента Cl^- -иона (35,45 мг/ммоль); $V(\text{Cl}^-)$ – объем пробы воды, мл.

ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ

В тиоцианатометрии (тиоцианатометрическом титровании, роданометрии), или методе Фольгарда, титрантом является раствор NH_4SCN (или KSCN).

Индикатором в методе Фольгарда служит насыщенный раствор $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (железоаммонийные квасцы). Около точки эквивалентности титруемый раствор при появлении избытка NH_4SCN в присутствии индикатора окрашивается в красный цвет вследствие образования комплексного иона $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

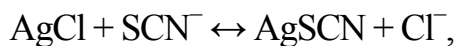
Тиоцианатометрию применяют для анализа Ag^+ , галогенидов и тиоцианатов. Ионы серебра анализируют прямым титрованием:



Галогениды и тиоцианаты анализируют обратным титрованием. Сначала количественно осаждают галогенид-ион добавлением избытка AgNO_3 , затем избыток катионов серебра титруют тиоцианатом аммония до появления красной окраски индикатора.

Таким образом, получаются две малорастворимые соли AgГал и AgSCN , которые находятся в равновесии с раствором.

Поскольку $K_s^0(\text{AgCl}) > K_s^0(\text{AgSCN})$, то после того как все серебро оттитровано тиоцианатом, избыток тиоцианат-ионов вступит в реакцию с осадком AgCl :



в результате конечная точка титрования будет нечеткой.

Осадки AgBr и AgI менее растворимы, чем AgCl , поэтому в этом случае затруднений при титровании не возникает.

Определение галогенид-ионов по Фольгарду проводят в присутствии HNO_3 , подавляющей гидролиз Fe^{3+} . Добавление азотной кислоты предупреждает образование осадков многих примесей, и это является преимуществом метода Фольгарда перед методом Мора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА НИТРАТА СЕРЕБРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ БРОМИДА КАЛИЯ В РАСТВОРЕ ПО МЕТОДУ ФОЛЬГАРДА

Приготовление раствора нитрата серебра

Приготовьте 200 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0,1 моль/л.

Приготовление раствора тиоцианата аммония из фиксаля

Ход работы

1. Тщательно вымойте ампулу с содой, сполосните водопроводной, а затем дистиллированной водой.

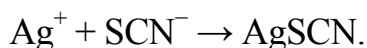
2. В мерную колбу на 1,000 л вставьте воронку, поместите в нее «боек». Разбейте ампулу над воронкой. После того как ампула разбита, ее содержимое количественно перенесите промыванием водой через эту воронку в мерную колбу. Тщательно ополосните воронку водой.

3. Доведите содержимое мерной колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте, закрыв колбу пробкой.

Молярная концентрация приготовленного раствора тиоцианата аммония равна 0,1000 моль/л.

Стандартизация раствора нитрата серебра

Стандартизацию раствора AgNO_3 проводят по стандартному раствору NH_4SCN :



Ход работы

1. Заполните бюретку раствором NH_4SCN .

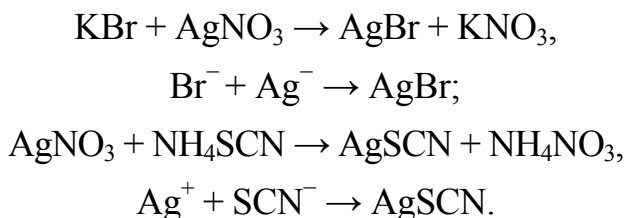
2. В колбу для титрования отмерьте пипеткой раствор, добавьте 5 мл 2 моль/л HNO_3 и 1–2 мл раствора железоаммонийных квасцов или на кончике шпателя сухих квасцов.

3. Оттитруйте раствор нитрата серебра тиоцианатом аммония до бледно-розового окрашивания раствора.

4. Повторите титрование несколько раз. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора AgNO_3 .

