

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова  
Кафедра общей и физической химии

**С. Н. Леднев**  
**С. Г. Сибриков**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ**

# **ХИМИЯ**

Учебное пособие

Ярославль  
ЯрГУ  
2018

УДК 543(075)  
ББК Г4я73  
Л39

*Рекомендовано  
Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного издания. План 2018 года*

Рецензент  
кафедра общей и физической химии ЯрГУ

**Леднев, Сергей Николаевич.**  
Л39 Аналитическая химия : учебное пособие  
/ С. Н. Леднев, С. Г. Сибриков ; Яросл. гос. ун-т  
им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2018. — 92 с.  
ISBN 978-5-8397-1138-9

В пособии изложены теоретические основы и практические аспекты использования классических методов анализа — гравиметрических и титриметрических. Приведены лабораторные работы по основным прикладным задачам химического анализа, задачи для самостоятельного решения, перечень вопросов для подготовки к коллоквиумам и список рекомендуемой литературы.

Предназначено для студентов, изучающих дисциплины «Аналитическая химия», «Качественный и количественный химический анализ».

УДК 543(075)  
ББК Г4я73

ISBN 978-5-8397-1138-9

© ЯрГУ, 2018

# ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Гравиметрический метод** является наиболее простым и точным, хотя довольно продолжительным методом анализа. Его сущность заключается в том, что определяемую часть анализируемого вещества изолируют либо в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава, которое затем взвешивают.

Гравиметрические методы подразделяют на методы *отгонки* и методы *осаждения*. При отгонке определяемый компонент выделяют из пробы в виде газообразного вещества и определяют массу отогнанного вещества (прямой метод) либо массу остатка (косвенный метод). В методах осаждения определяемый компонент вступает в химическую реакцию с реактивом — осадителем, образуя труднорастворимый продукт (осадок), который отделяют, промывают, высушивают и определяют массу на аналитических весах. Метод осаждения используется на практике наиболее широко.

## **Лабораторная работа 1** **Определение кристаллизационной воды** **в хлориде бария**

**Сущность метода.** *Кристаллизационной* называют воду, входящую в структуру кристаллов некоторых веществ — кристаллогидратов, например  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  и т. д. При хранении часто происходит выветривание кристаллогидратов, т. е. частичная или полная потеря ими кристаллизационной воды с соответствующим изменением химической формулы.

Определение воды в кристаллогидратах проводят *косвенным методом отгонки*. Метод основан на том, что при нагревании кристаллогидраты разлагаются с выделением воды, массу которой находят по разности масс навески до и после высушивания.

Для проведения анализа навеску кристаллогидрата взвешивают на аналитических весах, помещают в предварительно взвешенный бюкс, вносят в термостат (сушильный шкаф) и выдерживают при заданной температуре (110–120 °C), при которой удаляются пары кристаллизационной воды и летучих веществ. Затем бюкс охлаждают до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах. Операцию повторяют до тех пор, пока

масса бюкса не перестанет изменяться, что свидетельствует о том, что вся кристаллизационная вода удалена. По разнице исходной и конечной массы бюкса с навеской определяют содержание летучих веществ по отношению к взятой навеске.

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, сушильный шкаф, тигельные щипцы, эксикатор, бюкс с крышкой.

**Реактивы:** двухводный кристаллогидрат хлорида бария.

**Ход определения.** Навеску кристаллогидрата берут массой в пределах от 1,0 до 1,5 г, для этого соль взвешивают на кальке на технических весах. Затем определяют массу пустого бюкса с крышкой на аналитических весах с точностью до 0,0002 г (для этого проводят три параллельных взвешивания и по результатам вычисляют среднее значение —  $m_1$ ). Перед взвешиванием бюкс должен быть высушен и подписан. Навеску с кальки переносят в бюкс, закрывают его крышкой и определяют массу бюкса с навеской (также проводят три взвешивания и по результатам вычисляют среднее значение —  $m_2$ ). Данные по взвешиванию заносят в табл. 1. По разнице масс бюкса с навеской и пустого бюкса вычисляют массу навески кристаллогидрата ( $m_3$ ).

Таблица 1

**Результаты определения массы (г) хлорида бария  
до и после высушивания**

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	$m_3$
$\text{BaCl}_2$ (первое высушивание)				$m_{4.1}$
$\text{BaCl}_2$ (второе высушивание)				$m_{4.2}$
$\text{BaCl}_2$ (третье высушивание)				$m_{4.3}$
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	$m_5$

Открыв бюкс, помещают его в сушильный шкаф на 30 мин. Затем тигельными щипцами переносят бюкс в эксикатор

для охлаждения. Крышку бюкса при этом не закрывают. В эксикаторе бюкс охлаждают до комнатной температуры в течение 10–15 мин, закрывают крышкой и переносят на аналитические весы для первого взвешивания после высушивания. Массу соли, определенную как среднее арифметическое трех параллельных измерений, заносят в таблицу ( $m_{4.1}$ ). Далее снова ставят бюкс (с открытой крышкой) в сушильный шкаф на 20 мин, повторно охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают ( $m_{4.2}$ ). Если результат повторного взвешивания отличается от предыдущего не более чем на 0,0002 г, то можно считать, что кристаллизационная вода полностью удалена. В противном случае проводят третье высушивание, охлаждение и определение массы ( $m_{4.3}$ ).

### Проведение расчетов

1. Определение массы навески кристаллогидрата  $m_3$  (г):

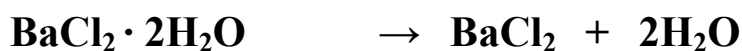
$$m_3 = m_2 - m_1 .$$

2. Определение массы воды  $m_5$  (г):

$$m_5 = m_2 - m_{4.2}, \text{ если проводилось два высушивания,}$$

$$m_5 = m_2 - m_{4.3}, \text{ если проводилось три высушивания.}$$

3. Теоретическое определение массовой доли воды (%):



$$n = 1 \text{ моль}$$

$$M = 244,26 \text{ г/моль}$$

$$m = nM = 244,26 \text{ г}$$

$$n = 2 \text{ моль}$$

$$M = 18,015 \text{ г/моль}$$

$$m = nM = 36,03 \text{ г}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{теор.}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100 \% }{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{36,03 \cdot 100 \% }{244,26} = 14,75 \% .$$

4. Практическое определение массовой доли воды (%):

$$\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} = \frac{m_5(\text{H}_2\text{O})}{m_3(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \% .$$

5. Абсолютная погрешность определения  $\Delta x$  (%):

$$\Delta x = \left| \omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{практ.}} - \omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{теор.}} \right| .$$

6. Относительная погрешность определения  $\delta$  (%):

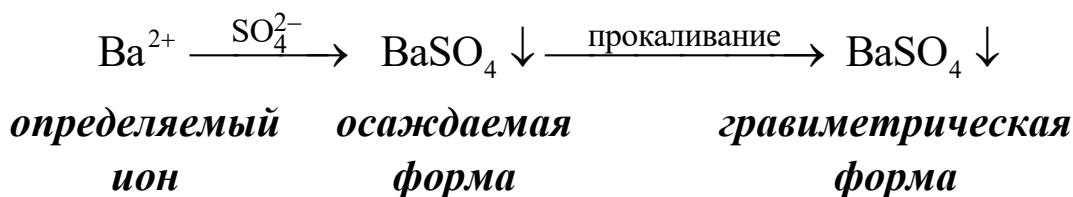
$$\delta = \frac{\Delta x}{\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{теор.}}} \cdot 100 \% .$$

## Лабораторная работа 2

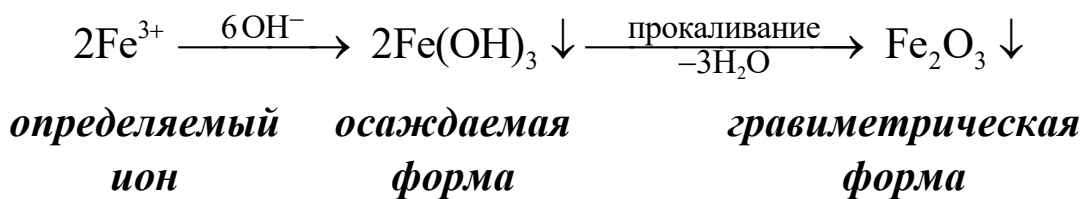
### Определение массовой доли иона бария в его солях в виде сульфата бария

**Сущность метода.** Гравиметрическое определение большинства веществ или ионов проводят *методом осаждения*: определяемое вещество (ион) с помощью химической реакции переводят в форму труднорастворимого соединения — осадка. Осадок отделяют от раствора фильтрованием или центрифугированием, промывают с целью удаления посторонних примесей, высушивают или прокалывают до постоянного значения массы, которую определяют на аналитических весах.

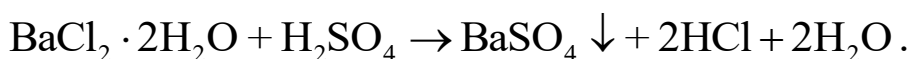
В методе осаждения различают *осаждаемую форму*, в виде которой определяемое вещество переводят в осадок, и *гравиметрическую форму*, в виде которой определяемое вещество взвешивают. Эти формы могут совпадать, а могут и отличаться друг от друга. Например, при осаждении иона бария сульфат-ионом осаждаемая и гравиметрическая формы совпадают:



А при определении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  осаждением в виде гидроксида эти формы будут отличаться:



Определение ионов бария основано на их осаждении из раствора сульфат-ионами по реакции:  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ . Например, хлорид бария, используемый в лаборатории в виде двухводного кристаллогидрата, взаимодействует с осадителем согласно уравнению реакции:

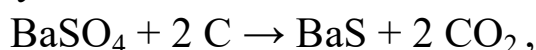


Сульфат бария — одно из наиболее труднорастворимых соединений бария ( $K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ), он практически нерастворим в кислотах, имеет строго определенный состав, соответствующий

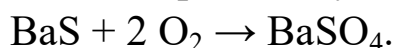
формуле  $\text{BaSO}_4$ . При прокаливании состав сульфата бария не меняется, а значит, осаждаемая форма совпадает с гравиметрической. В качестве осадителя предпочитают серную кислоту, учитывая ее летучесть. Но поскольку  $\text{BaSO}_4$  по своей природе — мелкокристаллическое вещество, при осаждении необходимо создать условия, обеспечивающие получение более крупных кристаллов.

При прокаливании осадка с фильтром (600–800 °С) возможны следующие нежелательные процессы:

1. При озолении (сгорании) фильтра осадок  $\text{BaSO}_4$  частично восстанавливается углем до  $\text{BaS}$ :



при прокаливании осадка кислород воздуха вновь окисляет  $\text{BaS}$ :



2. Слишком высокая температура прокаливания приводит к разложению части осадка:



Поэтому прокаливание тигля с осадком проводят до постоянной массы. Это будет указывать на то, что побочные процессы закончились, и осадок не содержит примесей, удаляемых прокаливанием.

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, сушильный шкаф, муфельная печь, плита электрическая, эксикатор, тигельные щипцы, промывалка, бюкс с крышкой, пипетки объемом 2 мл и 5 мл (градуированная), беззольный фильтр «синяя лента», воронка для фильтрования, фарфоровый тигель, химические стаканы, стеклянная палочка, предметное стекло.

**Реактивы:** двухводный кристаллогидрат хлорида бария, кислота серная (раствор,  $C = 1$  моль/л), кислота азотная (раствор,  $C = 2$  моль/л), кислота пикриновая (раствор с массовой долей 1 %), нитрат серебра (раствор,  $C = 0,1$  моль/л).

### Ход определения

**1. Взятие навески.** Точное определение навески хлорида бария  $m_3$  (около 0,5 г) проводят на технических, а затем на аналитических весах аналогично работе 1, заполняя табл. 2.

**Определение массы (г) хлорида и сульфата бария**

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	$m_3$
Пустой тигель				$m_4$
Тигель с веществом (первое прокаливание)				$m_{5.1}$
Тигель с веществом (второе прокаливание)				$m_{5.2}$
Тигель с веществом (третье прокаливание)				$m_{5.3}$
$\text{BaSO}_4$	—	—	—	$m_6$

**2. Растворение в воде.** Навеску хлорида бария переносят из бюкса в термостойкий стакан. Бюкс многократно ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды и выливают её в стакан, куда перенесли навеску. Воды добавляют столько, чтобы общий объем жидкости в стакане был около 50 мл. Навеску растворяют при перемешивании с помощью стеклянной палочки. На этом шаге и далее палочку из стакана не вынимают (!), т. к. на ней находятся частицы определяемого вещества.

**3. Расчет количества осадителя и осаждение.** Осадок сульфата бария получают при обработке раствора хлорида бария серной кислотой с концентрацией 1 моль/л. Для полноты осаждения кислоту берут с избытком (коэффициент избытка  $K = 1,5$ ). Согласно уравнению реакции для осаждения 1 моль хлорида бария требуется 1 моль серной кислоты. Следовательно, объем серной кислоты (мл) рассчитывается таким образом:

$$n(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})};$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O});$$



$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000 \cdot K}{C(\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

где  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$  — молярная концентрация серной кислоты (равная 1 моль/л); 1000 — множитель для перевода объема раствора из литров в миллилитры;  $K$  — коэффициент избытка (равный 1,5).

С учетом известных значений указанную формулу можно преобразовать следующим образом:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot 1,5}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1}.$$

Рассчитанный объем осадителя отмеряют мерной пипеткой и выливают в другой термостойкий стакан. В него добавляют 2 мл раствора азотной кислоты для лучшего образования осадка сульфата бария, а также 3–4 капли раствора пикриновой кислоты для полного созревания осадка.

Стаканы — первый с раствором хлорида бария и второй с кислотами — нагревают на электрической плитке, не допуская кипения. Далее растворы снимают с плиты. Смесь кислот приливают по стеклянной палочке к раствору хлорида бария, оставив несколько капель кислоты для пробы на полноту осаждения. Кислоты приливают по частям до полного осаждения, чтобы осадок был крупнокристаллическим. Смесь перемешивают в течение 3 мин, после чего кипятят при постоянном перемешивании в течение 1 мин. При соблюдении всех указанных правил осадок осядет на дно стакана, а жидкость над ним станет прозрачной. После этого проводят пробу на полноту осаждения и, если осаждение прошло полностью, содержимое стакана вместе с палочкой оставляют на 2 часа для созревания осадка.

**4. Проба на полноту осаждения.** Каплю прозрачной жидкости над осадком забирают стеклянной палочкой и переносят на предметное стекло с раствором осадителя. Если появляется муть, следует добавить осадителя в стакан со смесью, повторив все операции осаждения, и вновь проверить на полноту осаждения. Если раствор не мутнеет, значит, осаждение прошло полностью.

**5. Фильтрование и промывание осадка на фильтре.** Сухой беззольный фильтр «синяя лента» складывают вчетверо и помещают в чистую воронку. Подгоняют фильтр по воронке и смачивают его дистиллированной водой из промывалки, осторожно

прижимая стеклянной палочкой бумагу к стенке воронки. Если фильтр хорошо подогнан, то носик воронки заполнится водой и фильтрование будет проходить быстрее. Под воронку ставят стакан для сбора промывной жидкости (для этой цели можно использовать стакан, в котором ранее находилась смесь кислот).

Осторожно, не взмучивая осадок, сливают прозрачный раствор по стеклянной палочке на фильтр, заполняя его не более чем на  $\frac{2}{3}$  (если потереть пальцем под «носиком» стакана с осадком, он не будет смачиваться водой и капли фильтруемой жидкости не будут стекать по внешней стенке стакана). Стеклянная палочка должна находиться только над фильтром или в стакане, нельзя дотрагиваться ею до фильтра. Таким образом фильтруют почти весь раствор с осадка, стараясь меньше взмучивать его. Этот метод называется *декантацией*.

После этого приступают к промыванию осадка для полного удаления ионов хлора. В стакан наливают 20–30 мл дистиллированной воды, взмучивают осадок палочкой, дают отстояться и декантируют жидкость с осадка на фильтр. Процедуру промывания повторяют не менее трех раз. После этого оставшийся осадок, осторожно взмучивая, смывают из стакана небольшими порциями воды, стеклянную палочку промывают над осадком с помощью промывалки.

**6. Проба на полноту промывания.** Последнюю каплю промывной жидкости с конца воронки помещают на предметное стекло и наносят на него каплю раствора нитрата серебра. Если отмывание осадка полное, то реакция на анион хлора будет отрицательной, т. е. капля раствора останется прозрачной. При появлении мути промывание повторяют.

**7. Высушивание осадка.** Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф и подсушивают 5 мин при температуре 100 °С.

**8. Прокаливание осадка.** Фильтр с подсушенным осадком вынимают из воронки и сворачивают в виде конверта, внутри которого находится сульфат бария. Конверт помещают в чистый прокаленный тигель (массу тигля  $m_4$  предварительно определяют на аналитических весах). Затем тигель переносят с помощью тигельных щипцов в муфельную печь, разогретую до температуры 700 °С. Первое прокаливание проводят в течение 30 мин до полного озоления фильтра. После этого тигельными щипцами пере-

носят тигель в эксикатор для охлаждения (10–15 мин) и проводят первое взвешивание, результат заносят в таблицу ( $m_{5.1}$ ). Далее повторяют процедуру прокаливания в течение 20 мин, охлаждают тигель в эксикаторе и снова взвешивают ( $m_{5.2}$ ). Если результат повторного взвешивания отличается от предыдущего не более чем на 0,0002 г, то можно считать, что масса достигла постоянного значения. В противном случае проводят третье прокаливание (20 мин), охлаждение и определение массы ( $m_{5.3}$ ).

### Проведение расчетов

1. Определение массы навески хлорида бария  $m_3$  (г):

$$m_3 = m_2 - m_1 .$$

2. Определение массы сульфата бария  $m_6$  (г):

$$m_6 = m_{5.2} - m_4, \text{ если проводилось два прокаливания,}$$

$$m_6 = m_{5.3} - m_4, \text{ если проводилось три прокаливания.}$$

3. Содержание определяемого вещества  $x$  (г), а в настоящей работе это ионы бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ), вычисляют по формуле:

$$x = a \cdot f ,$$

где  $a$  — масса гравиметрической формы (г);  $f$  — фактор пересчета.

Фактор пересчета показывает отношение молярной массы определяемого вещества к молярной массе гравиметрической формы. Значения  $f$ , определенные с высокой точностью, занесены в аналитические справочники. Однако для каждого конкретного случая  $f$  несложно рассчитать:

$$f = \frac{Ar(\text{Ba}^{2+})}{Mr(\text{BaSO}_4)} = \frac{137,326}{233,39} = 0,5884.$$

Таким образом, масса ионов бария (г):

$$m(\text{Ba}^{2+}) = a \cdot f = m_6 \cdot 0,5884.$$

4. Теоретическое определение массовой доли иона бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ) в хлориде бария ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (%):

$$\omega(\text{Ba}^{2+})_{\text{теор.}} = \frac{Ar(\text{Ba}^{2+}) \cdot 100 \%}{Mr(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{137,326 \cdot 100 \%}{244,26} = 56,22 \% .$$

5. Практическое определение массовой доли иона бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ) в хлориде бария ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (%):

$$\omega(\text{Ba}^{2+})_{\text{практ.}} = \frac{m(\text{Ba}^{2+})}{m_3(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\%.$$

5. Абсолютная погрешность определения  $\Delta x$  (%):

$$\Delta x = \left| \omega(\text{Ba}^{2+})_{\text{практ.}} - \omega(\text{Ba}^{2+})_{\text{теор.}} \right|.$$

6. Относительная погрешность определения  $\delta$  (%):

$$\delta = \frac{\Delta x}{\omega(\text{Ba}^{2+})_{\text{теор.}}} \cdot 100\%.$$

### ***Контрольная задача 2.1***

Если работа проводится на оценку, изначальную навеску хлорида бария в бюксе учащимся выдает лаборант. В этом случае взвешивание бюкса не проводят (первые две строки таблицы не заполняют), а ход определения начинают с пункта 2, растворяя навеску в воде.

После проведения анализа вычисляют массу ионов бария (с точностью до 4 знака после запятой). Полученный результат отдают на проверку, после которой получают оценку и узнают массу изначальной навески хлорида бария  $m_3$ . Это значение заносят в табл. 2 и используют для дальнейших расчетов.

# ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Титриметрический метод** — метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора реагента с точно известной концентрацией — *титранта*, затраченного на реакцию с определяемым веществом. Это анализ, основанный на титровании. Титрование производят с помощью *бюретки*, заполненной титрантом до нулевой отметки. В ходе титрования постепенно добавляют к раствору определяемого вещества (или его *аликвоте* — точно измеренной кратной части раствора) эквивалентное количество титранта до полного прохождения химической реакции между ними — *реакции титрования*. Конечную точку титрования в химическом анализе обычно определяют с помощью индикаторов, хотя существуют и безындикаторные методы.

Преимущество титриметрического метода анализа перед гравиметрическим состоит в скорости определений и меньшей трудоемкости. Точность при этом приближается к точности гравиметрического анализа.

В титриметрическом анализе используют растворы с точно известной концентрацией (погрешность не более 0,1 %), такие растворы называют *стандартными (рабочими)*. Различают первичные и вторичные стандарты.

**Первичные стандарты** (растворы с приготовленным титром) получают растворением точной навески реагента в мерной колбе и разбавлением полученного раствора до метки. Зная массу растворенного вещества и объем раствора, можно вычислить концентрацию. Применяют следующие виды концентраций.

1. **Молярная концентрация  $C$**  (моль/л):

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}},$$

где  $m_{\text{в-ва}}$  — масса растворенного вещества (г);  $M_{\text{в-ва}}$  — молярная масса растворенного вещества (г/моль);  $n_{\text{в-ва}}$  — количество растворенного вещества (моль);  $V_{\text{р-ра}}$  — объем раствора (л).

2. **Молярная концентрация эквивалента** (устар. — *нормальная концентрация*)  $C^{1/z}$  (моль/л):

$$C^{1/z} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}^{1/z} \cdot V_{\text{р-ра}}} = C \cdot z,$$

где  $M_{\text{в-ва}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента вещества (г/моль);  $z$  — число эквивалентности, показывающее число эквивалентов вещества, содержащихся в 1 моль этого вещества (определяется применительно к конкретной химической реакции);  $1/z$  — фактор эквивалентности.

3. **Титр** раствора  $T$  (г/мл):

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{C \cdot M_{\text{в-ва}}}{1000},$$

где  $V_{\text{р-ра}}$  — объем раствора (мл).

4. **Условный титр**, или **титр по определяемому веществу**,  $T_{B/A}$  (г/мл) показывает массу определяемого вещества ( $A$ ), реагирующую с 1 мл добавленного титранта ( $B$ ):

$$T_{B/A} = \frac{m_A}{V_B} = T_B \cdot \frac{M_A^{1/z}}{M_B^{1/z}} = \frac{C_B^{1/z} \cdot M_A^{1/z}}{1000}.$$

Реагент для приготовления первичного стандарта должен отвечать следующим требованиям:

- иметь квалификацию не ниже ЧДА (чистый для анализа);
- быть нелетучим;
- быть негигроскопичным (не поглощать воду);
- не поглощать углекислый газ и другие компоненты из атмосферы;
- строго соответствовать химической формуле;
- иметь по возможности большую молярную массу эквивалента (что снижает погрешность при взвешивании).

Для приготовления первичных стандартов также часто используют **стандарт-титры** (устар. — *фиксаналы*) — выпускаемые промышленностью запаянные ампулы, содержание веществ в которых точно известно.

Если реагент не отвечает требованиям, предъявляемым к первичному стандарту, из него можно изготовить **вторичный стандарт** (раствор с установленным титром) — стандартный раствор, характеристики которого установлены по первичному стандарту. В этом случае готовят раствор реагента с приблизительной

концентрацией, а затем устанавливают точную концентрацию путем титрования раствором подходящего первичного стандарта.

Различают три основных способа титрования: прямое, обратное и заместительное. При **прямом титровании** раствор определяемого вещества (*A*) непосредственно титруют раствором титранта (*B*). Этот способ наиболее простой, но его не удастся применить, когда *A* неустойчиво, когда *A* и *B* медленно взаимодействуют (либо не взаимодействуют) или когда не удастся подобрать индикатор. В этих случаях применяют обратное или заместительное титрование.

**Обратное титрование** (по остатку). К раствору вещества *A* добавляют строго отмеренный, заведомо избыточный по отношению к веществу *A* объем дополнительного рабочего раствора вещества *C*, реагирующего с *A* в эквивалентных количествах. После остаток непрореагировавшего *C* оттитровывают основным титрантом *B*.

**Заместительное титрование.** Все количество вещества *A* переводят (замещают) химической реакцией с заведомым избытком реагента *D* в эквивалентное веществу *A* количество вещества *C*, которое и оттитровывают титрантом *B* (*B* и *C* при этом должны взаимодействовать стехиометрически).

В титриметрическом анализе используют реакции всех типов: нейтрализации, окисления — восстановления, комплексообразования и осаждения.

## **КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ**

**Кислотно-основное титрование** основано на реакции **нейтрализации**:



при этом в ходе титрования изменяется pH раствора. Этим методом определяют кислоты, основания и соли (растворы которых подвержены гидролизу, а также кислые и основные). В некоторых случаях можно определять и концентрацию этих веществ в их смесях.

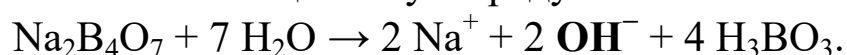
Титрантами метода являются растворы сильных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) и оснований (NaOH, KOH). Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к первичным стандартам, поэтому концентрацию титрантов устанавливают стандартизацией их растворов. В качестве первичных стандартов чаще всего используют буру Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O и безводный карбонат натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (если стандартизуют раствор кислоты), бензойную кислоту C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH и дигидрат щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (если стандартизуют раствор щелочи).

Для определения конечной точки титрования используют чувствительные к pH среды индикаторы — **pH-индикаторы** (лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый, бромтимоловый синий и др.). Эти вещества способны изменять свой цвет в зависимости от значения pH раствора. Важнейшей характеристикой индикатора является **интервал перехода** — интервал значений pH, внутри которого происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора. Например, метиловый оранжевый изменяет окраску при pH = 3,1–4,4; фенолфталеин при pH = 8,2–10,0; бромтимоловый синий при pH = 6,0–7,6 (значения интервалов перехода различных индикаторов приводятся в справочной литературе). Индикатор выбирают таким образом, чтобы его интервал перехода лежал вблизи точки эквивалентности реакции титрования.

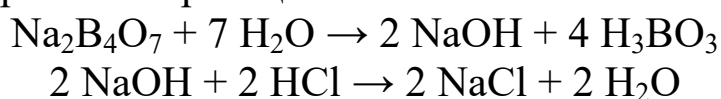
### **Лабораторная работа 3**

#### **Стандартизация раствора соляной кислоты**

**Сущность метода.** Точную концентрацию соляной кислоты в растворе можно установить с помощью первичного стандарта — раствора буры. Водный раствор буры подвергается гидролизу, в результате чего имеет щелочную среду:



Раствор буры титруют раствором соляной кислоты прямым способом, как сильное основание сильной кислотой. В процессе титрования протекают реакции:





Из суммарного уравнения видно, что для титрования 2 моль HCl требуется 1 моль  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . В терминах эквивалентов это записывается так:  $1/z (\text{HCl}) = 1$ ,  $1/z (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$ . Это означает, что для проведения титрования в объемах 1:1 (что наиболее целесообразно), бура должна иметь молярную концентрацию в 2 раза меньше, чем соляная кислота.

В точке эквивалентности величина pH будет ниже 7, т. к. в результате реакции образуется борная кислота ( $\text{pH} \approx 5$ ). Поэтому для установления конечной точки титрования используют индикатор, который меняет окраску в кислой области, при pH близких к 5. Наиболее подходящие индикаторы в этом диапазоне — метиловый красный и метиловый оранжевый.

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колбы мерные с пробкой объемом 100 и 250 мл, колба коническая для титрования объемом 50 мл, пипетки объемом 5 мл (градуированная) и 10 мл, воронка, груша, стакан для слива, промывалка.

**Реактивы:** десятиводный кристаллогидрат тетрабората натрия (бура), кислота соляная (концентрированный раствор,  $\rho = 1,17$  г/мл), индикатор метиловый оранжевый (водный раствор).

### Ход определения

**1. Расчет и взятие навески буры.** Раствор буры готовят как первичный стандарт с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л в мерной колбе объемом 100 мл. Массу навески буры (г) рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}}^{1/z} \cdot V_{\text{K}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента буры, равная 190,68 г/моль;  $V_{\text{K}}$  — объем мерной колбы (л);  $C^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента буры (моль/л) в требуемом растворе.

Рассчитанную массу буры взвешивают в бюксе сначала на технических, а затем на аналитических весах. Методика взятия навески подробно описана в лабораторной работе 1. Результаты заносят в табл. 3.

**Определение массы навески (г) буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$** 

Определение массы	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	$m_3 = m_2 - m_1$

**2. Приготовление стандартного раствора буры.** Мерную колбу объемом 100 мл моют и ополаскивают дистиллированной водой. Навеску полностью переносят через сухую воронку в мерную колбу, предварительно заполненную дистиллированной водой на 1/3 объема. Остатки соли из бюкса и со стенок воронки тщательно смывают водой из промывалки в эту же колбу. Содержимое колбы перемешивают до полного растворения соли. После этого раствор доводят до метки дистиллированной водой. Отсчет ведут по нижнему мениску. Колбу закрывают пробкой и подписывают.

**3. Приготовление раствора соляной кислоты.** Соляная кислота летучая, точной концентрацией не обладает. Точную концентрацию кислоты устанавливают по стандартному раствору буры, но сначала готовят раствор  $\text{HCl}$  с приблизительной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Для этого используют раствор концентрированной  $\text{HCl}$ , имеющийся в лаборатории. Расчет ведут по формуле:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{M^{1/z} \cdot C^{1/z} \cdot V_{\text{K}}}{1000 \cdot \omega \cdot \rho},$$

где  $V_{\text{HCl}}$  — объем исходной концентрированной соляной кислоты (мл);  $M$  — молярная масса эквивалента соляной кислоты, равная 36,46 г/моль;  $C^{1/z}$  — требуемая концентрация эквивалента соляной кислоты (моль/л);  $V_{\text{K}}$  — объем мерной колбы, равный 250 мл;  $\omega$  — массовая доля исходного раствора соляной кислоты (доли единицы);  $\rho$  — плотность исходного раствора соляной кислоты (г/мл).

Плотность концентрированного раствора соляной кислоты измеряют ареометром в мерном цилиндре с соблюдением всех правил техники безопасности, а затем определяют по справочнику массовую долю. Например, раствору соляной кислоты

с плотностью  $\rho = 1,17$  г/мл соответствует массовая доля  $\omega = 34,18 \% = 0,3418$ .

Мерную колбу объемом 250 мл тщательно моют и ополаскивают дистиллированной водой. Затем заполняют ее дистиллированной водой на 1/2 объема и вливают отмеренное пипеткой количество концентрированной соляной кислоты. Раствор доводят до метки дистиллированной водой. Колбу закрывают пробкой, перемешивают и подписывают, указав свой рабочий номер и формулу вещества.

Теперь, чтобы приготовленный раствор HCl стал стандартизованным, с помощью которого можно определять концентрации исследуемых растворов щелочей и солей, необходимо установить его точную концентрацию.

**4. Методика титрования.** Бюретку моют, ополаскивают дистиллированной водой, а затем приготовленным раствором HCl. Далее бюретку наполняют этим раствором выше нулевого деления и удаляют воздух из наконечника и резиновой трубки бюретки. Устанавливают уровень жидкости на нулевом делении (отсчет ведут по нижнему мениску), осторожно сливая избыток кислоты в стакан.

В три конические колбы пипеткой отмеряют аликвоты — по 10 мл раствора буры — и добавляют по 1–2 капли индикатора метилового оранжевого. Раствор буры окрашивается при этом в желтый цвет.

Одну из колб с раствором буры ставят под бюретку на лист белой бумаги. Раствор буры титруют соляной кислотой, прибавляя последнюю по каплям и постоянно перемешивая жидкость плавными движениями колбы. Титрование проводят до момента смены желтой окраски раствора на оранжевую, что наблюдается обычно в пределах 1–2 капель кислоты. Результат титрования по бюретке сразу записывают в лабораторный журнал, учитывая точность прибора (для бюретки определяется как половина цены деления, т. е. 0,05 мл).

Таким же образом титруют содержимое двух оставшихся колб. Точное титрование следует проводить не менее трех раз. Если разница в отсчетах по бюретке между параллельными определениями превышает 0,1 мл (объем двух капель), то титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов. Все ре-

зультаты (в том числе и несовпадающие) заносят в лабораторный журнал и вычисляют среднее арифметическое  $V_{\text{HCl}}$ , учитывая только сходящиеся значения.

### Проведение расчетов

1. Молярную концентрацию буры (моль/л) рассчитывают по взятой навеске  $m_3$ , растворенной в колбе объемом  $V_K$  (100 мл):

$$C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{1000 \cdot m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}} \cdot V_K} = \frac{10 \cdot m_3}{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}}},$$

где  $M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}}$  — молярная масса буры, равная 381,36 г/моль.

2. Молярная концентрация эквивалента буры (моль/л) в растворе:

$$C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}^{1/z} = C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot z = C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot 2.$$

3. Молярную концентрацию эквивалента (моль/л) соляной кислоты  $C_{\text{HCl}}^{1/z}$ , в данном случае численно равную молярной концентрации  $C_{\text{HCl}}$  (так как  $z = 1$ ), определяют по результатам титрования согласно закону эквивалентов:

$$C_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}}^{1/z} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}^{1/z} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{HCl}}},$$

где  $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$  — объем аликвоты раствора буры, равный 10 мл;

$V_{\text{HCl}}$  — средний объем кислоты, пошедший на титрование (мл).

4. Титр раствора соляной кислоты (г/мл):

$$T_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}}}{1000}.$$

По результатам расчета заполняют табл. 4.

Таблица 4

### Определение концентрации веществ в растворах

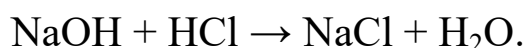
Раствор	Концентрация		
	$C$ , моль/л	$C^{1/z}$ , моль/л	$T$ , г/мл
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$			—
$\text{HCl}$			

### **Контрольная задача 3.1**

#### **Определение концентрации щелочи по стандартному раствору кислоты**

Растворы щелочей готовят из кристаллических веществ. Кристаллы щелочей поглощают из воздуха пары воды, углекислый газ и другие вещества, поэтому содержат примеси. Вследствие этого состав вещества не полностью соответствует его формуле. По этой причине растворы щелочей, используемые в титриметрическом анализе, готовят либо из стандарт-титров, либо как вторичные стандарты.

Для установления точной концентрации рабочего раствора щелочи часто используют первичные стандарты. Также для этой цели можно применить и стандартизованный раствор сильной кислоты, имеющийся в лаборатории. Например, при титровании раствора гидроксида натрия раствором соляной кислоты протекает реакция:



Вещества в этой реакции взаимодействуют в эквимольном соотношении, фактор эквивалентности для всех веществ в реакции равен 1 (т. е. молярная концентрация веществ равна молярной концентрации эквивалента). В точке эквивалентности  $\text{pH} = 7$ , для установления конечной точки титрования используют индикатор, который меняет окраску в нейтральной области. Для этой цели в аналитической химии часто применяют бромтимоловый синий.

**Оборудование:** бюретка объемом 25 мл, колба мерная объемом 100 мл, колба коническая для титрования объемом 50 мл, пипетка объемом 10 мл, воронка, груша, стакан для слива.

**Реактивы:** гидроксид натрия (анализируемый раствор), кислота соляная (стандартизованный раствор,  $C^{1/z} \approx 0,05$  моль/л), индикатор бромтимоловый синий (водный раствор).

**Ход определения.** Анализируемый раствор гидроксида натрия получают в колбе на 100 мл у лаборанта. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки. В три конические колбы наливают пипеткой (предварительно ополоснутой раствором щелочи) по 10 мл раствора щелочи. В каждую колбу

добавляют по 1 капле индикатора бромтимолового синего. Раствор щелочи при этом окрашивается в синий цвет.

Содержимое каждой колбы титруют раствором соляной кислоты прямым способом (методика титрования подробно описана в лабораторной работе 3) до перехода окраски из синей в травянисто-зеленую ( $\text{pH} = 7$ ). В качестве титранта используют раствор соляной кислоты, стандартизованный в лабораторной работе 3. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором  $\text{CO}_2$  из воздуха. Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые заносят в лабораторный журнал. Определяют среднее значение объема раствора кислоты  $V_{\text{HCl}}$ , пошедшего на титрование раствора щелочи.

### Проведение расчетов

1. Молярная концентрация эквивалента гидроксида натрия  $C_{\text{NaOH}}^{1/z}$  численно равна его молярной концентрации  $C_{\text{NaOH}}$ , так как  $z = 1$ . Ее определяют по результатам титрования (моль/л):

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}}^{1/z} = \frac{C_{\text{HCl}}^{1/z} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

где  $V_{\text{NaOH}}$  — объем аликвоты раствора щелочи, равный 10 мл;  
 $V_{\text{HCl}}$  — средний объем кислоты, пошедший на титрование (мл).

2. Титр раствора гидроксида натрия (г/мл):

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}}{1000},$$

где  $M_{\text{NaOH}}$  — молярная масса гидроксида натрия, равная 39,997 г/моль.

Определенное в ходе работы значение молярной концентрации в растворе щелочи  $C_{\text{практ.}}$  (в моль/л с точностью до 4-го знака после запятой) отдают на проверку, получают оценку и узнают истинную концентрацию щелочи в выданном растворе  $C_{\text{ист.}}$ . Рассчитывают абсолютную и относительную погрешности.

3. Абсолютная погрешность определения  $\Delta x$  (%):

$$\Delta x = |C_{\text{практ.}} - C_{\text{ист.}}|.$$

4. Относительная погрешность определения  $\delta$  (%):

$$\delta = \frac{\Delta x}{C_{\text{ист.}}} \cdot 100 \, \%.$$

## **Контрольная задача 3.2**

### **Определение временной жесткости воды**

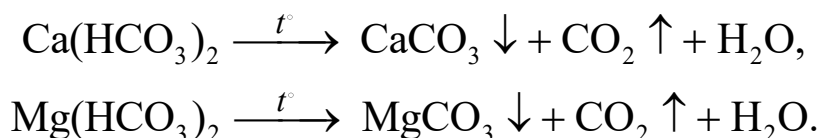
Природная вода в своем составе всегда содержит различные примеси. Некоторые соли, присутствующие в воде, вызывают ее **жесткость** — совокупность свойств, обусловленных наличием в воде катионов щелочноземельных металлов (главным образом, кальция и магния). Воду с большим содержанием таких солей называют **жесткой**, с малым содержанием — **мягкой**.

Жесткая вода при умывании сушит кожу, в ней ухудшается пенообразование и увеличивается расход моющих средств при стирке. Повышенная жесткость воды приводит к образованию осадка (накипи) на стенках котлов, в трубах и бытовой посуде. В жесткой воде плохо развариваются овощи и мясо, т. к. катионы кальция образуют с белками нерастворимые соединения. Большая магниевая жесткость придает воде горький вкус.

**Общая жесткость** воды определяется суммарной концентрацией ионов кальция и магния. Представляет собой сумму постоянной (некарбонатной) и временной (карбонатной) жесткости.

**Постоянная жесткость** обусловлена наличием кальциевых и магниевых солей сильных кислот (серной, азотной, соляной). При кипячении не устраняется.

**Временная жесткость** воды обусловлена присутствием в ней гидрокарбонатов кальция и магния. Этот вид жесткости можно устранить путем кипячения, откуда и взялось название «временная». При кипячении гидрокарбонаты разлагаются с образованием нерастворимых карбонатов, углекислого газа и воды:



Жесткость воды определяется аналитически. Временную жесткость определяют прямым титрованием воды соляной кисло-

той, при этом происходит разрушение гидрокарбонатов согласно реакциям:



Из уравнений видно, что соли временной жесткости реагируют с HCl в молярном соотношении 1:2. Это означает, что  $1/z (\text{HCl}) = 1$ , а  $1/z (\text{соли}) = 1/2$ .