Определение массы бромида калия в растворе

Определение бромида калия проводят обратным титрованием по методу Фольгарда:



Ход работы

1. Получите у лаборанта мерную колбу с раствором бромида калия, доведите объем до метки дистиллированной водой, закройте колбу пробкой и хорошо перемешайте.
2. Заполните бюретку раствором тиоцианата аммония.
3. В колбу для титрования отмерьте пипеткой раствор бромида калия, прилейте из бюретки (или отмерьте пипеткой) 20,00 мл стандартизованного раствора AgNO_3 , добавьте 5 мл 2 моль/л HNO_3 , 1–2 мл раствора индикатора – железоаммонийных квасцов или на кончике шпателя сухих квасцов.
4. Оттитруйте избыток AgNO_3 раствором NH_4SCN , хорошо перемешивая, до бледно-розового цвета раствора над осадком.
5. Повторите титрование несколько раз. Рассчитайте массу бромида калия в растворе.

Вопросы

1. В чем сущность определения галогенидов по методу Мора, Фаянса, Фольгарда?
2. Какие способы фиксирования точки эквивалентности применяются при аргентометрическом определении галогенидов?
3. Как определяют концентрации галогенид-ионов тиоцианатометрическим методом?

КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексиметрическое титрование – титриметрический метод анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым веществом и титрантом, в результате которых образуются устойчивые, растворимые в воде комплексные соединения

определенного состава. Комплексообразование должно протекать быстро, количественно и в соответствии со стехиометрией.

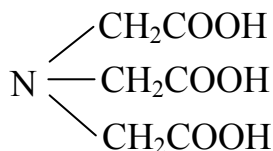
Наибольшее распространение получили реакции с полидентатными и хелатообразующими лигандами, проходящие в одну стадию и сопровождающиеся образованием устойчивых комплексных соединений состава 1:1 (хелатометрия). Из хелатометрических методов наиболее широкое применение нашло титрование растворами комплексонов – комплексонометрия.

Комплексиметрическое титрование позволяет определять как ионы-комплексообразователи, так и ионы или молекулы, служащие лигандами.

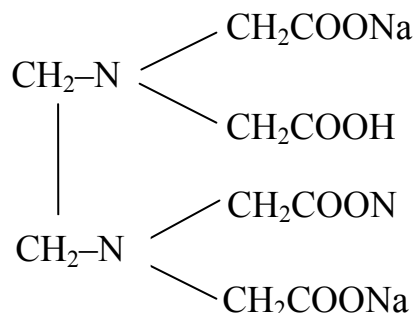
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

Комплексонометрия основана на реакциях между ионами металлов и аминополикарбоновыми кислотами и их производными (комплексонами), в результате которых образуются прочные внутрикомплексные соединения (комплексонаты). Применяют следующие комплексоны:

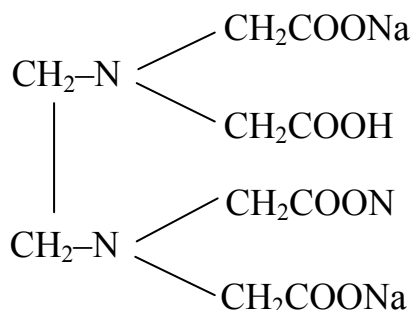
Комплексон I,
нитрилотриуксусная кислота:



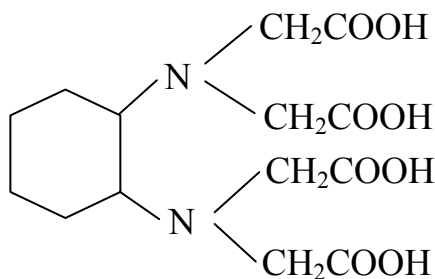
Комплексон II,
этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭДТУК, H_4Y :



Комплексон III, динатриевая
соль ЭДТУК, торговое название
«Трилон Б», ЭДТА $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$:



Комплексон IV,
диаминциклогексантиетрауксусная
кислота:



В практике анализа наиболее часто используют комплексон III (ЭДТА) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в связи с лучшей растворимостью его в воде. С катионами металлов ЭДТА образует комплексные соединения в соотношении 1:1. Комплексы многих металлов с ЭДТА образуются легко, обладают достаточной устойчивостью и в большинстве растворимы в во-

де. Все это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов.