Для численного выражения жесткости воды указывают суммарную концентрацию в ней катионов кальция и магния в градусах жесткости (°Ж). 1 °Ж (*устар.* — мг-экв/л) соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной  $1/2$  его миллимоля на литр. Таким образом, жесткость по своей сути — это молярная концентрация эквивалента.

**Оборудование:** бюретка объемом 25 мл, колба мерная объемом 100 мл, колба коническая для титрования объемом 250 мл, воронка, стакан для слива.

**Реактивы:** вода (анализируемый раствор), кислота соляная (стандартизованный раствор,  $C^{1/z} \approx 0,05$  моль/л), индикатор метиловый оранжевый (водный раствор).

**Ход определения.** В три конические колбы объемом 250 мл отбирают по 100 мл исследуемой (например, водопроводной) воды с помощью мерной колбы. Добавляют в каждую колбу по 3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты (концентрацию и титр см. в работе 3) до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые заносят в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема кислоты  $V_{\text{HCl}}$ .

#### Проведение расчетов

Временную жесткость воды  $J_{\text{врем.}}$  (°Ж) рассчитывают по формуле:

$$J_{\text{врем.}} = \frac{C_{\text{HCl}}^{1/z} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  — объем исследуемой воды, равный 100 мл;



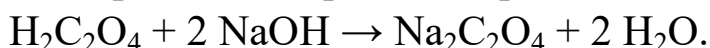
$V_{\text{HCl}}$  — средний объем кислоты, пошедший на титрование (мл);  
1000 — коэффициент для перевода количества из моль в ммоль.

## **Лабораторная работа 4** **Стандартизация раствора** **гидроксида натрия**

**Сущность метода.** Растворы щелочей (NaOH, KOH) готовят из кристаллических веществ. Кристаллы щелочей поглощают из воздуха пары воды, углекислый газ и другие вещества, поэтому содержат примеси. В результате состав вещества не полностью соответствует формуле. По этой причине кристаллические щелочи не подходят для приготовления первичных стандартов. Сначала готовят раствор щелочи с приблизительной концентрацией, а затем устанавливают точную концентрацию.

Для установления концентрации в растворах щелочей в качестве первичных стандартов чаще всего применяют кристаллогидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , янтарную кислоту  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ , бензойную кислоту  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , сульфаминовую кислоту  $\text{HSO}_3\text{NH}_2$  или титрованные растворы сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Последние обычно используют для проверки концентрации растворов щелочей.

Титрование проводят прямым способом. В случае применения щавелевой кислоты реакция титрования протекает по уравнению:



Для титрования 2 моль NaOH требуется 1 моль  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , т. е.  $1/z (\text{NaOH}) = 1$ ,  $1/z (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$ . Значит, для проведения титрования в объемах 1:1 щавелевая кислота должна иметь молярную концентрацию в 2 раза меньше, чем щелочь.

В точке эквивалентности образуется соль слабой кислоты — оксалат натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), — который подвергается гидролизу по аниону, создавая в растворе щелочную среду ( $\text{pH} \approx 8,6$ ). Для установления конечной точки титрования применяют индикатор, меняющий окраску в щелочной области. Обычно для этого используют фенолфталеин.

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колбы мерные с пробкой объемом 100 и 250 мл, колба коническая для титрования объемом 50 мл, пипетка объемом 10 мл, воронка, груша, стакан для слива, промывалка.

**Реактивы:** двухводный кристаллогидрат щавелевой кислоты, гидроксид натрия, индикатор фенолфталеин (спиртовой раствор).

**Ход определения.** Методика стандартизации раствора подробно описана в лабораторной работе 3. Раствор щавелевой кислоты готовят как первичный стандарт с концентрацией эквивалента 0,1 моль/л в мерной колбе объемом 100 мл. Навеску щавелевой кислоты (г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}^{1/z} \cdot V_{\text{К}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента кристаллогидрата щавелевой кислоты, равная 63,035 г/моль;  $V_{\text{К}}$  — объем мерной колбы (л);  $C^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в растворе (моль/л).

Раствор гидроксида натрия с приблизительной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л готовят в колбе объемом 250 мл. Навеску щелочи (г) определяют с учетом примесей, присутствующих в кристаллах гидроксида:

$$m_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}}^{1/z} \cdot V_{\text{К}} \cdot C^{1/z} \cdot 1,25,$$

где  $M_{\text{NaOH}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента гидроксида натрия, равная 40,00 г/моль;  $V_{\text{К}}$  — объем колбы (л);  $C^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в требуемом растворе щелочи (моль/л); 1,25 — коэффициент пересчета, учитывающий наличие примесей в щелочи.

Массу навески щавелевой кислоты определяют в бюксе на технических, а затем на аналитических весах; гидроксид натрия взвешивают только на технических весах (табл. 5). Навески растворяют в соответствующих мерных колбах в дистиллированной воде, не содержащей углекислого газа.

Бюретку заполняют раствором гидроксида натрия. В три конические колбы для титрования отмеряют по 10 мл аликвоты раствора щавелевой кислоты и добавляют по 2–3 капли инди-

тора фенолфталеина. Раствор кислоты в каждой колбе титруют раствором щелочи до появления устойчивой розовой окраски. Результаты титрования по бюретке записывают в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема титранта  $V_{\text{NaOH}}$  между тремя сходящимися результатами.

Таблица 5

**Определение массы навесок (г)**

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	$m_3 = m_2 - m_1$
NaOH	—	—	—	$m_4$

**Проведение расчетов**

1. Молярную концентрацию щавелевой кислоты (моль/л) рассчитывают по взятой навеске  $m_3$ , растворенной в колбе объемом  $V_K$  (100 мл):

$$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1000 \cdot m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}} \cdot V_K} = \frac{10 \cdot m_3}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}},$$

где  $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}$  — молярная масса кислоты, равная 126,07 г/моль.

2. Молярная концентрация эквивалента в растворе щавелевой кислоты (моль/л):

$$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{1/z} = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot z = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 2.$$

3. Молярная концентрация эквивалента (моль/л) гидроксида натрия  $C_{\text{NaOH}}^{1/z}$ , численно равная молярной концентрации  $C_{\text{NaOH}}$ , определяется по результатам титрования:

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}}^{1/z} = \frac{C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{1/z} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{NaOH}}},$$

где  $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  — объем аликвоты раствора кислоты, равный 10 мл;  
 $V_{\text{NaOH}}$  — средний объем щелочи, пошедший на титрование (мл).

4. Титр раствора гидроксида натрия (г/мл):

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}}{1000}.$$

По результатам расчета заполняют табл. 6.

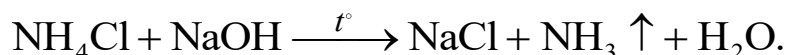
Таблица 6

**Определение концентрации веществ в растворах**

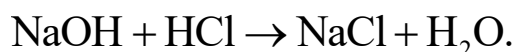
Раствор	Концентрация		
	$C$ , моль/л	$C^{1/z}$ , моль/л	$T$ , г/мл
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$			—
NaOH			

**Контрольная задача 4.1**  
**Определение аммиака**  
**в растворе соли аммония**

Содержание аммиака в солях аммония не может быть определено непосредственным титрованием анализируемого раствора (прямое титрование). Для этой цели используют косвенные способы, например *обратное титрование*. Способ основан на титровании избытка щелочи, оставшейся в растворе после взаимодействия соли аммония с NaOH. Например, реакция разложения хлорида аммония протекает при нагревании согласно уравнению:



Избыток щелочи оттитровывают раствором соляной кислоты в присутствии индикатора:



**Оборудование:** плита электрическая, бюкс с крышкой, химические стаканы (термостойкие), бюретка объемом 25 мл, колба мерная объемом 100 мл, пипетки объемом 10 мл и 20 мл, колба коническая для титрования объемом 250 мл, воронка, груша, стакан для слива, промывалка.

**Реактивы:** хлорид аммония (анализируемое вещество), гидроксид натрия (стандартизованный раствор,  $C^{1/2} \approx 0,1$  моль/л), кислота соляная (раствор,  $C \approx 0,1$  моль/л), индикатор бромтимоловый синий (водный раствор), универсальная индикаторная бумага.

**Ход определения.** Бюкс с навеской хлорида аммония получают у лаборанта. Содержимое бюкса количественно переносят в колбу на 100 мл, многократно смывая через воронку дистиллированной водой. Объем жидкости в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В 2–3 термостойких стакана вносят пипеткой по 10 мл исследуемого раствора и по 20 мл раствора гидроксида натрия (концентрацию и титр см. в работе 4). Стаканы с растворами нагревают на электрической плитке при температуре, близкой к  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , до полного удаления аммиака. Обычно это достигается при испарении примерно половины содержимого стаканов. Полноту удаления аммиака контролируют с помощью универсальной индикаторной бумаги, смоченной дистиллированной водой (при действии паров аммиака бумага синееет).

После завершения реакции содержимое стаканов охлаждают до комнатной температуры, вносят по 1 капле бромтимолового синего и титруют раствором соляной кислоты до перехода окраски раствора из синей в травянисто-зеленую.

В обратном титровании можно применять вспомогательные растворы, точная концентрация которых заранее не установлена. В настоящей работе это раствор  $\text{HCl}$  с примерной концентрацией 0,1 моль/л (методика его приготовления описана в лабораторной работе 3). В этом случае параллельно проводят так называемый «холостой» опыт. В колбу для титрования отбирают 20 мл раствора  $\text{NaOH}$  (операцию нагревания в этом случае можно опустить), добавляют 1 каплю индикатора бромтимолового синего и титруют в тех же условиях раствором соляной кислоты.

Результаты титрования заносят в лабораторный журнал (табл. 7). Если результаты двух титрований анализируемого раствора различаются между собой больше, чем на 0,20 мл, проводят дополнительный опыт. Определяют среднее значение объема раствора кислоты  $V_{\text{HCl}}$ , пошедшего на титрование щелочи.

**Результаты титрования**

Титрование	$V_{\text{HCl}}$ , мл	$V_{\text{HCl}}$ , мл (среднее)	Индикатор
Стакан 1		$V_{\text{HCl}}$	1 капля
Стакан 2			1 капля
Стакан 3			1 капля
«Холостой» опыт	$V_{\text{HCl (хол)}}$		1 капля

**Проведение расчетов**

Массу аммиака (г) в хлориде аммония рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{\left(1 - \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl (хол)}}}\right) \cdot C_{\text{NaOH}}^{1/z} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NH}_3}^{1/z}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}},$$

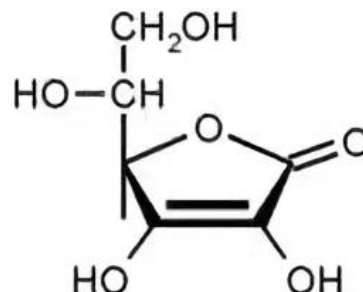
где  $V_{\text{HCl}}$  — средний объем кислоты по бюретке, пошедший на титрование анализируемого раствора (мл);  $V_{\text{HCl (хол)}}$  — объем кислоты по бюретке, пошедший на титрование в «холостом» опыте (мл);  $V_{\text{NaOH}}$  — объем гидроксида натрия в стакане и в «холостом» опыте, равный 20 мл;  $M_{\text{NH}_3}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента аммиака, равная 17,03 г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы с начальным раствором соли, равный 100 мл;  $V_{\text{пип}}$  — объем пипетки для взятия аликвоты, равный 10 мл.

Определенное в ходе работы значение массы аммиака  $m_{\text{практ.}}$  (в граммах с точностью до 4-го знака после запятой) сдают на проверку, получают оценку и узнают истинную массу аммиака в растворе  $m_{\text{ист.}}$ . Рассчитывают абсолютную и относительную погрешности (аналогично контрольной задаче 3.1).

## **Контрольная задача 4.2**

### **Определение аскорбиновой кислоты в фармацевтическом препарате**

Аскорбиновая кислота (витамин С,  $C_6H_8O_6$ ) содержится в свежих овощах и фруктах, она поступает в организм только с продуктами питания. Аскорбиновая кислота является одним из основных веществ в человеческом рационе, которое необходимо для нормального функционирования организма:



она регулирует окислительно-восстановительные процессы, ускоряет свертывание крови, повышает сопротивляемость организма инфекциям, является антиоксидантом.

Аскорбиновая кислота хорошо растворима в воде (33,3 г в 100 мл воды). Это двухосновная кислота с константами кислотности  $K_{a1} = 9,1 \cdot 10^{-5}$  и  $K_{a2} = 4,6 \cdot 10^{-12}$ . Отношение  $K_{a1} : K_{a2}$  больше  $10^4$ , поэтому теоретически можно оттитровать каждый из двух ионов водорода енольных гидроксильных групп. Но так как  $K_{a2}$  очень мала, практически можно определить только один ион водорода, применяя индикатор с переходом окраски в щелочной области ( $pT \geq 8$ ).

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колба мерная объемом 100 мл, пипетка объемом 10 мл, колба коническая для титрования объемом 50 мл, воронка, груша, стакан для слива.

**Реактивы:** препарат аскорбиновой кислоты (анализируемое вещество), гидроксид натрия (стандартизованный раствор  $C^{1/2} \approx 0,1$  моль/л), индикатор фенолфталеин (спиртовой раствор).

**Ход определения.** Фармацевтический препарат аскорбиновой кислоты в форме порошка получают у лаборанта и взвешивают в закрытом бюксе сначала на технических, а затем на аналитических весах. Результаты заносят в табл. 8.

Содержимое бюкса переносят в сухую колбу емкостью 100 мл, многократно смывая через воронку дистиллированной

водой. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Таблица 8

**Определение массы навески (2) аскорбиновой кислоты**

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
Аскорбиновая кислота	—	—	—	$m_3 = m_2 - m_1$

В колбу для титрования вносят пипеткой 10 мл раствора аскорбиновой кислоты, 2–3 капли фенолфталеина и титруют стандартным раствором гидроксида натрия (концентрацию и титр см. в работе 4) до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Анализ повторяют до получения трех сходящихся результатов, которые заносят в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема щелочи  $V_{\text{NaOH}}$ , пошедшего на титрование.

**Проведение расчетов**

1. Массу аскорбиновой кислоты (г) в анализируемом препарате рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{AK}} = \frac{C_{\text{NaOH}}^{1/z} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{AK}}^{1/z}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{K}}}{V_{\text{пип}}},$$

где  $V_{\text{NaOH}}$  — средний объем щелочи по бюретке, пошедший на титрование анализируемого раствора (мл);  $M_{\text{AK}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента аскорбиновой кислоты, равная 176,12 г/моль;  $V_{\text{K}}$  — объем колбы с раствором кислоты, равный 100 мл;  $V_{\text{пип}}$  — объем пипетки для взятия аликвоты, равный 10 мл.

2. Содержание аскорбиновой кислоты (%) в фармацевтическом препарате рассчитывают по формуле:

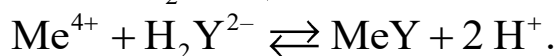
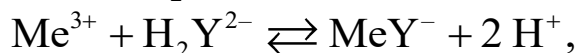
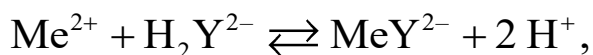
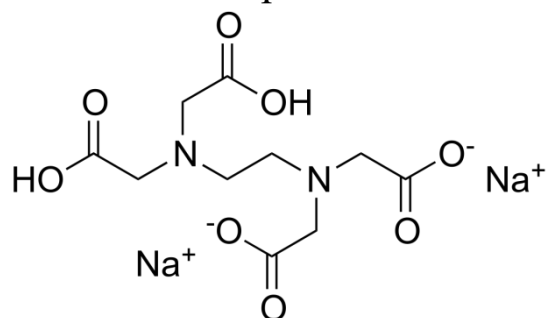
$$\omega_{\text{AK}} = \frac{m_{\text{AK}}}{m_3} \cdot 100 \, \%.$$



# КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Комплексометрическое титрование** основано на реакции образования комплексов. В качестве лигандов для этой цели в аналитической практике наиболее часто используют **комплексоны** — органические полидентантные лиганды с **хелатирующими** (клешнеобразными) группировками. Чаще всего применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ) и ее динатриевую соль (ЭДТА, трилон Б,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , комплексон III). Наиболее широкое применение в аналитике нашел именно трилон Б.

Трилон Б представляет собой кристаллы белого цвета, хорошо растворимые в воде. Трилон Б способен извлекать катионы многих металлов из солей, замещая их на ионы натрия, почти все соли которого растворимы в воде:



Из приведенных реакций можно сделать следующие выводы.

1. Независимо от заряда катиона всегда образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1, т. е.  $1/z (\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 1/z (\text{Me}^{z+})$ , что очень удобно для практического применения и расчетов.

2. Определенный формальным способом эквивалент трилона Б всегда равен половине его молекулы, т. е.  $1/z (\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 1/2$ .

3. В каждой реакции выделяется по два иона водорода, которые надо связывать для смещения равновесия реакции вправо. Для этого применяют щелочные буферные растворы, например аммиачный буфер.

Для определения конечной точки титрования обычно используют **металлохромные индикаторы** — органические красители (эриохром черный Т, мурексид, флуорексон и др.), образующие окрашенные комплексы с определяемыми катионами. При титровании трилоном Б таких окрашенных комплексов происходит их постепенное разложение за счет образования нового, более проч-

ного комплексного соединения катиона с комплексом. В точке эквивалентности первоначальный цвет комплекса, образованного индикатором с определяемым катионом, исчезает и появляется окраска, свойственная свободному индикатору.

## **Лабораторная работа 5**

### **Стандартизация раствора трилона Б**

**Сущность метода.** В химическом анализе обычно применяют рабочий раствор трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Концентрацию трилона Б в растворе можно устанавливать по титрованным растворам солей кальция, магния или цинка. Для этого проводят титрование стандартного раствора соли металла трилоном Б прямым способом, фиксируя точку эквивалентности с помощью индикатора эриохрома черного Т.

Так как ион металла при комплексообразовании замещает в трилоне Б два иона водорода, то молярная масса эквивалента ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2 H_2O$ ) равна половине молярной массы трилона Б:

$$M_{H_2Y^{2-}}^{1/z} = M_{H_2Y^{2-}} / 2 = 186,12 \text{ г/моль.}$$

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колбы мерные с пробкой объемом 100 и 250 мл, колба коническая для титрования объемом 250 мл, пипетки объемом 5 и 10 мл, мерный цилиндр объемом 25 мл, воронка, груша, стакан для слива, промывалка, шпатель.

**Реактивы:** семиводный кристаллогидрат сульфата магния, трилон Б, аммиачный буферный раствор ( $pH \approx 10$ ), индикатор эриохром черный Т (сухой, растертый с хлоридом натрия).

**Ход определения.** Раствор сульфата магния готовят как первичный стандарт с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л в мерной колбе объемом 100 мл. Раствор трилона Б с приблизительной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л готовят в колбе объемом 250 мл.

Навеску сульфата магния (г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} = M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}^{1/z} \cdot V_{\text{K}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента сульфата магния, равная 123,24 г/моль;  $V_{\text{K}}$  — объем мерной колбы (л);  $C^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента (моль/л) в требуемом растворе.

Навеску трилона Б (г) определяют аналогичным образом:

$$m_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = M_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z} \cdot V_{\text{K}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента трилона Б (186,12 г/моль).

Массу навески сульфата магния определяют в бюксе на технических, а затем на аналитических весах; трилон Б взвешивают только на технических весах (табл. 9).

Таблица 9

**Определение массы навесок (г)**

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	$m_3 = m_2 - m_1$
Трилон Б	—	—	—	$m_4$

Навески растворяют в соответствующих мерных колбах в дистиллированной воде. Для лучшего растворения трилона Б колбу нагревают на водяной бане, при этом доведение объема жидкости до метки производят только после охлаждения раствора до комнатной температуры.

Бюретку ополаскивают и заполняют раствором трилона Б. В три конические колбы для титрования отмеряют по 10 мл аликвоты раствора сульфата магния, добавляют мерным цилиндром 25 мл дистиллированной воды, 5 мл буферного раствора и вносят на кончике шпателя в раствор сухой индикатор — эриохром черный Т. Содержимое колбы перемешивают до полного растворения индикатора, после чего титруют раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в синюю. Титрование заканчи-

вают тогда, когда красный оттенок совершенно исчезает. Результаты титрования записывают в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема титранта между тремя сходящимися результатами.

### Проведение расчетов

1. Молярную концентрацию сульфата магния (моль/л) в растворе рассчитывают по взятой навеске  $m_3$ , растворенной в колбе объемом  $V_K$  (100 мл):

$$C_{\text{MgSO}_4} = \frac{1000 \cdot m_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}} \cdot V_K} = \frac{10 \cdot m_3}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}},$$

где  $M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}}$  — молярная масса сульфата, равная 246,48 г/моль.

2. Молярная концентрация эквивалента сульфата магния в растворе (моль/л):

$$C_{\text{MgSO}_4}^{1/z} = C_{\text{MgSO}_4} \cdot z = C_{\text{MgSO}_4} \cdot 2.$$

3. Молярную концентрацию эквивалента (моль/л) трилона Б  $C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z}$  определяют по результатам титрования:

$$C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z} = \frac{C_{\text{MgSO}_4}^{1/z} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}},$$

где  $V_{\text{MgSO}_4}$  — объем аликвоты раствора соли, равный 10 мл;

$V_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}$  — средний объем трилона Б, пошедший на титрование (мл).

4. Молярная концентрация трилона Б в растворе (моль/л):

$$C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z}}{z} = \frac{C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z}}{2}.$$

5. Титр раствора трилона Б (г/мл):

$$T_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} \cdot M_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}}{1000},$$

где  $M_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}$  — молярная масса трилона Б, равная 336,21 г/моль.

По результатам расчета заполняют табл. 10.

**Определение концентрации веществ в растворах**

Раствор	Концентрация		
	$C$ , моль/л	$C^{1/2}$ , моль/л	$T$ , г/мл
$MgSO_4$			—
Трилон Б			

**Контрольная задача 5.1**  
**Определение кальция и магния**  
**при совместном присутствии**

Различие в константах устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния ( $\lg \beta$  равны 10,7 и 8,7 соответственно) недостаточно для раздельного титрования этих ионов. Совместное определение можно провести, используя разные металлохромные индикаторы. С использованием эриохрома черного Т при  $pH \approx 10$  в одной аликвотной части анализируемого раствора определяют суммарное содержание кальция и магния. В другой аликвотной части создают  $pH > 12$ , осаждая магний в виде гидроксида. Не отфильтровывая этот осадок, в растворе определяют кальций в присутствии индикатора мурексида. Магний определяют по разности.

**Оборудование:** бюретка объемом 25 мл, колба мерная с пробкой объемом 100 мл, колба коническая для титрования объемом 250 мл, пипетки объемом 5 и 10 мл, мерный цилиндр объемом 25 мл, воронка, груша, стакан для слива, шпатель.

**Реактивы:** анализируемый раствор солей кальция и магния, трилон Б (стандартизованный раствор,  $C^{1/2} \approx 0,1$  моль/л), аммиачный буферный раствор ( $pH \approx 10$ ), гидроксид натрия (раствор,  $C = 2$  моль/л), индикаторы эриохром черный Т и мурексид (сухие, растертые с хлоридом натрия).

**Ход определения.** Анализируемый раствор, содержащий ионы кальция и магния, получают в колбе на 100 мл у лаборанта. Объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

**1. Определение суммы кальция и магния.** В колбу для титрования емкостью 250 мл вносят пипеткой 10 мл анализируемого раствора, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 25 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивают, прибавляют на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т и вновь перемешивают до полного растворения индикатора. Титруют полученный раствор трилоном Б (концентрацию и титр см. в работе 5) до перехода окраски раствора из винно-красной в синюю. Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые заносят в лабораторный журнал. Определяют среднее значение объема трилона Б  $V_1$ , пошедшего на титрование суммы ионов кальция и магния.

**2. Определение кальция.** В колбу для титрования емкостью 250 мл вносят пипеткой 10 мл анализируемого раствора, прибавляют 5 мл раствора NaOH (при этом в осадок выделяется гидроксид магния) и 25 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивают, прибавляют на кончике шпателя индикатор мурексид и вновь перемешивают до полного растворения индикатора. Титруют полученный раствор трилоном Б (концентрацию и титр см. в работе 5) до перехода окраски раствора из розовой в пурпурную. Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые заносят в лабораторный журнал. Определяют среднее значение объема трилона Б  $V_2$ , пошедшего на титрование ионов кальция.

### Проведение расчетов

1. Массу ионов кальция (мг) в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z} \cdot V_2 \cdot M_{\text{Ca}^{2+}}^{1/z} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}},$$

где  $C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б (моль/л);  $V_2$  — средний объем трилона Б по бюретке, пошедший на титрование ионов кальция (мл);  $M_{\text{Ca}^{2+}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента ионов кальция, равная 20,039 г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы с начальным раствором, равный 100 мл;  $V_{\text{пип}}$  — объем пипетки для взятия аликвоты, равный 10 мл.

2. Массу ионов магния (мг) в растворе рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Mg}^{2+}} = C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z} \cdot (V_1 - V_2) \cdot M_{\text{Mg}^{2+}}^{1/z} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}},$$

где  $V_1$  — средний объем трилона Б по бюретке, пошедший на титрование суммы ионов кальция и магния (мл);  $M_{\text{Mg}^{2+}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента ионов магния, равная 12,152 г/моль.

Определенные значения масс ионов кальция и магния (в мг с точностью до 2-го знака после запятой) отдают на проверку, получают оценку и узнают истинную массу ионов в исходном растворе. Рассчитывают абсолютную и относительную погрешности (аналогично контрольной задаче 3.1).

## **Контрольная задача 5.2**

### **Определение общей жесткости воды**

Общая жесткость воды (теоретические основы см. в контрольной задаче 3.2) характеризуется суммарным содержанием в ней растворимых солей кальция и магния, в некоторых случаях — солей железа. Чтобы устранить общую жесткость, необходимо знать суммарную концентрацию указанных катионов. Для этого применяют метод комплексонометрического титрования.

Определение жесткости воды стало первым практически важным применением трилона Б в аналитической химии, поскольку на всех производствах, где используется вода, такой анализ должен непременно проводиться.

**Оборудование:** бюретка объемом 25 мл, колба мерная с пробкой объемом 100 мл, колба коническая для титрования объемом 250 мл, пипетка объемом 5 мл, воронка, стакан для слива, шпатель.

**Реактивы:** вода (анализируемый раствор), трилон Б (стандартизованный раствор,  $C^{1/z} \approx 0,1$  моль/л), аммиачный буферный раствор ( $\text{pH} \approx 10$ ), индикатор эриохром черный Т (сухой, растертый с хлоридом натрия).

**Ход определения.** В три конические колбы объемом 250 мл отбирают по 100 мл исследуемой воды с помощью мерной колбы.

Добавляют в каждую колбу по 5 мл аммиачной буферной смеси, вносят на кончике шпателя эриохром черный Т и перемешивают до полного растворения индикатора. Титруют полученный раствор трилоном Б (концентрацию и титр см. в работе 5) до перехода окраски раствора из винно-красной в синюю.

Титрование проводят до получения трех сходящихся результатов, которые заносят в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема комплексона, затраченного на титрование.

**Проведение расчетов.** Общую жесткость воды  $J_{\text{общ.}}$  (°Ж) рассчитывают по формуле:

$$J_{\text{общ.}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z} \cdot V_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где  $C_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента трилона Б;  $V_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}}$  — средний объем трилона Б, затраченный на титрование (мл);  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  — объем исследуемой воды, равный 100 мл.

Полученное значение общей жесткости воды сравнивают с данными табл. 11 и делают вывод о категории жесткости.

Таблица 11

***Показатели жесткости воды***

Категория воды	Показатель жесткости, °Ж
Очень мягкая	< 1,5
Мягкая	1,5–4,0
Средняя	4,0–8,0
Жесткая	8,0–12,0
Очень жесткая	> 12,0



# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Окислительно-восстановительное (редокс) титрование основано на окислительно-восстановительных реакциях и сопровождается изменением редокс-потенциала системы. Титрантами метода могут быть как окислители, так и восстановители. Наиболее часто применяемые титранты:  $I_2 / Na_2S_2O_3$  (*иодометрия*),  $KMnO_4$  (*перманганатометрия*),  $K_2Cr_2O_7$  (*хроматометрия*),  $KBrO_3$  (*броматометрия*),  $NaNO_2$  (*нитритометрия*) и др.

Данная группа методов подходит для определения окислителей, восстановителей, а также веществ, не проявляющих окислительно-восстановительных свойств, но реагирующих с окислителями или восстановителями в стехиометрическом соотношении.

Восстановители, непосредственно реагирующие со стандартными растворами окислителей, определяют прямым способом. Например,  $Fe^{2+}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $H_2O_2$  непосредственно титруются перманганатом калия; ионы  $SO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $AsO_3^{3-}$  — раствором йода. Обратным и заместительным титрованием определяют окислители (например, ионы  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $BrO_3^-$ ,  $ClO^-$ ) и вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами ( $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ).

Для установления конечной точки титрования могут применяться **редокс-индикаторы** (дифениламин, фенилантраниловая кислота, метиленовый синий и др.). Эти вещества чувствительны к изменению редокс-потенциала системы (имеют разную окраску окисленной и восстановленной форм) независимо от природы веществ в растворе. Например, дифениламин совершает переход окраски в диапазоне  $0,76 \pm 0,03$  В: при значениях  $E < 0,73$  В он является бесцветным, при  $E > 0,79$  В преобладает фиолетовая форма.

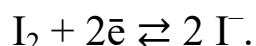
Для некоторых методов имеются **специфические индикаторы**, которые образуют окрашенные комплексы с титрантом или определяемым веществом. Например, крахмал, применяемый в иодометрии, образует с иодом соединение синего цвета; роданид-ион дает красное окрашивание с ионами трехвалентного железа и пр.

Наконец, существуют и безындикаторные методы. Например, перманганат-анион имеет собственную фиолетовую окраску, по-

звolyющую идентифицировать его в растворе. В броматометрии конец титрования можно определить по появлению бурой окраски выделяющегося молекулярного брома.

## **Лабораторная работа 6** **Стандартизация раствора** **тиосульфата натрия**

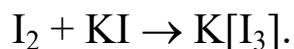
**Сущность метода.** Иодометрический метод анализа основан на редокс-превращении иода в иодид-ионы и обратно:



Стандартный электродный потенциал данной реакции сравнительно небольшой ( $E^\circ = +0,54\text{ В}$ ), что позволяет использовать редокс-пару иода и как окислитель и как восстановитель. Например, раствор иода легко окисляет при прямом титровании ионы-восстановители:  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$  и др. Окислители ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  и пр.) определяют заместительным титрованием после обработки раствора избытком иодида калия.

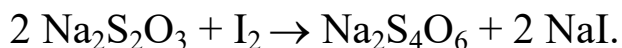
В иодометрии титрантами являются растворы иода (прямое титрование) и тиосульфата натрия (обратное и заместительное титрование), индикатор — раствор крахмала.

Для приготовления стандартного раствора иода применяют химически чистый иод, точную навеску которого растворяют в водном растворе иодида калия (растворимость иода в воде очень мала). При этом образуется комплексное соединение бурого цвета:



Стандартный раствор тиосульфата натрия нельзя приготовить из точной навески, т. к. он легко теряет кристаллизационную воду. Стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят по дихромату калия способом заместительного титрования. Для этого сначала восстанавливают дихромат избытком иодида калия в кислой среде:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  
после чего выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия:



Следует обратить внимание, что в данном определении на один дихромат-анион приходится шесть тиосульфат-анионов, т. е.  $1/z (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$ ,  $1/z (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1$ .

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колбы мерные с пробкой объемом 100 и 250 мл, колба коническая для титрования с пробкой объемом 250 мл, пипетка объемом 10 мл, мерный цилиндр объемом 25 мл, воронка, груша, стакан для слива, промывалка, термометр с пределом измерения от 0 до 50 °С.

**Реактивы:** дихромат калия, пятиводный кристаллогидрат тиосульфата натрия, иодид калия (раствор с массовой долей 10 %), кислота серная (раствор,  $C = 0,5$  моль/л), индикатор крахмал (раствор с массовой долей 1 %).

**Ход определения.** Раствор дихромата калия готовят как первичный стандарт с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л в мерной колбе объемом 100 мл. Навеску дихромата калия (г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{1/z} \cdot V_{\text{K}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента дихромата калия, равная 49,03 г/моль;  $V_{\text{K}}$  — объем мерной колбы (л);  $C^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в требуемом растворе (моль/л).

Раствор тиосульфата натрия с приблизительной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л готовят в колбе объемом 250 мл. Навеску тиосульфата натрия (г) определяют как:

$$m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}^{1/z} \cdot V_{\text{K}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента кристаллогидрата тиосульфата натрия, равная 248,18 г/моль.

Массу навески дихромата калия определяют в бюксе на технических, а затем на аналитических весах; тиосульфат натрия взвешивают только на технических весах (табл. 12). Навески растворяют в соответствующих мерных колбах в дистиллированной воде. Раствор тиосульфата оставляют выстаиваться на 24 часа.

Бюретку ополаскивают и заполняют раствором тиосульфата натрия. В три конические колбы для титрования вместимостью 250 мл отмеряют по 10 мл аликвоты раствора дихромата калия температурой  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  (пипетку предварительно ополаскивают этим раствором). В колбы добавляют мерным цилиндром по 5 мл раствора иодистого калия, перемешивают и добавляют 20 мл раствора серной кислоты. После очередного перемешивания колбу закрывают пробкой и помещают в темное место на 5 мин для прохождения реакции.

Таблица 12

**Определение массы навесок (г)**

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	—	—	—	$m_3 = m_2 - m_1$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	$m_4$

По прошествии 5 мин выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски раствора, затем прибавляют 2–3 мл раствора крахмала (раствор при этом окрашивается в темно-синий цвет). Продолжают медленно титровать раствор, перемешивая после каждой добавленной капли, до исчезновения синей окраски. В точке эквивалентности и после нее раствор будет иметь светлый сине-зеленый оттенок.

Результаты титрования записывают в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема титранта между тремя сходящимися результатами.

**Проведение расчетов**

1. Титр раствора дихромата калия (г/мл) рассчитывают по взятой навеске  $m_3$ , растворенной в колбе объемом  $V_K$  (100 мл):

$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_K} = \frac{m_3}{100}.$$

2. Молярная концентрация дихромата калия (моль/л) в растворе:

$$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1000 \cdot T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}},$$

где  $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  — молярная масса дихромата калия, 294,19 г/моль.

3. Молярная концентрация эквивалента в растворе дихромата калия (моль/л):

$$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{1/z} = C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot z = C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 6.$$

4. Молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{1/z}$ , численно равную молярной концентрации  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , определяют по результатам титрования:

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{1/z} = \frac{C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{1/z} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}},$$

где  $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  — объем аликвоты раствора дихромата, равный 10 мл;  
 $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  — средний объем тиосульфата, пошедший на титрование.

5. Титр раствора тиосульфата натрия (г/мл):

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000}.$$

По результатам расчета заполняют табл. 13.

Таблица 13

**Определение концентрации веществ в растворах**

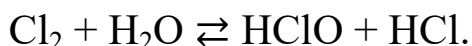
Раствор	Концентрация		
	$C$ , моль/л	$C^{1/z}$ , моль/л	$T$ , г/мл
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			

**Контрольная задача 6.1**  
**Определение активного хлора**  
**в отбеливающих препаратах**

Отбеливающее действие основано на разрушении природных пигментов материала и окрашенных загрязняющих веществ орга-

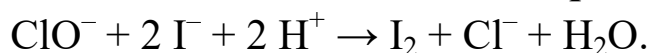
нической природы. Поскольку этот круг веществ составляют в основном восстановители, то в качестве основы отбеливающих препаратов применяют сильные окислители различной природы.

В бытовых препаратах часто применяют соединения хлора, как наиболее дешевые и достаточно эффективные. При попадании отбеливающего препарата в воду (как и при хлорировании воды) хлор может присутствовать в растворе в различных формах, которые проявляют окислительные свойства:  $\text{Cl}_2$ , хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$ , гипохлорит-ион  $\text{ClO}^-$ . Их суммарное содержание выражается как концентрация «активного» хлора, так как между этими формами существует равновесие:



Необходимо учитывать, что в водных растворах, содержащих активный хлор, может происходить самопроизвольное разложение соединений с образованием хлорида, хлората и кислорода. Следовательно, встает задача контроля концентрации окислителя в отбеливающих растворах.

Определение активного хлора иодометрическим методом основано на реакции с подкисленным раствором иодида калия. Прямое титрование стандартным раствором  $\text{KI}$  не используют из-за трудностей индикации конечной точки титрования: прекращение образования свободного иода с помощью крахмала заметить нельзя. Поэтому для определения окислителей иодометрическим методом применяют способ *заместительного титрования*:



Выделившийся иод, количество которого эквивалентно количеству активного хлора, титруют рабочим раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Суммарное содержание различных форм пересчитывают на хлор.

**Оборудование:** бюретка объемом 25 мл, колба мерная объемом 250 мл, колба коническая для титрования с пробкой объемом 250 мл, пипетка объемом 10 мл, мерный цилиндр объемом 25 мл, воронка, груша, стакан для слива, термометр с пределом измерения 0–50 °С.

**Реактивы:** отбеливающий препарат (анализируемый раствор), тиосульфат натрия (стандартизованный раствор,

$C^{1/z} \approx 0,1$  моль/л), иодид калия (раствор с массовой долей 10 %), кислота серная ( $C = 0,5$  моль/л), индикатор крахмал (раствор с массовой долей 1 %).

**Ход определения.** 10 мл концентрированного раствора отбеливающего средства температурой  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. 10 мл полученного раствора переносят в колбу для титрования, добавляют туда 5 мл раствора иодистого калия, перемешивают и добавляют 20 мл раствора серной кислоты. Снова перемешивают, закрывают колбу пробкой и помещают в темное место на 5 мин для прохождения реакции.

По прошествии 5 мин выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия (концентрацию и титр см. в работе 6) до светло-желтой окраски раствора, затем прибавляют 2–3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение 3 параллельных определений, в которых расхождение в объеме добавленного титранта не превышает 0,1 мл.

### Проведение расчетов

1. Для обработки результатов данного анализа удобно пользоваться *условным титром*. В настоящей работе определяемым веществом является хлор, а титрантом — раствор тиосульфата натрия. Условный титр тиосульфата натрия по хлору (г/мл):

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2} = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{M_{\text{Cl}_2}^{1/z}}{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{1/z}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{1/z} \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{1/z}}{1000} \cdot \frac{M_{\text{Cl}_2}^{1/z}}{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{1/z}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{1/z} \cdot M_{\text{Cl}_2}^{1/z}}{1000},$$

где  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в стандартном растворе тиосульфата натрия (моль/л);  $M_{\text{Cl}_2}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента хлора, равная 35,446 г/моль.

2. Из полученных при определении сходящихся отсчетов по бюретке берут среднее и вычисляют массовую концентрацию активного хлора ( $x$ ) в 1 литре исследуемого раствора (г/л):

$$x = \frac{T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{к1}} \cdot 1000}{V_{\text{пип1}} \cdot V_{\text{пип2}}},$$

где  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  — объем тиосульфата натрия по бюретке, расходуемый на титрование (мл);  $V_{\text{к1}}$  — объем колбы для разбавления, равный 250 мл;  $V_{\text{пип1}}$  — объем пипетки при отборе пробы из тары, равный 10 мл;  $V_{\text{пип2}}$  — объем пипетки при отборе пробы из колбы, равный 10 мл.