Этилендиаминтетрауксусная кислота – слабая четырехосновная кислота (H_4Y), которая диссоциирует по четырем ступеням: $pK_1 = 2,07$; $pK_2 = 2,75$; $pK_3 = 6,24$; $pK_4 = 10,34$. Поэтому ЭДТА в кислой среде ($pH = 4-5$) находится в виде H_2Y^{2-} , в слабощелочной ($pH = 8-9$) переходит в HY^{3-} , в сильнощелочной ($pH > 12$) находится в форме Y^{4-} .

Чтобы реакция комплексообразования прошла с достаточной полнотой (99,99%) и могла быть использована в количественном анализе, условная константа устойчивости комплекса должна быть больше 10^8 . В этом случае остаточные концентрации $[M^{n+}]$ и $[Y^{4-}]$ в момент эквивалентности не превышают 0,01% от исходной концентрации.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ЭДТА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ СВИНЦА В РАСТВОРЕ

Приготовление раствора ЭДТА

Рассчитайте массу навески ЭДТА ($Na_2C_{10}H_{14}O_2N_2 \cdot 12H_2O$), необходимой для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией 0,05 моль/л.

$$M(\text{ЭДТА}) = 372,24 \text{ г/моль.}$$

Ход работы

1. Взвесьте рассчитанное количество ЭДТА на теххимических весах.
2. Растворите навеску в воде, перемешайте, доведите объем раствора до 250 мл, перелейте в склянку.

Приготовление стандартного раствора сульфата цинка

Рассчитайте массу навески металлического цинка, необходимой для приготовления 200,0 мл раствора с молярной концентрацией 0,05000 моль/л.

Ход работы

1. С точностью до 0,0002 г взвесьте навеску металлического цинка, примерно равную рассчитанной.
2. В мерную колбу на 200 мл количественно перенесите навеску, добавьте ≈ 10 мл 1 моль/л H_2SO_4 , после растворения цинка доведите объем водой до метки и тщательно перемешайте.
3. Рассчитайте точную концентрацию раствора сульфата цинка.

Приготовление стандартного раствора сульфата магния из фиксанала

Раствор сульфата магния, $c(\frac{1}{2} \text{MgSO}_4) = 0,1000$ моль/л или $c(\text{MgSO}_4) = 0,05000$ моль/л, готовят из фиксанала, как описано в лабораторной работе 7.

Стандартизация раствора ЭДТА

1. Заполните бюретку раствором ЭДТА.
 2. В колбу для титрования отмерьте пипеткой стандартный раствор сульфата магния, добавьте 5 мл аммиачного буферного раствора, 50 мл воды и сухой эриохром черный Т на кончике шпателя.
 3. Оттитруйте раствор сульфата магния раствором ЭДТА до перехода окраски в синюю. Повторите титрование 2–3 раза до получения сходящихся результатов.
 4. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора ЭДТА.
- При стандартизации раствора ЭДТА по раствору сульфата цинка поступают так же, как и в случае применения раствора соли магния.

Определение свинца

Определение основано на титровании свинца стандартным раствором ЭДТА в среде ацетатного буферного раствора в присутствии ксиленолового оранжевого.

Реактивы. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный (ЭДТА), 0,01М раствор. Ксиленоловый оранжевый (к). Ацетатный буферный раствор.

Посуда. Колба мерная (100 мл). Пипетка (20 мл). Бюретка (25 мл). Колба коническая (250–300 мл). Цилиндр мерный (20 мл).