Результаты, полученные всеми студентами лабораторной подгруппы, проверяют на наличие промаха (грубой погрешности), статистически обрабатывают и получают содержание активного хлора в отбеливающем препарате с доверительным интервалом в виде  $(\bar{x} \pm \Delta x)$ .

**Статистическая обработка результатов.** Результаты, полученные всеми студентами, оформляют в единую **выборку** (совокупность элементов, которая охватывается экспериментом). Эта выборка не всегда получается однородной, иногда требуется очистить ее от экстремумов — слишком высоких или слишком низких значений. Для этой цели применяют **доверительный интервал**.

Смысл вычисления доверительного интервала заключается в построении по данным выборки такого интервала, чтобы можно было утверждать с заданной вероятностью, что значение оцениваемого параметра находится в этом интервале. Другими словами, доверительный интервал с определенной вероятностью содержит неизвестное значение оцениваемой величины. Чем шире интервал, тем выше неточность.

Обработка выборки методами статистики требует вычисления следующих значений:

1. **Среднее арифметическое** по выборке:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i,$$

где  $\bar{x}$  — среднее значение параметра;  $x_i$  —  $i$ -е значение параметра;  $n$  — объем выборки.

2. **Дисперсия** ( $S^2$ ) используется для более точного оценивания вариации данных:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2.$$



3. **Среднеквадратическое отклонение** по выборке ( $S$ ) — наиболее распространенный показатель рассеивания значений корректировок вокруг среднего арифметического значения:

$$S = \sqrt{S^2}.$$

4. На следующем шаге проверяют выборку на **промахи** (грубые ошибки). В ряду параллельных определений нередко обнаруживается результат, резко отличающийся от других результатов и от среднего арифметического всей серии. Произвольное отбрасывание измерения, которое является «слишком» высоким или «слишком» низким, может существенно исказить результат анализа, так же как и включение ошибочных данных в расчет среднего арифметического. Для обнаружения промахов в ряду параллельных определений часто используют следующий критерий:

$$|x_1 - \bar{x}| > 3S,$$

где  $x_1$  — подозрительно выделяющееся (сомнительное) значение;  $S$  — среднеквадратическое отклонение, рассчитанное для выборки, содержащей  $(n-1)$  вариант (исключено подозреваемое значение).

5. **Доверительный интервал.** Один из способов вычисления доверительного интервала — через **коэффициент Стьюдента** ( $t$ -критерий). При расчете этим методом оценщик должен сам задать **уровень значимости** ( $p$ ), определяющий вероятность, с которой будет построен доверительный интервал. Часто используют уровни значимости 0,05; 0,01 и 0,001. Им соответствуют доверительные вероятности 0,95; 0,99 и 0,999.

Значения критерия Стьюдента для выбранного уровня значимости приведены в табл. 14.

Таблица 14

**Теоретические значения  $t$ -критерия Стьюдента**

Объем вы- борки $n$	Уровень значимости $p$			Объем вы- борки $n$	Уровень значимости $p$		
	0,05	0,01	0,001		0,05	0,01	0,001
1	12,70	63,65	636,61	11	2,201	3,106	4,437
2	4,303	9,925	31,602	12	2,179	3,055	4,318
3	3,182	5,841	12,923	13	2,160	3,012	4,221
4	2,776	4,604	8,610	14	2,145	2,977	4,140

Объем вы- борки <i>n</i>	Уровень значимости <i>p</i>			Объем вы- борки <i>n</i>	Уровень значимости <i>p</i>		
	0,05	0,01	0,001		0,05	0,01	0,001
5	2,571	4,032	6,869	15	2,131	2,947	4,073
6	2,447	3,707	5,959	16	2,120	2,921	4,015
7	2,365	3,499	5,408	17	2,110	2,898	3,965
8	2,306	3,355	5,041	18	2,101	2,878	3,922
9	2,262	3,250	4,781	19	2,093	2,861	3,883
10	2,228	3,169	4,587	20	2,086	2,845	3,850

Доверительный интервал ( $\Delta x$ ) рассчитывают по формуле:

$$\Delta x = t \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Результат анализа записывают как среднее арифметическое значение определяемого параметра, находящееся в границах доверительного интервала:

$$\bar{x} \pm \Delta x.$$

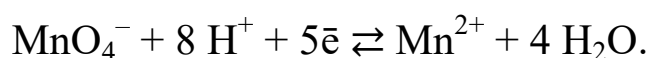
## **Лабораторная работа 7**

### **Стандартизация**

### **раствора перманганата калия**

**Сущность метода.** Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления перманганат-анионом. В этом ионе марганец находится в высшей степени окисления, поэтому в реакциях он может только принимать электроны, т. е. восстанавливаться.

В щелочной или нейтральной среде титрование перманганатом проводят редко, т. к. в этом случае снижаются его окислительные свойства. Кроме того, выпадает бурый осадок  $\text{MnO}_2$ , сильно затрудняющий фиксирование конечной точки титрования. Обычно определение проводят в кислой среде, где ион  $\text{MnO}_4^-$  проявляет наиболее сильные окислительные свойства ( $E^\circ = +1,52 \text{ В}$ ):



В данной полуреакции восстановления происходит прием пяти электронов, значит, в кислой среде фактор эквивалентности для перманганат-аниона  $1/z (\text{MnO}_4^-) = 1/z (\text{KMnO}_4) = 1/5$ .

При титровании в кислой среде важно поддерживать низкое значение рН в течение всего процесса. Предпочитают использовать разбавленную серную кислоту (1 моль/л), а в тех случаях, когда в растворе присутствуют ионы, осаждаемые сульфатами, применяют азотную кислоту. Соляную кислоту не используют, т. к. хлорид-анион окисляется перманганатом с образованием свободного хлора.

В качестве титранта применяют стандартный раствор перманганата калия. Одна капля этого раствора даже при концентрации его эквивалента, равной 0,01 моль/л, окрашивает в конце титрования 50 мл титруемого раствора в отчетливый розовый цвет. В связи с этим в перманганатометрии обычно не применяют индикаторы, а раствор титранта может быть достаточно разбавленным (обычно молярная концентрация эквивалента  $\text{KMnO}_4$  варьируется в пределах 0,02–0,05 моль/л).

В методе перманганатометрии прямым способом определяют восстановители, быстро реагирующие с перманганатом калия ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др.). Если реакция протекает медленно, применяют обратный способ, оттитровывая щавелевой кислотой или оксалатами избыток перманганата после химической реакции (таким образом определяют многие органические соединения в щелочной среде). Окислители ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ) также можно определять обратным титрованием, проводя реакцию окислителя с избытком стандартного раствора  $\text{Fe}^{2+}$ , а непрореагировавшее его количество титровать раствором перманганата калия. Заместительным способом определяют вещества, не проявляющие окислительно-восстановительных свойств. В этом случае определяемое вещество переводят в форму соединения, обладающего восстановительными или окислительными свойствами, а затем проводят титрование. Например, ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$  осаждают в виде оксалатов, осадок растворяют в серной кислоте, а выделившуюся при этом щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия.

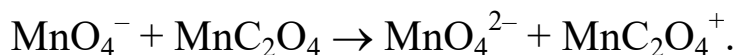
Стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить путем взятия точной навески, т. к. перманганат всегда содержит ряд трудно удаляемых примесей, в частности таких продуктов его восстановления, как  $\text{MnO}_2$ . На перманганат действуют органические вещества, содержащиеся в дистиллированной воде, аммиак и другие примеси, попадающие в воду с пылью и т. п. Перманганат калия окисляет резину, корковые пробки, бумагу и другие вещества, поэтому необходимо избегать соприкосновения раствора с ними (например, нельзя фильтровать раствор через бумажные фильтры). На свету ионы перманганата окисляют воду:



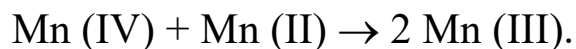
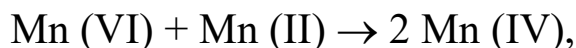
поэтому раствор хранят в темноте или в склянках из темного стекла.

Точную концентрацию  $\text{KMnO}_4$  в растворе устанавливают по щавелевой кислоте  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , оксалату натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , оксиду мышьяка (III)  $\text{As}_2\text{O}_3$ , гексацианоферрату (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , по металлическому железу и некоторым другим веществам. Наиболее удобны как установочные вещества щавелевая кислота и ее соли, т. к. они легко могут быть очищены от примесей путем перекристаллизации из воды.

Взаимодействие между оксалат-ионами и перманганат-ионами протекает сложно, в несколько стадий. Сначала перманганат-анион переходит в манганат:

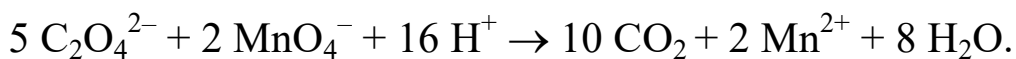


Манганат-анион в кислой среде быстро диспропорционирует. Для начала этой стадии необходимо наличие в растворе хотя бы следов  $\text{Mn}^{2+}$ :



Трехвалентный марганец образует оксалатные комплексы, которые медленно разлагаются с образованием  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{CO}_2$ . Таким образом, пока  $\text{Mn}^{2+}$  не накопится в растворе в достаточной концентрации, реакция между ионами оксалата и перманганата будет протекать очень медленно. Когда концентрация  $\text{Mn}^{2+}$  достигнет определенной величины, скорость реакции резко увеличится.

Часто рассматриваемое взаимодействие упрощенно записывают в виде суммарного уравнения:



В этой реакции оксалат-ион отдает два электрона, а перманганат-анион принимает пять электронов, значит, фактор эквивалентности  $1/z (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1/2$ ,  $1/z (\text{MnO}_4^-) = 1/5$ .

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, плита электрическая, водяная баня, бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колбы мерные с пробкой объемом 100 и 500 мл, колба коническая для титрования объемом 250 мл, пипетка объемом 10 мл, мерный цилиндр объемом 25 мл, химический стакан, стеклянная палочка, стеклянный фильтр, воронка, груша, стакан для слива, промывалка, термометр с пределом измерения от 0 до 100 °С.

**Реактивы:** оксалат натрия, перманганат калия, кислота серная (раствор,  $C = 1$  моль/л).

### Ход определения

**1. Приготовление растворов.** Раствор оксалата натрия готовят как первичный стандарт с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л в мерной колбе объемом 100 мл. Навеску оксалата натрия (г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{1/z} \cdot V_{\text{К}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента оксалата натрия, равная 67,00 г/моль;  $V_{\text{К}}$  — объем мерной колбы (л);  $C^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в требуемом растворе (моль/л).

Раствор перманганата калия с приблизительной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л готовят в колбе объемом 500 мл. Навеску перманганата калия (г) определяют так:

$$m_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4}^{1/z} \cdot V_{\text{К}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{KMnO}_4}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента перманганата калия, равная 31,61 г/моль.

Массу навески оксалата натрия определяют на технических, а затем на аналитических весах; перманганат калия взвешивают только на технических весах. Результаты взвешивания заносят в табл. 15.

Отобранную навеску оксалата натрия растворяют в мерной колбе на 100 мл, заполненной дистиллированной водой на 2/3 объема. Растворение ведут при нагревании на водяной бане, т. к. оксалат натрия плохо растворяется в холодной воде. После того как кристаллы полностью растворятся, колбу охлаждают под струей холодной воды до комнатной температуры и доводят объем раствора до метки.

Таблица 15

**Определение массы навесок (г)**

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	—	—	—	$m_3 = m_2 - m_1$
$\text{KMnO}_4$	—	—	—	$m_4$

Навеску перманганата не высыпают сразу в мерную колбу, т. к. кристаллы  $\text{KMnO}_4$  растворяются довольно медленно. Навеску помещают в химический стакан, приливают некоторое количество дистиллированной воды, интенсивно перемешивают и ждут, пока нерастворившийся перманганат осядет на дно. Осторожно сливают жидкость с кристаллов в сосуд для хранения, в стакан снова наливают порцию воды и так поступают до тех пор, пока не будет израсходован заготовленный объем воды, даже если не весь перманганат будет растворен. Через 5–7 дней после приготовления раствор отфильтровывают через стеклянный фильтр и проводят его стандартизацию. Следует обращать внимание, чтобы в сосуд не попали кристаллы  $\text{KMnO}_4$ , иначе при постепенном растворении они изменят установленную концентрацию титранта.

**2. Методика титрования.** Чистую бюретку ополаскивают и заполняют раствором перманганата калия. Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нуле. Если нижний край мениска в бюретке плохо виден, можно все отсчеты делать по верхнему краю мениска.

В колбу для титрования вместимостью 250 мл наливают мерным цилиндром 20 мл серной кислоты и 25 мл дистиллированной воды, подогретой на электрической плите до 70–80 °С. В горячий раствор (40–50 °С) пипеткой вносят 10 мл стандартного раствора оксалата натрия и титруют раствором перманганата калия при постоянном перемешивании. Первые капли титранта обесцвечиваются довольно медленно, поэтому в начале титрования следующую каплю раствора  $\text{KMnO}_4$  прибавляют лишь после того, как совершенно исчезнет окраска от предыдущей. По мере накопления ионов  $\text{Mn}^{2+}$  скорость реакции увеличивается, и титрование можно вести быстрее, прибавляя перманганат калия маленькими порциями при постоянном перемешивании. Раствор титруют до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Как всегда, титрование ведут не менее трех раз, результаты записывают в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема титранта между тремя сходящимися результатами.

### Проведение расчетов

1. Титр раствора оксалата натрия (г/мл) рассчитывают по взятой навеске  $m_3$ , растворенной в колбе объемом  $V_K$  (100 мл):

$$T_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_K} = \frac{m_3}{100}.$$

2. Молярная концентрация оксалата натрия (моль/л) в растворе:

$$C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1000 \cdot T_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}},$$

где  $M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  — молярная масса оксалата натрия, равная 134,00 г/моль.

3. Молярная концентрация эквивалента оксалата натрия (моль/л):

$$C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{1/z} = C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot z = C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 2.$$

4. Молярную концентрацию эквивалента (моль/л) в растворе перманганата калия  $C_{\text{KMnO}_4}^{1/z}$  определяют по результатам титрования:

$$C_{\text{KMnO}_4}^{1/z} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{1/z} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}},$$

где  $V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$  — объем аликвоты раствора оксалата, равный 10 мл;  
 $V_{\text{KMnO}_4}$  — средний объем перманганата, пошедший на титрование (мл).

5. Молярная концентрация  $\text{KMnO}_4$  (моль/л) в растворе:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{C_{\text{KMnO}_4}^{1/z}}{z} = \frac{C_{\text{KMnO}_4}^{1/z}}{5}.$$

6. Титр раствора перманганата калия (г/мл):

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{KMnO}_4}}{1000},$$

где  $M_{\text{KMnO}_4}$  — молярная масса  $\text{KMnO}_4$ , равная 158,03 г/моль.

По результатам расчета заполняют табл. 16.

Таблица 16

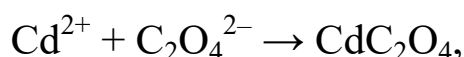
**Определение концентрации веществ в растворах**

Раствор	Концентрация		
	$C$ , моль/л	$C^{1/z}$ , моль/л	$T$ , г/мл
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$			
$\text{KMnO}_4$			

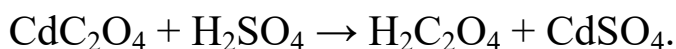
**Контрольная задача 7.1**  
**Определение кадмия в солях**

Перманганатометрическое определение кадмия основано на переводе его в форму соединения, обладающего восстановительными свойствами. Для этой цели используют способы обратного или заместительного титрования.

При заместительном титровании кадмий осаждают в виде труднорастворимого оксалата:

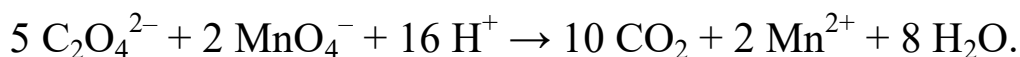


осадок фильтруют, промывают и растворяют в серной кислоте:



После этого выделившуюся щавелевую кислоту (заместитель) титруют раствором перманганата калия в кислой среде:





В обратном способе титрования раствор, содержащий ионы кадмия, обрабатывают известным избыточным количеством оксалата натрия или аммония. При этом также выделяется осадок оксалата кадмия. Осадок фильтруют и собирают фильтрат, который титруют перманганатом калия в кислой среде, определяя количество непрореагировавшего оксалата.

Данному определению мешает кальций, магний, стронций, барий, цинк, кобальт и другие ионы, образующие труднорастворимые оксалаты. Очевидно, что если осадок оксалата кадмия содержит некоторое количество этих ионов, то они будут приняты за кадмий.

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, сушильный шкаф, плита электрическая, бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колба мерная с пробкой объемом 250 мл, колба коническая для титрования объемом 250 мл, пипетка объемом 10 мл, мерный цилиндр объемом 25 мл, химический стакан, беззольный фильтр «синяя лента», воронка, груша, стакан для слива, промывалка, термометр с пределом измерения от 0 до 100 °С.

**Реактивы:** соль кадмия (анализируемое вещество), оксалат натрия, перманганат калия (стандартизованный раствор,  $C^{1/2} \approx 0,05$  моль/л), кислота серная (раствор,  $C = 1$  моль/л).

**Ход определения.** Бюкс с навеской соли кадмия получают у лаборанта. Содержимое бюкса количественно переносят в колбу на 250 мл, многократно смывая через воронку дистиллированной водой. После этого бюкс высушивают в сушильном шкафу (100–110 °С).

Навеску оксалата натрия (около 1,0 г) определяют на технических, а затем на аналитических весах в высушенном бюксе (табл. 17). Далее навеску смывают в ту же мерную колбу с раствором соли кадмия, объем жидкости доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

При доведении уровня раствора до метки в горле колбы обычно собирается пена. Добавление воды прекращают, когда уровень жидкости дойдет до метки, а пена поднимется выше. После этого дают осадку оксалата кадмия отстояться в течение 30 мин.

**Определение массы навески оксалата натрия (2)**

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	—	—	—	$m_3 = m_2 - m_1$

Пока осадок отстаивается, бюретку ополаскивают и заполняют раствором перманганата калия (концентрацию и титр см. в работе 7). Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нуле. Если нижний край мениска в бюретке плохо виден, можно все отсчеты делать по верхнему краю мениска.

Отстоявшийся раствор отфильтровывают через сухой беззольный фильтр «синяя лента» в сухой стакан. Поскольку фильтровальная бумага сначала адсорбирует некоторое количество оксалат-ионов и их концентрация в фильтрате несколько уменьшается, первые порции фильтрата отбрасывают. Когда в стакане соберется больше 25–30 мл фильтрата, 10 мл раствора отбирают пипеткой в коническую колбу для титрования объемом 250 мл. В эту же колбу вносят 20 мл серной кислоты и 25 мл дистиллированной воды, подогретой на электрической плите до 70–80 °С. Горячий раствор (40–50 °С) титруют перманганатом калия до появления устойчивой бледно-розовой окраски. За время титрования первой порции отфильтровывается следующая и т. д. Обычно проводят 3–4 титрования и берут средний из наиболее близких результатов.

**Проведение расчетов**

Массу кадмия (г) в соли рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Cd}^{2+}} = \left( m_3 - \frac{C_{\text{KMnO}_4}^{1/z} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{1/z}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}} \right) \cdot \frac{M_{\text{Cd}^{2+}}^{1/z}}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{1/z}},$$

где  $m_3$  — масса навески оксалата натрия (г);  $C_{\text{KMnO}_4}^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в растворе перманганата калия (моль/л);  $V_{\text{KMnO}_4}$  — объем перманганата калия, пошедший на титрование (мл);  $M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,

равная 67,00 г/моль;  $M_{\text{Cd}^{2+}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента кадмия, равная 112,41 г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы с начальным раствором соли, равный 250 мл;  $V_{\text{пип}}$  — объем пипетки для взятия аликвоты, равный 10 мл.

Определенное в ходе работы значение массы кадмия  $m_{\text{практ.}}$  (в граммах с точностью до 4-го знака после запятой) сдают на проверку, получают оценку и узнают истинную массу кадмия в растворе  $m_{\text{ист.}}$ . Рассчитывают абсолютную и относительную погрешности (аналогично контрольной задаче 3.1).

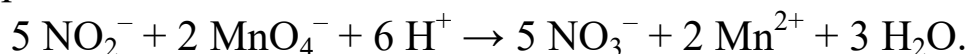
## **Контрольная задача 7.2**

### **Определение нитритов**

Нитриты содержатся в выбросах металлообрабатывающей, полимерной, лакокрасочной, текстильной, пищевой и фармацевтической промышленности, а также в биологических сточных водах. В почвах и поверхностных водах нитриты присутствуют в различных количествах (от десятых долей микрограмма до нескольких миллиграммов в литре).

Попадая в организм человека, нитриты оказывают токсическое действие. Во-первых, нитриты могут вызвать метгемоглобинемию: окисляя железо в гемоглобине, нитриты образуют метгемоглобин, который не является переносчиком кислорода и углекислого газа. Во вторых, нитрит-ионы могут связываться в желудке с аминами и амидами, образуя канцерогенные нитрозамины.

Титриметрическое определение азотистой кислоты и нитритов основано на их взаимодействии с перманганатом калия в кислом растворе. При этом нитриты количественно окисляются до нитратов:



Эта реакция сопровождается отдачей двух электронов при окислении нитрит-иона, значит  $1/z (\text{NO}_2^-) = 1/2$ . Перманганат-анион в кислой среде принимает пять электронов,  $1/z (\text{MnO}_4^-) = 1/5$ .

Азотистая кислота и нитриты легко разлагаются кислотами с образованием оксидов азота:



Поскольку титрование перманганатом калия ведут в кислой среде, при титровании раствора нитрита получают заниженные результаты. Чтобы избежать потерь, можно применять обратный порядок титрования (не путать с обратным титрованием, которое тоже можно использовать). В этом случае пользуются методом Лунге: не титруют подкисленный раствор нитрита перманганатом, а, наоборот, кислый раствор перманганата титруют анализируемым раствором нитрита, имеющим нейтральную реакцию. При этом нитрит, попадая в раствор  $\text{KMnO}_4$ , практически мгновенно окисляется до нитрата и оксиды азота не образуются. Метод требует тщательной работы, т. к. под конец титрования обесцвечивание идет медленно.

**Оборудование:** плита электрическая, бюретка объемом 25 мл, колба коническая для титрования объемом 250 мл, пипетка объемом 10 мл, химический стакан, мерные цилиндры объемом 25 и 100 мл, воронка, груша, стакан для слива, термометр с пределом измерения от 0 до 50 °С.

**Реактивы:** раствор нитрата (анализируемое вещество), перманганат калия (стандартизованный раствор,  $C^{1/2} \approx 0,05$  моль/л), кислота серная (раствор,  $C = 1$  моль/л).

**Ход определения.** Получают у лаборанта контрольный раствор, содержащий нитрит-ионы (около 100 мл). Раствором ополаскивают и наполняют бюретку. Если в бюретке перед этим находился раствор перманганата калия или другого окислителя, ее следует предварительно ополоснуть дистиллированной водой.

В коническую колбу для титрования вливают пипеткой 10 мл стандартизованного раствора  $\text{KMnO}_4$  (концентрацию и титр см. в работе 7). Мерным цилиндром отмеряют 20 мл раствора серной кислоты, добавляют 100 мл теплой (около 50 °С) дистиллированной воды и титруют раствором нитрита до обесцвечивания его от одной капли. В конце титрование следует проводить очень аккуратно, прибавляя раствор нитрита по одной капле и тщательно перемешивая раствор, т. к. на его обесцвечивание может потребоваться несколько секунд. Титрование повторяют не менее трех раз, из сходящихся результатов берут среднее.

## Проведение расчетов

1. Условный титр перманганата калия по нитриту (г/мл):

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{NO}_2^-} = \frac{C_{\text{KMnO}_4}^{1/z} \cdot M_{\text{NO}_2^-}^{1/z}}{1000},$$

где  $C_{\text{KMnO}_4}^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в стандартном растворе перманганата калия (моль/л);  $M_{\text{NO}_2^-}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента нитрит-аниона, равная 23,00 г/моль.

2. Массовая концентрация нитрит-аниона ( $x$ ) в 1 литре исследуемого раствора (г/л):

$$x = \frac{T_{\text{KMnO}_4/\text{NO}_2^-} \cdot V_{\text{пип}} \cdot 1000}{V_{\text{NO}_2^-}},$$

где  $V_{\text{NO}_2^-}$  — объем нитрита, расходуемый на титрование (мл);  $V_{\text{пип}}$  — объем пипетки при отборе перманганата калия, 10 мл.

Результаты, полученные всеми студентами лабораторной подгруппы, проверяют на наличие промаха, статистически обрабатывают (аналогично контрольной задаче 6.1) и получают содержание нитрит-аниона в анализируемой пробе с доверительным интервалом в виде  $(\bar{x} \pm \Delta x)$ .

## **Лабораторная работа 8**

### **Хроматометрическое определение железа в стали**

**Сущность метода.** Метод хроматометрии (дихроматометрии) основан на реакциях окисления дихромат-анионом в кислой среде:



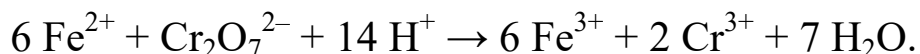
Кислую среду создают, прибавляя серную, ортофосфорную или соляную кислоту (при концентрациях  $\text{HCl}$ , не превышающих 2 моль/л, хлорид-ионы не окисляются дихроматом). Стандартный электродный потенциал приведенной реакции  $E^\circ = +1,36 \text{ В}$ , т. е. дихромат-анион, обладает большей окислительной способностью, чем иод ( $E^\circ = +0,54 \text{ В}$ ), но меньшей, чем перманганат ( $E^\circ = +1,52 \text{ В}$ ).

Метод хроматометрии используется для прямого определения концентрации восстановителей, таких как  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$  и др. Титрование ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (раствор соли Мора) дихроматом, в свою очередь, применяется для определения концентрации окислителей ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и пр.) методом обратного титрования. Хроматометрия используется также для определения ионов, дающих малорастворимые хроматы ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Рабочим раствором в хроматометрии является раствор дихромата калия. Соль представляет собой оранжевые не гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Дихромат калия не образует кристаллогидратов, его легко получить в химически чистом состоянии перекристаллизацией из водного раствора. Стандарт дихромата калия можно приготовить по точной навеске, при этом раствор очень устойчив и долго сохраняет концентрацию постоянной даже под воздействием различных факторов (температуры, кислорода и углекислого газа и пр.). Следует помнить, что дихромат калия — очень токсичное вещество, обладающее сильными окислительными свойствами, канцерогенен. При работе с ним необходимо применять защиту органов дыхания и кожи.

Раствор дихромата окрашен в оранжевый цвет, однако при его восстановлении образуется интенсивно окрашенный ион  $\text{Cr}^{3+}$  зеленого цвета, поэтому судить об окончании реакции по окраске раствора затруднительно. При титровании дихроматом обычно применяют редокс-индикаторы — дифениламин, дифениламинсульфоновую кислоту, фенилантраниловую кислоту, дифенилбензидин и т. п.

Хроматометрическое определение железа основано на реакции:



В этой реакции ион дихромата принимает шесть электронов, а железо отдает один электрон. Значит, для дихромата фактор эквивалентности  $1/z (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1/z (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6$ , а для железа  $1/z (\text{Fe}^{2+}) = 1/z (\text{Fe}) = 1$ .

Конечную точку титрования фиксируют с помощью индикатора дифениламина. В процессе титрования повышается концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и потенциал редокс-системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  возрастает,

что приводит к преждевременному окислению индикатора и заниженным результатам анализа. Для уменьшения этого влияния добавляют ортофосфорную кислоту, которая связывает окрашенные в желтый цвет ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в устойчивые бесцветные комплексные ионы  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ . Благодаря этому редокс-потенциал пары железа понижается настолько, что мешающее влияние ионов  $\text{Fe}^{3+}$  полностью устраняется. Переход окраски индикатора в этом случае весьма отчетлив, чему способствует прибавление в раствор серной кислоты, и происходит точно в точке эквивалентности.

Растворы солей железа (II) часто содержат примеси ионов железа (III), поэтому перед титрованием железа (III) необходимо восстановить. Для этого применяют металлы (цинк, кадмий), сероводород, сернистый газ и другие восстановители.

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, сушильный шкаф, плита электрическая, бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колбы мерные с пробкой объемом 100 и 250 мл, колба коническая (термостойкая) для титрования объемом 250 мл, пипетки объемом 10 и 25 мл, мерный цилиндр объемом 25 мл, вата, воронка, груша, стакан для слива, промывалка.

**Реактивы:** изделие из стали (объект анализа), дихромат калия, кислота соляная (концентрированный раствор,  $\rho = 1,17$  г/мл), кислотная смесь Кнопа (концентрированная серная кислота, концентрированная ортофосфорная кислота и вода в соотношении 1 : 1 : 4,7), цинк металлический гранулированный, индикатор дифениламин (сернокислый раствор).

**Ход определения.** Раствор дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л готовят в мерной колбе на 250 мл как первичный стандарт. Методика приготовления стандарта описана в лабораторной работе 6.

Получают у лаборанта объект анализа, изготовленный из технической стали (Ст3). Тщательно промывают его, несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу. Взвешивают изделие на аналитических весах.

В колбу из термостойкого стекла объемом 250 мл наливают цилиндром 5 мл воды, а затем аккуратно прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты (обратите внимание, что кон-

центрированная соляная кислота выделяет пары хлороводорода, поэтому все работы с раствором обязательно должны проводиться под тягой). Раствор нагревают на плитке около 5 мин для удаления кислорода. В колбу помещают анализируемое изделие и оставляют при комнатной температуре до полного растворения или, если выделение газообразных продуктов идет недостаточно быстро, снова нагревают на плитке.

При растворении железа, содержащегося в стали, выделяется газообразный водород и образуются ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , за счет чего раствор окрашивается в светло-зеленый цвет. Если раствор имеет желтую окраску, это свидетельствует о наличии в нем ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . В этом случае следует провести дополнительное восстановление, опустив в колбу 1–2 небольших гранулы металлического цинка (цинк опускают в раствор по стенке колбы, наклонив ее под некоторым углом). Колбу нагревают на плитке до обильного выделения пузырьков водорода; нагревание продолжается до тех пор, пока раствор не станет светло-зеленым, почти бесцветным. Необходимо, чтобы после обесцвечивания раствора в нем оставались кусочки цинка. Если весь цинк растворится до наступления обесцвечивания, необходимо ввести еще 1–2 гранулы. После обесцвечивания раствора не следует нагревать его с цинком лишнее время, т. к. в этом случае в растворе останется мало свободной соляной кислоты.

Возможен случай, когда при выпуске изделия использовали хромированную сталь, тогда при растворении цвет ионов железа будет замаскирован изумрудно-зеленой окраской ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . В этих условиях тем более важно тщательно проводить восстановление железа.

Колбу с бесцветным раствором, содержащим кусочки цинка, тут же тщательно охлаждают в струе водопроводной воды, следя за тем, чтобы брызги воды не попали в раствор. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают воронку с кусочком ваты и фильтруют полученный раствор (при этом колбу, в которой велось растворение, тщательно промывают дистиллированной водой и промывную жидкость присоединяют к раствору в мерной колбе, хорошо промывая также воронку и вату). Раствор разбавляют до метки.

В коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл отбирают пипеткой 25 мл аликвоты полученного раствора, до-



бавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл кислотной смеси и 1–2 капли индикатора дифениламина. Раствор титруют дихроматом калия при интенсивном перемешивании до перехода окраски индикатора в сине-фиолетовый цвет. Титрование проводят не менее трех раз, результаты записывают в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема титранта между тремя сходящимися результатами.

### Проведение расчетов

1. Масса железа в образце стали (г):

$$m_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{1/z} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{1/z} \cdot M_{\text{Fe}}^{1/z}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}},$$

где  $C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в стандартном растворе дихромата калия (моль/л);  $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}^{1/z}$  — средний объем дихромата, пошедший на титрование (мл);  $M_{\text{Fe}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента железа, равная 55,85 г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы с раствором образца, равный 100 мл;  $V_{\text{пип}}$  — объем пипетки для взятия аликвоты, равный 25 мл.

2. Массовая доля железа в изделии (%):

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{изд}}} \cdot 100 \%,$$

где  $m_{\text{изд}}$  — масса анализируемого стального изделия (г).

## ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

**Осадительное титрование (седиметрия)** — группа методов, основанных на реакциях образования труднорастворимых соединений, выделяющихся из раствора в виде осадка. В процессе титрования изменяются концентрации осаждаемых ионов в растворе. В лабораторной практике применяют следующие основные методы.

- **Аргентометрия** (титрант — раствор  $\text{AgNO}_3$ ) для определения ионов (как правило, галогенов), которые образуют с  $\text{Ag}^+$  практически нерастворимый осадок.

• **Меркурометрия** (титрант —  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ) основана на образовании труднорастворимых соединений ртути (I). Применяется для определения хлоридов и бромидов в сильноокислой среде. Метод не получил широкого распространения из-за сильной токсичности соединений одновалентной ртути.

• **Сульфатометрия** (титрант —  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{BaCl}_2$ ) базируется на реакциях образования труднорастворимых сульфатов. Иногда выделяют бариметрию, основанную на использовании реакций образования труднорастворимых солей бария. Метод позволяет определять сульфаты и ионы бария (может служить альтернативой гравиметрическому методу определения  $\text{Ba}^{2+}$ ).

• **Гексацианоферратометрия** — метод определения катионов металлов с использованием в качестве титранта стандартного раствора гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

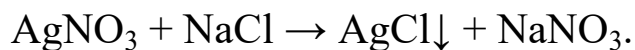
• **Осадительная хроматометрия** позволяет определять ионы, дающие малорастворимые хроматы ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ).

## **Лабораторная работа 9** **Стандартизация** **раствора нитрата серебра**

**Сущность метода.** Аргентометрия — метод количественного анализа анионов, образующих труднорастворимые соединения или устойчивые комплексы с катионами серебра. Метод используется для определения галогенидов, тиоцианатов, цианидов, фосфатов и др.

Основным титрантом в аргентометрии является раствор нитрата серебра (0,05–0,1 моль/л), который готовится как вторичный стандарт. В качестве первичного стандартного вещества для его стандартизации применяют  $\text{NaCl}$  (для удаления гигроскопической влаги химически чистый хлорид натрия прокалывают при температуре 400–500 °С до постоянной массы). Ионы  $\text{Ag}^+$  на свету быстро восстанавливаются до металлического серебра, поэтому стандартный раствор  $\text{AgNO}_3$  следует хранить в сосудах из темного стекла с притертыми пробками в защищенном от света месте.

При стандартизации раствора нитрата серебра хлоридом натрия протекает следующая реакция:



Как видно, вещества взаимодействуют в эквимольном соотношении, фактор эквивалентности для всех участников реакции равен 1 (т. е. молярная концентрация веществ равна молярной концентрации эквивалента).

Конечную точку при титровании хлоридов обнаруживают с помощью разных методов. В *методе Мора* индикатором является хромат калия ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), в *методе Фаянса* используют адсорбционные индикаторы (эозин, флуоресцеин), в *методе Фольгарда* — железоаммонийные квасцы.

**Оборудование:** весы технические, весы аналитические, бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колбы мерные с пробкой объемом 100 и 250 мл, колба коническая для титрования объемом 100 мл, пипетка объемом 10 мл, мерный цилиндр объемом 10 мл, воронка, груша, стакан для слива, промывалка.

**Реактивы:** хлорид натрия, нитрат серебра, хромат калия (раствор с массовой долей 5 %).

**Ход определения.** Раствор хлорида натрия готовят как первичный стандарт с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л в мерной колбе объемом 100 мл. Навеску хлорида натрия (г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{NaCl}} = M_{\text{NaCl}}^{1/z} \cdot V_{\text{К}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{NaCl}}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента хлорида натрия, равная 58,443 г/моль;  $V_{\text{К}}$  — объем мерной колбы (л);  $C^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в требуемом растворе (моль/л).

Раствор нитрата серебра с приблизительной молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л готовят в мерной колбе объемом 250 мл. Навеску (г) определяют как:

$$m_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3}^{1/z} \cdot V_{\text{К}} \cdot C^{1/z},$$

где  $M_{\text{AgNO}_3}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента нитрата серебра, равная 169,873 г/моль.

Массу навески высушенного хлорида натрия определяют в бюксе на технических, а затем на аналитических весах; нитрат серебра взвешивают только на технических весах. Результаты взвешивания заносят в табл. 18. Навески растворяют в соответствующих мерных колбах в дистиллированной воде.

Таблица 18

**Определение массы навесок (г)**

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески				$m_1$
Бюкс с навеской				$m_2$
NaCl	—	—	—	$m_3 = m_2 - m_1$
AgNO <sub>3</sub>	—	—	—	$m_4$

Бюретку заполняют раствором нитрата серебра. В три конические колбы для титрования объемом 100 мл вносят по 10 мл аликвоты стандартного раствора хлорида натрия, цилиндром отмеряют 5 мл дистиллированной воды и добавляют 3–5 капель (каждый раз одинаковое количество) раствора хромата калия. Раствор в колбе титруют нитратом серебра при энергичном перемешивании до тех пор, пока не появится первое исчезающее окрашивание суспензии в слабый красновато-коричневый цвет. Результаты титрования по бюретке записывают в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема титранта между тремя сходящимися результатами.

**Проведение расчетов**

1. Титр раствора хлорида натрия (г/мл) рассчитывают по взятой навеске  $m_3$ , растворенной в колбе объемом  $V_K$  (100 мл):

$$T_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{V_K} = \frac{m_3}{100}.$$

2. Молярная концентрация (моль/л) хлорида натрия в растворе  $C_{\text{NaCl}}$ , численно равная молярной концентрации эквивалента  $C_{\text{NaCl}}^{1/z}$ :

$$C_{\text{NaCl}} = C_{\text{NaCl}}^{1/z} = \frac{1000 \cdot T_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}.$$

3. Молярная концентрация эквивалента (моль/л) в растворе нитрата серебра  $C_{\text{AgNO}_3}^{1/z}$ , численно равная молярной концентрации  $C_{\text{AgNO}_3}$ , определяется по результатам титрования:

$$C_{\text{AgNO}_3}^{1/z} = C_{\text{AgNO}_3} = \frac{C_{\text{NaCl}}^{1/z} \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}},$$

где  $V_{\text{NaCl}}$  — объем аликвоты раствора хлорида натрия, 10 мл;  
 $V_{\text{AgNO}_3}$  — средний объем  $\text{AgNO}_3$ , пошедший на титрование (мл).

4. Титр раствора нитрата серебра (г/мл):

$$T_{\text{AgNO}_3} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{AgNO}_3}}{1000},$$

По результатам расчета заполняют табл. 19.

Таблица 19

**Определение концентрации веществ в растворах**

Раствор	Концентрация		
	$C$ , моль/л	$C^{1/z}$ , моль/л	$T$ , г/мл
NaCl			
AgNO <sub>3</sub>			

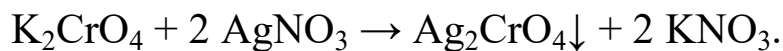
**Контрольная задача 9.1**

**Определение хлоридов методом Мора**

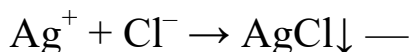
Метод Мора основан на использовании в качестве индикатора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Этот метод предназначен для определения хлоридов и бромидов в нейтральной или слабощелочной среде ( $\text{pH} = 6,5 - 10$ ). Иодиды и тиоцианаты этим методом не определяют, т. к. осадки  $\text{AgI}$  и  $\text{AgSCN}$  способны адсорбировать индикатор (хромат калия) и окрашиваются до точки эквивалентности.