Ход работы

Анализируемый раствор соли свинца разбавляют дистиллированной водой до метки в колбе вместимостью 100 мл. Отбирают для анализа аликвоту раствора (20 мл) в коническую колбу для титрования. В колбу приливают мерным цилиндром 20 мл ацетатного буферного раствора, разбавляют водой до 100 мл и прибавляют индикатор ксиленоловый оранжевый на кончике шпателя. Раствор должен иметь интенсивную малиновую окраску. Титрование раствором ЭДТА проводят до перехода малиновой окраски в лимонно-желтую. Рассчитывают массу свинца в исследуемом растворе:

$$m(\text{Pb}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} \cdot M(\text{Pb}) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $c(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация стандартного раствора ЭДТА;
 $V(\text{ЭДТА})$ – объем этого раствора, затраченный на титрование аликвоты

анализируемого раствора, который содержит свинец; $M(\text{Pb})$ – молярная масса свинца; $V_{\text{к}}$ – объем колбы, в котором растворена навеска; $V_{\text{п}}$ – объем пипетки, которой отбирали аликвоту раствора на титрование.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Объемный комплексометрический метод определения общей жесткости воды основан на взаимодействии ионов кальция и магния с комплексным соединением – динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (этилендиаминтетраацетатом натрия – условно ЭДТА). Синонимы названия этого комплексного соединения – трилон Б или комплексон III. Эти комплексы образуются в щелочной среде ($\text{pH} = 8\text{--}11$), которая создается добавлением аммонийного буферного раствора ($\text{pH} = 10$). Внутрикомплексные соединения с этими ионами образует и индикатор – эриохром черный, но по прочности они значительно уступают комплексам ионов кальция и магния с трилоном Б. При добавлении индикатора в щелочной среде образуются комплексонаты ионов кальция и магния с эриохромом вишнево-красного цвета, которые при титровании пробы воды трилоном Б разрушаются вследствие образования более прочных бесцветных комплексонатов кальция и магния с трилоном Б. В точке эквивалентности переходная фиолетовая окраска пробы от одной капли раствора трилона Б изменяется на синюю, соответствующую исходной окраске индикатора.

Реактивы:

1) ЭДТА 0,05 н. Эквивалентная масса ЭДТА равна 186 г. Для приготовления 0,05 н. раствора ЭДТА берут навеску 9,32 г. Точную эквивалентную концентрацию 0,1 н. раствора ЭДТА устанавливают с помощью 0,01 н. раствора сульфата магния;

2) аммонийная буферная смесь. 20 г химически чистого хлорида аммония растворяют в 100 мл дистиллированной воды и смешивают со 100 мл 20% NH_4OH . Объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 л;

3) индикаторы:

а) эриохром черный;

б) кислотный хром темно-синий. 0,5 г индикатора растворяют в 10 мл аммонийной буферной смеси. Доводят объем до 100 мл этанолом. Приготовленный раствор пригоден для работы в течение 10 дней.

Ход работы

В коническую колбу отмерить пипеткой соответствующее количество исследуемой воды (при значительной жесткости разбавить пробу дистиллированной водой). Добавить 5 см³ аммонийной буферной смеси,

5–8 капель эриохрома черного и титровать рабочим раствором ЭДТА до перехода вишнево-красной окраски в синюю. Окраска раствора от избытка ЭДТА остается неизменной, поэтому в конце титрования рабочий раствор ЭДТА следует прибавлять по каплям, энергично перемешивая.

$$J_{\text{общ}} = \frac{1000 \cdot c(\frac{1}{2} \text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{V(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})},$$

где $J_{\text{общ}}$ – общая жесткость воды, ммоль/л; $c(\frac{1}{2} \text{ЭДТА})$ – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора ЭДТА, моль/л; $V(\text{ЭДТА})$ – объем рабочего раствора ЭДТА, пошедший на титрование пробы воды, мл; $V(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ – объем пробы, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ

Содержание ионов Ca^{2+} в природных водах подтверждено значительным колебанием – от нескольких единиц до тысячи миллиграммов на литр. Основные источники Ca^{2+} – известняковые и гипсовые породы. Ион Ca^{2+} преобладает в маломинерализованных водах. С повышением минерализации содержание Ca^{2+} резко снижается, что связано с малой растворимостью карбоната и сульфата кальция. Обычно кальций в природных водах содержится в форме гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов. Ионы Ca^{2+} наряду с ионами Mg^{2+} обуславливают жесткость воды. Содержание Ca^{2+} определяют атомно-абсорбционным и комплексометрическими методами.