Определение ионов хлора основано на прямом титровании навески анализируемого вещества или его раствора стандартным

раствором нитрата серебра в присутствии индикатора — хромата калия. Последний образует с нитратом серебра кирпично-красный осадок хромата серебра, более растворимый, чем осадок хлорида серебра:



Титрование проводят в нейтральном растворе, т. к. хромат серебра растворим в кислотах. После выпадения белого осадка  $\text{AgCl}$  в момент эквивалентности:



одна избыточная капля титранта  $\text{AgNO}_3$  образует с ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$  осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , который и окрашивает содержимое колбы в кирпично-красный цвет.

**Оборудование:** бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колба мерная с пробкой объемом 100 мл, колба коническая для титрования объемом 100 мл, пипетка объемом 10 мл, мерный цилиндр объемом 10 мл, воронка, груша, стакан для слива, промывалка.

**Реактивы:** хлорид натрия (анализируемое вещество), нитрат серебра (стандартизованный раствор,  $C^{1/2} \approx 0,05$  моль/л), индикатор хромат калия (раствор с массовой долей 5 %).

**Ход определения.** Бюкс с навеской просушенного хлорида натрия получают у лаборанта. Содержимое бюкса количественно переносят в колбу на 100 мл, многократно смывая с помощью промывалки через воронку дистиллированной водой. Объем жидкости в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Бюретку заполняют раствором нитрата серебра (концентрацию и титр см. в работе 9). В три конические колбы для титрования объемом 100 мл вносят по 10 мл аликвоты анализируемого раствора хлорида натрия, цилиндром отмеряют 5 мл дистиллированной воды и добавляют 3–5 капель (каждый раз одинаковое количество) раствора хромата калия. Раствор в колбе титруют нитратом серебра при энергичном перемешивании до тех пор, пока не появится первое исчезающее окрашивание суспензии в слабый красновато-коричневый цвет. Результаты титрования по бюретке записыва-

ют в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема титранта между тремя сходящимися результатами.

**Проведение расчетов.** Массу хлорид-иона (г) в хлориде натрия рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{AgNO}_3}^{1/z} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}^-}^{1/z}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}},$$

где  $C_{\text{AgNO}_3}^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в стандартном растворе нитрата серебра (моль/л);  $V_{\text{AgNO}_3}^{1/z}$  — средний объем нитрата серебра, пошедший на титрование (мл);  $M_{\text{Cl}^-}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента ионов хлора, равная 35,453 г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы с раствором, равный 100 мл;  $V_{\text{пип}}$  — объем пипетки для взятия аликвоты, равный 10 мл.

Определенное в ходе работы значение массы хлорид-ионов  $m_{\text{практ.}}$  (в граммах с точностью до 4-го знака после запятой) сдают на проверку, получают оценку и узнают истинную массу ионов хлора в растворе  $m_{\text{ист.}}$ . Рассчитывают абсолютную и относительную погрешности (аналогично контрольной задаче 3.1).

## **Контрольная задача 9.2**

### **Определение хлоридов методом Фаянса**

Метод Фаянса основан на прямом титровании галогенидов стандартным раствором  $\text{AgNO}_3$  в присутствии **адсорбционных индикаторов**, которые адсорбируются осадками, изменяя при этом свою окраску. Адсорбционные индикаторы (эозин, флуоресцеин, флоксин, эритрозин) являются органическими соединениями, относятся к органическим кислотам. Изменение окраски индикатора происходит не в растворе, а на поверхности осадка.

При титровании хлоридов хорошим адсорбционным индикатором является флуоресцеин, который в растворе имеет желто-зеленую окраску, а в точке эквивалентности окрашивает осадок  $\text{AgCl}$  в розовый цвет, и тогда титрование считается законченным.

Эозин адсорбируется лучше хлорид-ионов, поэтому данный индикатор нельзя применять для обнаружения конечной точки

титрования хлоридов, т. к. он будет адсорбироваться на осадке  $\text{AgCl}$  ещё до достижения точки эквивалентности. Эозин чаще применяют при определении бромидов, иодидов и тиоцианатов. При использовании эозина поверхность осадка окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

**Оборудование:** бюкс с крышкой, бюретка объемом 25 мл, колба мерная с пробкой объемом 100 мл, колба коническая для титрования объемом 100 мл, пипетка объемом 10 мл, мерный цилиндр объемом 10 мл, воронка, груша, стакан для слива, промывалка.

**Реактивы:** хлорид натрия (анализируемое вещество), нитрат серебра (стандартизованный раствор,  $C^{1/2} \approx 0,05$  моль/л), индикатор флуоресцеин (спиртовой раствор), крахмал (раствор с массовой долей 1 %).

**Ход определения.** Бюкс с навеской просушенного хлорида натрия получают у лаборанта. Содержимое бюкса количественно переносят в колбу на 100 мл, многократно смывая с помощью промывалки через воронку дистиллированной водой. Объем жидкости в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Бюретку заполняют раствором нитрата серебра (концентрацию и титр см. в работе 9). В три конические колбы для титрования объемом 100 мл вносят по 10 мл аликвоты анализируемого раствора хлорида натрия, цилиндром отмеряют 5 мл дистиллированной воды и по 5 мл раствора крахмала, добавляют 5 капель индикатора флуоресцеина. Раствор в каждой колбе титруют нитратом серебра, непрерывно перемешивая раствор до появления устойчивого розового окрашивания жидкости или осадка.

Окрашивание жидкости вызывается тем, что часть осадка  $\text{AgCl}$  удерживается в коллоидно-растворенном состоянии. Поэтому в исследуемый раствор, кроме индикатора, прибавляют крахмал и разбавляют водой. При таких условиях переход окраски достаточно отчетлив.

По мере прибавления по каплям раствора  $\text{AgNO}_3$  титруемая смесь мутнеет. Вблизи точки эквивалентности наблюдается частичная коагуляция коллоидного осадка  $\text{AgCl}$ . В этот момент титруют еще более внимательно, сильно перемешивая содержи-



мое колбы. Титрование заканчивают, когда белый осадок хлорида серебра окрашивается в розовый цвет.

Результаты титрования по бюретке записывают в лабораторный журнал и определяют среднее значение объема титранта между тремя сходящимися результатами.

**Проведение расчетов.** Массу хлорид-иона (г) в хлориде натрия рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{AgNO}_3}^{1/z} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}^-}^{1/z}}{1000} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}},$$

где  $C_{\text{AgNO}_3}^{1/z}$  — молярная концентрация эквивалента в стандартном растворе нитрата серебра (моль/л);  $V_{\text{AgNO}_3}^{1/z}$  — средний объем нитрата серебра, пошедший на титрование (мл);  $M_{\text{Cl}^-}^{1/z}$  — молярная масса эквивалента ионов хлора, равная 35,453 г/моль;  $V_{\text{к}}$  — объем колбы с раствором, равный 100 мл;  $V_{\text{пип}}$  — объем пипетки для взятия аликвоты, равный 10 мл.

Определенное в ходе работы значение массы хлорид-ионов  $m_{\text{практ.}}$  (в граммах с точностью до 4-го знака после запятой) сдают на проверку, получают оценку и узнают истинную массу ионов хлора в растворе  $m_{\text{ист.}}$ . Рассчитывают абсолютную и относительную погрешности (аналогично контрольной задаче 3.1).

# Образец оформления отчета о лабораторной работе по титриметрическому анализу

## Лабораторная работа 3 Стандартизация раствора соляной кислоты

Точную концентрацию соляной кислоты в растворе устанавливаем с помощью первичного стандарта — раствора буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Титрование проводим прямым способом:



В этой реакции эквиваленты  $1/z (\text{HCl}) = 1$ ,  $1/z (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$ .

В точке эквивалентности величина pH будет ниже 7 из-за образования борной кислоты ( $\text{pH} \approx 5$ ). Для установления конечной точки титрования используем индикатор, меняющий окраску в кислой области: выбираем метиловый оранжевый.

**Оборудование:** .....

**Реактивы:** .....

1. Раствор буры готовим в мерной колбе на 100 мл как первичный стандарт ( $C^{1/z} \approx 0,05$  моль/л). Масса навески буры:

$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}}^{1/z} \cdot V_{\text{K}} \cdot C^{1/z} = 190,68 \cdot 0,1 \cdot 0,05 \approx 0,95 \text{ г}.$$

Рассчитанную массу взвешиваем в бюксе на технических, а затем на аналитических весах. Результаты взвешивания (г):

Определение масс	Взвешивания			Масса (средняя)
	первое	второе	третье	
Бюкс без навески	12,6234	12,6233	12,6235	12,6234
Бюкс с навеской	13,5758	13,5758	13,5759	13,5758
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	<b>0,9524</b>

2. Раствор  $\text{HCl}$  ( $C^{1/z} \approx 0,05$  моль/л) готовим в мерной колбе на 250 мл из имеющегося в лаборатории концентрированного раствора кислоты ( $\omega = 34,18 \%$ ;  $\rho = 1,17$  г/мл). Объем концентрированной  $\text{HCl}$ :

$$V_{\text{HCl}} = \frac{M^{1/z} \cdot C^{1/z} \cdot V_{\text{K}}}{1000 \cdot \omega \cdot \rho} = \frac{36,46 \cdot 0,05 \cdot 250}{1000 \cdot 0,3418 \cdot 1,17} \approx 1,14 \text{ мл.}$$

### 3. Результаты титрования:

№ опыта	Объем раствора, мл		$C^{1/z}$ , моль/л	Индикатор метиловый оранжевый
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	HCl	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	
1	10	9,35	0,04994	2 капли
2	10	9,30		2 капли
3	10	9,40		2 капли
Среднее	—	<b>9,35</b>		—

### 4. Вычисления:

$$C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{1000 \cdot m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{K}}} = \frac{1000 \cdot 0,9524}{381,36 \cdot 100} = 0,02497 \text{ моль / л ,}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}^{1/z} = C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot z = 0,02497 \cdot 2 = 0,04994 \text{ моль / л ,}$$

$$C_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}}^{1/z} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}^{1/z} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,04994 \cdot 10}{9,35} = 0,05341 \text{ моль / л ,}$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,05341 \cdot 36,46}{1000} = 0,0019473 \text{ г / мл .}$$

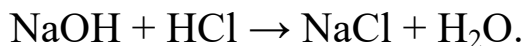
### 5. Результаты работы:

Раствор	Концентрация		
	$C$ , моль/л	$C^{1/z}$ , моль/л	$T$ , г/мл
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,02497	0,04994	—
HCl	0,05341	0,05341	0,0019473

**Вывод:** .....

### **Контрольная задача 3.1** **Определение концентрации щелочи** **по стандартному раствору кислоты**

Для определения концентрации щелочи в растворе можно применить стандартизованный раствор сильной кислоты. При титровании раствора NaOH раствором HCl протекает реакция:



Вещества в этой реакции взаимодействуют в эквимолярном соотношении:  $1/z(\text{HCl}) = 1$ ,  $1/z(\text{NaOH}) = 1$ . В точке эквивалентности  $\text{pH} = 7$ , поэтому используем индикатор, меняющий окраску в нейтральной области: выбираем бромтимоловый синий.

**Оборудование: .....**

**Реактивы: .....**

1. Результаты титрования:

№ опыта	Объем раствора, мл			$C^{1/z}$ , моль/л	Индикатор бромтимоловый синий
	NaOH (исходн.)	NaOH (аликвота)	HCl (титрант)	HCl	
1	100	10	2,70	0,05341	1 капля
2		10	2,80		1 капля
3		10	2,75		1 капля
Среднее	—	—	<b>2,75</b>		—

2. Вычисления:

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}}^{1/z} = \frac{C_{\text{HCl}}^{1/z} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,05341 \cdot 2,75}{10} = 0,0147 \text{ моль / л},$$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}}{1000} = \frac{0,0147 \cdot 39,997}{1000} = 0,00058796 \text{ г / мл},$$

$$\Delta x = |C_{\text{практ.}} - C_{\text{ист.}}| = 0,0147 - 0,0132 = 0,0015 \text{ моль / л}.$$

$$\delta = \frac{\Delta x}{C_{\text{ист.}}} \cdot 100 \% = \frac{0,0015}{0,0132} \cdot 100 \% = 11,36 \%.$$

### 3. Результаты работы:

Раствор	Концентрация				Ошибка	
	$C^{1/z}$ , моль/л	$C_{\text{практ.}}$ , моль/л	$C_{\text{ист.}}$ , моль/л	$T$ , г/мл	$\Delta x$ , моль/л	$\delta$ , %
NaOH	0,0147	0,0147	0,0132	0,00058796	0,0015	11,36

**Вывод:** .....

# ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

## 1. Задачи на концентрацию

1.1. В 168 г воды растворено 46 г NaCl (20 °C). Определите массовую долю и молярную концентрацию соли в растворе.

1.2. Растворы NaCl ( $C = 0,15$  моль/л) и KCl ( $C = 0,25$  моль/л) смешали в соотношении 1:4 (соответственно) по объему. Найдите молярную концентрацию каждой из солей в полученном растворе.

1.3. В лаборатории имеется концентрированная серная кислота (98 %,  $\rho = 1836,1$  кг/м<sup>3</sup>). Требуется приготовить 1 литр раствора этой кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л. Предложите рецепт.

1.4. В 250 мл раствора содержится 1,250 г карбоната натрия. Раствор применяется для определения соляной кислоты. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и условный титр по HCl для этого раствора.

1.5. Какую массу навески тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  следует взять для приготовления 1,3 л раствора ( $C = 0,1000$  моль/л)?

1.6. Какую массу навески перманганата калия следует взять для приготовления 1,25 л раствора ( $C^{1/2} = 0,025$  моль/л)?

1.7. Какой объем 87,7 %-го раствора серной кислоты с плотностью 1,8000 г/мл надо взять для приготовления:

- а) 1 л раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л;
- б) 1 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л;
- в) 2 л раствора с титром 0,02502 г/мл;
- г) 2 л раствора с титром по КОН 0,04003 г/мл?

1.8. Какой объем раствора едкого натра ( $C = 2,0000$  моль/л) нужно добавить к 2 л раствора едкого натра ( $C = 0,0980$  моль/л), чтобы получить раствор щелочи с концентрацией 0,1000 моль/л?

1.9. 3,36 г чистого гидроксида калия и 2,40 г чистого едкого натра растворили в воде и разбавили раствор до 1 200 мл. Определите активность гидроксид-анионов в этом растворе.

1.10. 10 мл 10 %-го раствора NaCl ( $\rho = 1,0707$  г/см<sup>3</sup>) смешали с 10 мл 20 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1098$  кг/м<sup>3</sup>) и до-

бавили 750 мл воды. Определите активные концентрации всех ионов в этом растворе.

## **2. Вычисление рН в растворах электролитов**

2.1. Определите рН и кажущуюся степень диссоциации в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C = 0,25$  моль/л).

2.2. Вычислите рН раствора 4,0 г едкого натра в 1 л воды.

2.3. Вычислите рН азотной кислоты с массовой долей 0,1 %.

2.4. К 100 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C = 0,001$  моль/л) добавили 100 мл раствора  $\text{K}_3\text{PO}_4$  ( $C = 0,03$  моль/л). Вычислите рН раствора.

2.5. К 100 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $C = 0,2$  моль/л) добавили 100 мл раствора  $\text{KCl}$  ( $C = 0,2$  моль/л). Вычислите рН раствора.

2.6. Определите рН и степень диссоциации в растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $C = 0,1$  моль/л).

2.7. Определите рН и степень диссоциации в растворе аммиака ( $C = 0,05$  моль/л).

2.8. К 50 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $C = 0,25$  моль/л) добавили 80 мл раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $C = 0,1$  моль/л). Определите рН полученного раствора и степень диссоциации слабой кислоты.

2.9. К 50 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $C = 0,15$  моль/л) добавили 25 мл раствора  $\text{KOH}$  ( $C = 0,2$  моль/л). Вычислите рН раствора.

2.10. К 25 мл раствора  $\text{HNO}_3$  ( $C = 0,2$  моль/л) добавили 50 мл раствора  $\text{LiOH}$  ( $C = 0,15$  моль/л). Вычислите рН раствора.

## **3. Буферные растворы**

3.1. Вычислите рН буфера, полученного при сливании 10 мл  $\text{HNO}_2$  ( $C = 0,02$  моль/л) и 40 мл  $\text{KNO}_2$  ( $C = 0,05$  моль/л).

3.2. Вычислите рН буфера, полученного при сливании 70 мл  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $C = 0,01$  моль/л) и 30 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $C = 0,05$  моль/л).

3.3. Вычислите рН буфера, полученного при сливании 170 мл  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $C = 0,1$  моль/л) и 150 мл  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $C = 0,05$  моль/л).

3.4. Определите рН 1 л буферного раствора, содержащего 1,7 г бензойной кислоты и 0,17 г бензоата калия.

3.5. Какой объём 0,5 %-го раствора ( $\rho = 1,0013$  г/мл) формиата натрия нужно добавить к 50 мл раствора муравьиной кислоты ( $C = 0,1$  моль/л), чтобы получить буферный раствор с  $\text{pH} = 3,8$ ?

3.6. Сколько граммов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  надо добавить к 300 мл раствора аммиака ( $C = 0,15$  моль/л), чтобы получить раствор с  $\text{pH} = 9,12$ ?

3.7. Какой объём соляной кислоты ( $C = 0,3$  моль/л) нужно добавить к 900 мл раствора аммиака ( $C = 0,1$  моль/л), чтобы получить буферный раствор с  $\text{pH} = 9,25$ ?

3.8. Какой объём 2 %-го раствора  $\text{NaOH}$  ( $\rho = 1,0207$  г/мл) нужно добавить к 750 мл раствора уксусной кислоты ( $C = 0,15$  моль/л), чтобы получить буферный раствор с  $\text{pH} = 4,9$ ?

#### ***4. Гидролиз солей***

4.1. В каком объеме воды надо растворить 0,01 г карбоната натрия, чтобы получить раствор с  $\text{pH} = 10$ ?

4.2. В каком объеме воды следует растворить 0,03 г ацетата калия, чтобы  $\text{pH}$  раствора был равен 8?

4.3. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и  $\text{pH}$  раствора, содержащего в 80 мл воды 0,012 моль нитрата свинца.

4.4. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и  $\text{pH}$  раствора карбоната аммония ( $C = 0,03$  моль/л).

4.5. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и  $\text{pH}$  1 %-го раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\rho \approx 1,0$  г/см<sup>3</sup>) и 10 %-го раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\rho \approx 1,1$  г/см<sup>3</sup>). Как зависит полнота протекания гидролиза от концентрации соли? Почему?

#### ***5. Равновесие в гетерогенных системах***

5.1. Определите растворимость (г/л) сульфата свинца (20 °C).

5.2. Определите растворимость (моль/л) фосфата магния (20 °C).

5.3. Вычислите произведение растворимости фосфата лития, если его растворимость составляет  $3,30 \cdot 10^{-3}$  моль/л.



5.4. Вычислите произведение растворимости гидроксида железа (III), если его растворимость составляет  $2,00 \cdot 10^{-8}$  г/л.

5.5. Образуется ли осадок при сливании 150 мл фосфата натрия ( $C = 0,05$  моль/л) и 50 мл хлорида кальция ( $C = 0,001$  моль/л)?

5.6. Образуется ли осадок при сливании 40 мл  $Mn(NO_3)_2$  ( $C = 0,01$  моль/л) и 160 мл  $Na_2S$  ( $C = 0,002$  моль/л)?

5.7. Определите минимальную концентрацию гидроксид-ионов в растворе, необходимую для образования осадка  $Fe(OH)_3$  из раствора  $FeCl_3$  ( $C = 0,1$  моль/л).

5.8. При какой концентрации ионов серебра начнут выпадать осадки хлорида, бромиды и иодида серебра, если начальная концентрация галогенидов равна 0,01 моль/л? Ионной силой раствора пренебречь.

5.9. На сколько граммов и на сколько процентов уменьшится масса осадка 0,3000 г сульфата бария при его промывании 250 мл дистиллированной воды?

5.10. Осадок оксалата кальция  $CaC_2O_4$  промывает 250 мл раствора оксалата натрия ( $C = 0,1$  моль/л). Какая масса потеряется из осадка за счет растворения его в промывной жидкости?