Комплексометрический метод

Сущность метода заключается в том, что ионы Ca^{2+} в щелочной среде ($\text{pH} > 12$) образуют комплексное соединение с индикатором мурексидом, которое разрушается при титровании динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилоном Б или комплексоном III), в результате образования более устойчивого комплексоната кальция с трилоном Б. Мурексид (аммониевая соль пурпуровой кислоты) взаимодействует по нижеприведенной схеме с ионами Ca^{2+} , образуя соединение розового цвета:



Анион пурпуровой кислоты (Jnd^-) имеет лиловую окраску. При титровании трилоном Б соединение CaJnd_2 разрушается, вместо него образуется бесцветный комплексонат $\text{CaNa}_2\text{ЭДТА}$. В точке эквивалентности появляется лиловая окраска, обусловленная анионами индикатора (Jnd^-):



Определению Ca^{2+} этим методом мешают ионы Na^+ , K^+ (при значительной концентрации), Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} и др. Мешающее влияние ионов щелочных металлов устраняется разбавлением. Ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} удаляются в форме сульфидов при введении 2–3 капель 2% раствора Na_2S , магний связывается в труднорастворимый гидроксид при добавлении гидроксида натрия.

При титровании в пробе воды должно содержаться не более 2,5 ммоль/л ионов Ca^{2+} . При большой концентрации ионов Ca^{2+} воду разбавляют.

Реактивы:

- 1) трилон Б (комплексон III) (0,05 н.);
- 2) NaOH (10%);
- 3) мурексид.

Сухой индикатор готовят, смешивая 1 часть мурексида и 99 частей NaCl , и хранят его в темной склянке с притертой пробкой.

Ход работы

В коническую колбу емкостью 250 мл отмерить пипеткой 50–100 мл. Прибавить 2 мл 10% раствора NaOH . Внести несколько крупинок смеси мурексида с NaCl (на кончике стеклянной лопаточки). После растворения индикатора раствор приобретает розовую окраску. Пробу сразу же оттитровать раствором трилона Б, энергично помешивая, до появления лиловой окраски. Титровать рекомендуется в присутствии «свидетеля» – оттитрованной пробы.

Содержание Ca^{2+} в ммоль/л (кальциевую жесткость) вычисляют по формуле

$$\text{Ж}_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1000 \cdot c(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{V(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})}.$$

Для расчета содержания Ca^{2+} в мг/л используется формула

$$x(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1000 \cdot c(\frac{1}{2}\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})}{V(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})},$$

где $c(\frac{1}{2}\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора ЭДТА, моль/л; $V(\text{ЭДТА})$ – объем рабочего раствора ЭДТА, пошедший на титрование, мл; $V(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ – объем воды для определения, мл; $M(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$ – молярная концентрация эквивалента ионов кальция (20,04 мг/ммоль).

Содержание Mg^{2+} в мг/л (магниевую жесткость) вычисляют по формуле

$$Ж_{Mg^{2+}} = Ж_{общ} - Ж_{Ca^{2+}}.$$

Содержание Mg^{2+} в мг/л рассчитывают по формуле

$$x(Mg^{2+}) = Ж_{Mg^{2+}} \cdot M(1/2 Mg^{2+}),$$

где $M(1/2 Mg^{2+})$ – молярная концентрация эквивалента ионов магния (12,15 мг/ммоль).