5.11. Во сколько раз растворимость оксалата кальция в растворе  $Na_2C_2O_4$  ( $C = 0,1$  моль/л) меньше по сравнению с чистой водой?

5.12. Раствор дихромата калия, молярная концентрация эквивалента которого как окислителя равна 0,1121 моль/л, был использован для осаждения  $BaCrO_4$  из 0,5060 г  $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ . Какова молярная концентрация эквивалента  $K_2Cr_2O_7$  как осадителя и какой объем его потребовался для осаждения иона бария?

## **6. Гравиметрический анализ**

6.1. Какой объем раствора хлорида бария ( $C = 0,5$  моль/л) потребуется для осаждения сульфат-иона из 11 мл раствора серной кислоты ( $\omega = 5,23$  %,  $\rho = 1,035$  г/мл)? Коэффициент избытка принять за 1,25.

6.2. Принимая, что проба исследуемого вещества состоит на 90 % из  $CaCO_3$ , определите объем раствора оксалата аммония,

содержащего 4,0000 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 100 мл раствора, требуемый для осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  из навески пробы в 1,0000 г.

6.3. Сколько процентов  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  содержит технический препарат сульфата магния, если из его навески 0,4085 г получено 0,1800 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ?

6.4. Для анализа навеску 0,2100 г сульфида калия растворили в воде, после окисления сульфида калия до сульфата калия раствор обработали избытком хлорида бария. Образовавшийся осадок сульфата бария после прокаливании имел массу 0,3500 г. Вычислите процентное содержание сульфида калия в исследуемом образце.

6.5. При анализе двух проб цинковой руды в первой из них, содержащей 1,50 % влаги, найдено 45,00 % цинка. Во второй, содержащей 0,67 % влаги, найдено 46,00 % цинка. Будут ли эти пробы отличаться по содержанию цинка при одинаковой влажности?

6.6. Каков процентный состав латуни, состоящей только из меди, свинца и цинка, если 0,5000 г ее образца дает 0,0230 г  $\text{PbSO}_4$  и 0,4108 г  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ ?

6.7. Навеска 1,3162 г сплава дает 0,1234 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,0267 г  $\text{SiO}_2$ . Определите массовую долю алюминия и кремния в сплаве.

## **7. Чувствительность аналитических реакций**

7.1. Открываемый минимум иона  $\text{NH}_4^+$  реактивом Несслера равен 0,25 мкг, минимальный объем 5 см<sup>3</sup>. Вычислите предельное разбавление для данной реакции.

7.2. Предельное разбавление реакции открытия иона  $\text{SiO}_3^{2-}$  с помощью молибдата аммония 128000 мл/г. Каков открываемый минимум этой реакции, если минимальный объем равен 1 мл?

7.3. Открываемый минимум для реакции открытия ионов  $\text{Pb}^{2+}$  с помощью дитизона равен 0,04 мкг, предельное разбавление раствора равно 1250000 мл/г. Вычислить минимальный объем раствора для открытия ионов  $\text{Pb}^{2+}$ .

7.4. Открываемый минимум ионов  $\text{Pb}^{2+}$  с KI в уксуснокислой среде равен 0,07 мкг в объеме 0,05 см<sup>3</sup>. Вычислите предельную концентрацию и предельное разбавление для данной реакции.

7.5. Открываемый минимум для реакции обнаружения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  с помощью дитизона равен 0,025 мкг. ПДК иона  $\text{Zn}^{2+}$  в пить-

еюй воде равна  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ . Можно ли обнаружить ион  $\text{Zn}^{2+}$  в  $1 \text{ см}^3$  воды при содержании, равном ПДК?

7.6. Минимальный объём раствора для обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  действием раствора аммиака равен  $1 \text{ см}^3$ , открываемый минимум реакции равен  $0,007 \text{ мкг}$ . Можно ли обнаружить ион  $\text{Cu}^{2+}$  в заданном объёме воды при содержании, равном ПДК? (ПДК:  $1,0 \text{ мг/дм}^3$ ).

## **8. Титриметрический анализ: прямое титрование**

8.1. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора соляной кислоты, если на титрование навески  $0,4330 \text{ г}$  буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  пошло  $17,30 \text{ мл}$   $\text{HCl}$ .

8.2.  $50,00 \text{ мл}$  раствора соляной кислоты разбавили в мерной колбе на  $250,00 \text{ мл}$ . На титрование  $25,00 \text{ мл}$  полученного раствора ушло  $12,50 \text{ мл}$  раствора гидроксида натрия с условным титром по  $\text{HCl}$   $0,07300 \text{ г/мл}$ . Определите массу  $\text{HCl}$  в анализируемой кислоте.

8.3. Навеска  $0,2302 \text{ г}$  образца технического едкого натра, содержащего соду, растворена в воде. На титрование раствора с фенолфталеином пошло  $29,60 \text{ мл}$ , а с метиловым оранжевым  $30,90 \text{ мл}$  раствора  $\text{HCl}$  ( $C = 0,2 \text{ моль/л}$ ,  $K = 0,9002$ ). Сколько процентов едкого натра и углекислого натрия содержал образец?

8.4. Для определения общей жесткости было взято  $25,00 \text{ мл}$  воды и оттитровано  $2,20 \text{ мл}$  раствора трилона Б ( $C^{1/2} = 0,05 \text{ моль/л}$ ,  $K = 0,9600$ ). Какова жесткость (в  $^\circ\text{Ж}$ ) анализируемой воды?

8.5. Каково содержание (%)  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в известняке, если после растворения  $1,0000 \text{ г}$  пробы и соответствующей обработки объём раствора был доведен до  $100,00 \text{ мл}$  и в  $20,00 \text{ мл}$  его аликвоты была определена сумма  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  титрованием  $19,26 \text{ мл}$  раствора трилона Б ( $C^{1/2} = 0,1028 \text{ моль/л}$ ), а в других  $20,00 \text{ мл}$  аликвоты  $\text{Ca}^{2+}$  был осажден в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , а  $\text{Mg}^{2+}$  оттитрован  $6,26 \text{ мл}$  того же раствора комплексона?

8.6. Чему равен поправочный коэффициент раствора перманганата калия, если на титрование 20,00 мл щавелевой кислоты ( $C^{1/z} = 0,1000$  моль/л) затрачено 20,28 мл раствора перманганата?

8.7. Какую навеску оксалата натрия надо взять для установления титра раствора перманганата калия ( $C^{1/z} \approx 0,1$  моль/л), если на ее титрование желательного затратить 24 мл раствора перманганата?

8.8. К 20,00 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  ( $C^{1/z} = 0,0500$  моль/л) в кислой среде добавили 10,00 мл раствора перманганата калия ( $C^{1/z} = 0,0500$  моль/л). Вычислите редокс-потенциал полученной системы.

8.9. Сколько граммов  $\text{KCl}$  содержится в 250,00 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его аликвоты затрачено 17,00 мл раствора нитрата серебра ( $C^{1/z} = 0,1050$  моль/л)?

8.10. Какой объем раствора нитрата серебра ( $C^{1/z} = 0,1233$  моль/л) потребуется для осаждения хлорид-иона из образца каменной соли массой 0,2280 г, содержащего 99,20 %  $\text{NaCl}$ ?

## **9. Титриметрический анализ: обратное титрование**

9.1. Стеклообразную ампулу с навеской раствора азотной кислоты в 2,1010 г разбили в воде, содержащей 25 мл раствора гидроксида натрия ( $C = 1,0020$  моль/л). Избыток гидроксида оттитровали 5,20 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $C = 0,7005$  моль/л). Найдите процентное содержание  $\text{HNO}_3$  в анализируемой кислоте.

9.2. Образец оксида цинка (2,0020 г) растворен в 100,00 мл раствора серной кислоты ( $C^{1/z} = 0,5$  моль/л,  $K = 0,9800$ ). Избыток кислоты оттитрован 29,90 мл раствора  $\text{NaOH}$  ( $C = 0,1$  моль/л,  $K = 1,2800$ ). Определите массовую долю  $\text{ZnO}$  в образце.

9.3. Навеску 0,1285 г карбоната натрия растворили в воде, добавив 25,00 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $C = 0,2034$  моль/л), избыток кислоты оттитровали 23,42 мл раствора  $\text{NaOH}$  ( $C = 0,1256$  моль/л). Найдите массовую долю примесей в соде.

9.4. К 200,00 мл раствора сульфата аммония было добавлено 25,00 мл раствора гидроксида натрия ( $T = 0,009001$  г/мл). Затем

кипячением из раствора был удален аммиак. На титрование оставшегося избытка щелочи пошло 6,30 мл раствора соляной кислоты ( $T = 0,007800$  г/мл). Сколько граммов сульфата аммония содержится в 1 л анализируемого раствора?

9.5. Определите молярную концентрацию  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в растворе, если после прибавления к 20,00 мл его раствора 20,00 мл комплексона III ( $C^{1/z} = 0,0994$  моль/л) на титрование комплексона с индикатором эриохромом черным Т пошло 5,24 мл раствора хлорида цинка ( $C^{1/z} = 0,1036$  моль/л).

9.6. Раствор, полученный из навески феррита состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  массой 0,3822 г, пропустили через ионообменную колонку для отделения железа. Полученный раствор нейтрализовали до pH 10,0, добавили к нему 25,00 мл раствора ЭДТА ( $C^{1/z} = 0,0500$  моль/л), избыток которого оттитровали раствором  $\text{MgCl}_2$  ( $C^{1/z} = 0,0400$  моль/л) с индикатором эриохромом черным Т. На титрование израсходовали 20,92 мл титранта. Вычислите массовые доли (%) оксидов в феррите.

9.7. Из навески 1,0000 г хромированной стали хром был окислен до дихромат-иона. Затем к раствору добавили 20,00 мл раствора соли Мора ( $C^{1/z} = 0,1000$  моль/л) и избыток железа (II) оттитровывали 5,50 мл раствора перманганата калия ( $C^{1/z} = 0,0310$  моль/л). Определите процентное содержание хрома в стали.

9.8. Навеску 0,2058 г технического бромида натрия растворили в воде, раствор обработали 40,00 мл раствора нитрата серебра ( $C^{1/z} = 0,0998$  моль/л). На титрование избытка серебра израсходовали 21,20 мл раствора роданида аммония. Какую долю (%) примесей содержит образец, если известно, что 1,00 мл раствора нитрата серебра эквивалентен 1,06 мл раствора роданида аммония?

## **10. Титриметрический анализ: заместительное титрование**

10.1. Навеска 0,1602 г известняка растворена в  $\text{HCl}$ , после чего кальций осадили в виде оксалата кальция. Промытый осадок растворили в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и оттитровывали 20,75 мл раствора перманганата калия, титр которого по карбонату кальция равен

0,006020 г/мл. Рассчитайте содержание (%) карбоната кальция в известняке.

10.2. К раствору перманганата калия добавили в кислой среде избыток раствора иодида калия. Выделившийся иод оттитровали 17,20 мл раствора тиосульфата натрия ( $C^{I/z} = 0,1234$  моль/л). Найдите массу перманганата калия в исходном растворе.

10.3. К раствору  $\text{CuSO}_4$  добавили избыток раствора иодида калия. Выделившийся иод оттитровали 4,80 мл раствора тиосульфата натрия ( $C^{I/z} = 0,1524$  моль/л). Найдите массу  $\text{CuSO}_4$  в исходном растворе.

10.4. В мерной колбе емкостью 250,00 мл растворили таблетку белильной извести массой 3,3520 г и довели объем раствора до метки. Для титрования 25,00 мл полученной суспензии после соответствующей обработки потребовалось 18,29 мл раствора тиосульфата натрия ( $T = 0,02453$  г/мл). Сколько процентов активного хлора содержалось в белильной извести?

10.5. К навеске 0,1300 г дихромата калия добавлен избыток раствора иодида калия и серной кислоты. Выделившийся иод оттитрован 23,00 мл раствора тиосульфата натрия. Определите молярную концентрацию тиосульфата в растворе и его титр по иоду.

## **Вопросы для подготовки к коллоквиуму 1**

1. Основные законы и принципы при расчете равновесий в растворе: закон эквивалентов, закон действующих масс, условие материального баланса, принцип электронейтральности раствора.

2. Эквивалент вещества. Способы определения эквивалентов.

3. Концентрация. Способы выражения концентрации растворенного вещества, вычисление, единицы измерения. Связь между различными видами концентрации.

4. Химическое равновесие. Константа равновесия, физический смысл, зависимость от различных факторов.

5. Теория электролитической диссоциации. Константа и степень диссоциации.

6. Слабые электролиты, примеры. Вычисление степени диссоциации в растворах слабых электролитов.

7. Сильные электролиты, примеры. Теория Дебая — Хюккеля. Кажущаяся степень диссоциации. Ионная сила раствора. Активная концентрация, коэффициент активности. Вычисление константы диссоциации через активные концентрации.

8. Вычисление  $pH$  в растворах сильных и слабых электролитов (солей, кислот, оснований, их смесей).

9. Протолитическое равновесие. Основные положения теории Бренстеда — Лоури. Сила кислот и оснований. Автопротолиз.

10. Буферные растворы, принцип действия. Важнейшие буферные системы, применение в химическом анализе. Вычисление  $pH$  кислотного и основного буфера. Буферная емкость.

11. Гидролиз солей, типы гидролиза. Количественные характеристики. Вычисление константы гидролиза, степени гидролиза и  $pH$  растворов гидролизующихся солей.

12. Равновесие в системе «осадок — раствор». Произведение растворимости. Растворимость, зависимость от различных факторов (температура, солевой эффект, одноименный ион). Условия выпадения и растворения осадков. Вычисления.

## **Вопросы для подготовки к коллоквиуму 2**

1. Аналитическая реакция. Чувствительность аналитической реакции. Условия обнаружения иона в качественном анализе. Вычисление предельного разбавления, предельной концентрации, открываемого минимума и показателя чувствительности реакции.

2. Гравиметрический анализ, прямые и косвенные методы определения. Проведение расчетов, фактор пересчета.

3. Титриметрический анализ, классификация методов. Инструменты. Основные приемы титрования.

4. Вычисление концентрации, массы и массовой доли определяемого вещества в способах прямого, обратного и заместительного титрования.

5. Стандартные растворы, приготовление. Поправочный коэффициент. Проведение расчетов. Применение стандартных растворов в титриметрических методах, примеры.

6. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Способы фиксирования. Индикаторы. Типы и характеристики индикаторов. Выбор индикатора.

7. Кислотно-основное титрование, практическое применение. Используемые титранты. Важнейшие рН-индикаторы.

8. Комплексометрическое титрование, применение метода. Основные комплексоны в химическом анализе. Комплексы катионов металлов с ЭДТА, эквиваленты. Металлохромные индикаторы.

9. Окислительно-восстановительное титрование, группы методов, титранты. Практическое применение. Уравнение Нернста, стандартные редокс-потенциалы. Вычисление редокс-потенциала системы в процессе титрования. Способы определения конечной точки титрования. Редокс-индикаторы.

10. Осадительное титрование, классификация методов, применение. Используемые индикаторы.



## Список рекомендуемой литературы

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия : учебник : в 2 кн. / В. П. Васильев. — М. : Дрофа, 2007. — Кн. 1 : Титриметрические и гравиметрические методы анализа. — 367 с.
2. Волкова, И. В. Химический анализ : метод. указания / И. В. Волкова, С. Г. Сибриков. — Ярославль : ЯрГУ, 2008. — 87 с.
3. Сибриков, С. Г. Основы аналитической химии : учеб. пособие для вузов / С. Г. Сибриков. — Ярославль : ЯрГУ, 2006. — 144 с.
4. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1989. — 448 с.
5. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : учебник для вузов : в 2 кн. / Ю. Я. Харитонов. — М. : ВШ, 2003. — Кн. 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. — 559 с.
6. Основы аналитической химии : в 2 т. : учебник для студ. учреждений высш. проф. образования / [Т. А. Большова и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Академия, 2012. — Том 1. — 384 с.

## Список использованной литературы

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия (книга 1). Титриметрические и гравиметрические методы анализа : учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В. П. Васильев. — М. : Дрофа, 2009. — 366 с.
2. Волкова, И. В. Химический анализ : метод. указания / И. В. Волкова, С. Г. Сибриков. — Ярославль : ЯрГУ, 2008. — 87 с.
3. Шеховцова, Т. Н. Методическое пособие по аналитической химии / Т. Н. Шеховцова, И. А. Веселова. — М. : МГУ, 2005. — 40 с.
4. Данилина, Е. И. Титриметрический анализ : учеб. пособие для лабораторных работ / Е. И. Данилина, И. В. Иняев. — Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2009. — 53 с.
5. Лабораторные работы по качественному и количественному анализу / Р. В. Линко, Н. М. Колядина, Р. К. Гридасова, М. А. Рябов. — М. : РУДН, 2005. — 103 с.

## Оглавление

<b>Гравиметрический анализ</b> .....	3
Лабораторная работа 1. Определение кристаллизационной воды в хлориде бария .....	3
Лабораторная работа 2. Определение массовой доли иона бария в его солях в виде сульфата бария .....	6
Контрольная задача 2.1 .....	12
<b>Титриметрический анализ</b> .....	13
<b>Кислотно-основное титрование</b> .....	15
Лабораторная работа 3. Стандартизация раствора соляной кислоты .....	16
Контрольная задача 3.1. Определение концентрации щелочи по стандартному раствору кислоты .....	21
Контрольная задача 3.2. Определение временной жесткости воды .....	23
Лабораторная работа 4. Стандартизация раствора гидроксида натрия .....	25
Контрольная задача 4.1. Определение аммиака в растворе соли аммония .....	28
Контрольная задача 4.2. Определение аскорбиновой кислоты в фармацевтическом препарате .....	31
<b>Комплексометрическое титрование</b> .....	33
Лабораторная работа 5. Стандартизация раствора трилона Б .....	34
Контрольная задача 5.1. Определение кальция и магния при совместном присутствии .....	37
Контрольная задача 5.2. Определение общей жесткости воды .....	39
<b>Окислительно-восстановительное титрование</b> .....	41
Лабораторная работа 6. Стандартизация раствора тиосульфата натрия .....	42

Контрольная задача 6.1. Определение активного хлора в отбеливающих препаратах.....	45
Лабораторная работа 7. Стандартизация раствора перманганата калия .....	50
Контрольная задача 7.1. Определение кадмия в солях.....	56
Контрольная задача 7.2. Определение нитритов.....	59
Лабораторная работа 8. Хроматометрическое определение железа в стали .....	61
<b>Осадительное титрование .....</b>	<b>65</b>
Лабораторная работа 9. Стандартизация раствора нитрата серебра.....	66
Контрольная задача 9.1. Определение хлоридов методом Мора .....	69
Контрольная задача 9.2. Определение хлоридов методом Фаянса .....	71
Образец оформления отчета о лабораторной работе по титриметрическому анализу.....	74
<b>Задачи для самостоятельного решения.....</b>	<b>78</b>
1. Задачи на концентрацию .....	78
2. Вычисление рН в растворах электролитов .....	79
3. Буферные растворы .....	79
4. Гидролиз солей.....	80
5. Равновесие в гетерогенных системах .....	80
6. Гравиметрический анализ .....	81
7. Чувствительность аналитических реакций .....	82
8. Титриметрический анализ: прямое титрование.....	83
9. Титриметрический анализ: обратное титрование .....	84
10. Титриметрический анализ: заместительное титрование .	85
Вопросы для подготовки к коллоквиуму 1 .....	87
Вопросы для подготовки к коллоквиуму 2 .....	88
Список литературы .....	89

Учебное издание

**Леднев Сергей Николаевич**  
**Сибриков Сергей Георгиевич**

# **Аналитическая химия**

Учебное пособие

Редактор, корректор М. Э. Левакова  
Верстка М. Э. Леваковой

Подписано в печать 12.03.2018. Формат 60×84 1/16.  
Усл. печ. л. 5,35. Уч.-изд. л. 4,0.  
Тираж 24 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен  
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Ярославский государственный университет  
им. П. Г. Демидова.  
150003, Ярославль, ул. Советская, 14.