Вопросы

1. Какие комплексоны применяют для титриметрического анализа?
2. Какие комплексы образует ЭДТА с металлами?
3. Как учитывается в комплексонометрии влияние pH?
4. Какие индикаторы применяют в комплексонометрии?
5. Что такое металлохромные индикаторы?
6. Что определяют методом комплексонометрии?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : учеб. для вузов : в 2-х кн. / Ю. Я. Харитонов. – М. : Высшая школа, 2001. – Кн. 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – 559 с.
2. Линько, И. В. Лабораторные работы по аналитической химии. Гравиметрический анализ : учеб. пособие / И. В. Линько, О. В. Рудницкая, Г. И. Дорофеева [и др.]. – М. : Изд-во РУДН, 2003. – 84 с.
3. Рудницкая, О. В. Лабораторные работы по аналитической химии. Титриметрические методы : учеб. пособие / О. В. Рудницкая, И. В. Линько, Н. У. Венсковский. – М. : Изд-во РУДН, 1999. – 104 с.
4. Таубе, П. Р. Практикум по химии воды : учеб. пособие / П. Р. Таубе, А. Г. Баранова. – Пенза : Пензенский инженерно-строительный институт, 1997. – 114 с.
5. Васильев, В. П. Практикум по аналитической химии : учебное пособие для вузов / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина ; под ред. В. П. Васильева. – М. : Химия, 2000. – 328 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	3
КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	3
НЕКОТОРЫЕ ТЕРМИНЫ, ИСПОЛЪЗУЕМЫЕ	
В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	4
СХЕМА АНАЛИЗА ОБРАЗЦА ПО МЕТОДУ ОСАЖДЕНИЯ	5
ПРАВИЛА РАБОТЫ НА АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЕСАХ	10
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1 Определение массы серной кислоты	
в растворе	11
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	18
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ	
АНАЛИЗЕ	19
РАБОТА С ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ПОСУДОЙ	21
ПРАВИЛА ТИТРОВАНИЯ	22
ПОГРЕШНОСТИ ТИТРОВАНИЯ	22
ВЫЧИСЛЕНИЯ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	23
ОФОРМЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ТИТРИМЕТРИИ	26
КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ	27
ТИТРАНТЫ И СТАНДАРТЫ В КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ТИТРОВАНИИ	27
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2 Приготовление и стандартизация раствора	
хлороводородной кислоты. Стандартизация раствора гидроксида натрия	28
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3 Определение массы щелочи и карбоната натрия	
при их совместном присутствии	30
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4 Определение массы аммиака в солях аммония	32
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	
(РЕДОКСИМЕТРИЯ)	33
ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ	33
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5 Приготовление раствора KMnO_4	
и его стандартизация. Определение массы железа(II) в растворе	34
ИОДИМЕТРИЯ И ИОДОМЕТРИЯ	36
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6 Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата	
натрия. Определение массы пероксида водорода в растворе	38
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7 Приготовление и стандартизация раствора иода.	
Определение сульфитов	41
БРОМАТОМЕТРИЯ И БРОМОМЕТРИЯ	43
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8 Приготовление стандартного раствора KBrO_3 .	
Определение массы салицилата натрия в растворе	45
НИТРИТОМЕТРИЯ	46
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9 Приготовление и стандартизация раствора нитрита	
натрия. Определение массовой доли стрептоцида в препарате	47
ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	49
АРГЕНТОМЕТРИЯ	49
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10 Приготовление и стандартизация раствора	
нитрата серебра. Определение хлорид-ионов по методу Мора	50
ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ	52
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11 Приготовление и стандартизация раствора	
нитрата серебра. Определение массы бромид-иона калия в растворе по методу Фольгарда ...	53
КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	54
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ	55

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12 Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА.	
Определение массы свинца в растворе	56
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13 Определение общей жесткости воды	58
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14 Определение ионов кальция	59
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	61

Учебное издание

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

С о с т а в и т е л и:

Семченко Татьяна Константиновна,
Кабанов Станислав Викторович

Редактор *Ю. С. Жидкова*
Компьютерная верстка *А. А. Стаценко*

Подписано в печать 29.07.2016.
Формат 60×84¹/₁₆. Усл. печ. л. 3,72.
Заказ № 411. Тираж 25.

Издательство ПГУ
440026 Пенза, Красная, 40
Тел./факс: (8412) 56-47-33; e-mail: iic@pnzgu.ru

