

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет
Институт химии и энергетики
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

В двух частях

Часть 2

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Составитель
В.С. Писарева

© ФГБОУ ВО
«Тольяттинский
государственный
университет», 2019

ISBN 978-5-8259-1470-1



УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

Рецензенты:

начальник исследовательской аналитической лаборатории
ЦЗЛ ООО «Сибур Тольятти» *А.Н. Филиппова*;
канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия, химические процессы
и технологии» Тольяттинского государственного университета
И.В. Цветкова.

Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Количественный анализ : лабораторный практикум / сост. В.С. Писарева. — Тольятти : Изд-во ТГУ, 2019. — 1 оптический диск.

В лабораторном практикуме кратко изложены теоретические основы химических методов количественного анализа: кислотно-основное, комплексонометрическое, окислительно-восстановительное, осадительное титрование и гравиметрия; физико-химические методы, включающие электрохимические и оптические методы. Экспериментальная часть включает методики количественного анализа; даны контрольные задания для самостоятельной проверки усвоения материала.

Предназначен для студентов I и II курсов очной и заочной форм обучения по специальностям: 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания».

Текстовое электронное издание.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; ПП 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; VGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», 2019

Редактор *Т.М. Воропанова*
Технический редактор *Н.П. Крюкова*
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*
Художественное оформление,
компьютерное проектирование: *И.И. Шишкина*

Дата подписания к использованию 20.09.2019.

Объем издания 5,26 Мб.

Комплектация издания:

компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 1-56-18.

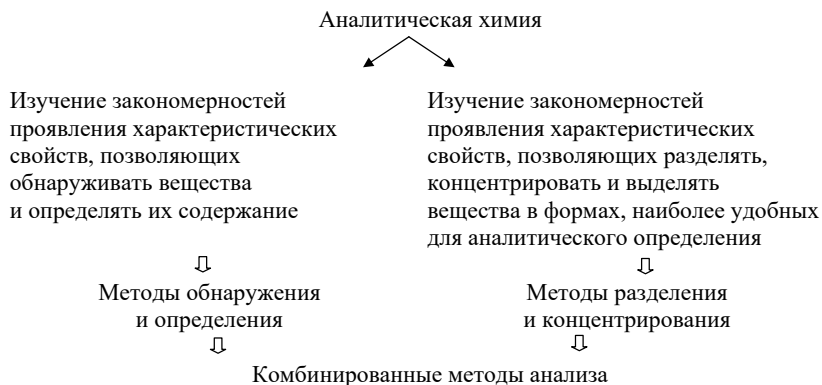
Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 53-91-47, www.tltsu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Раздел I. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО	
АНАЛИЗА	7
1.1. Кислотно-основное титрование	7
1.2. Комплексонометрическое титрование	31
1.3. Окислительно-восстановительные	
методы титрования	50
1.4. Гравиметрический метод анализа	72
Раздел II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	89
2.1. Методы молекулярной спектроскопии	89
2.2. Электрохимические методы анализа	103
2.3. Кондуктометрия	115
2.4. Рефрактометрия	128
Библиографический список	144
Приложение А	146
Приложение Б	147
Приложение В	149

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия рассматривается как наука, изучающая закономерности проявления характеристических свойств веществ, являющихся отражением их химического состава. Аналитическая химия развивается по двум направлениям. Первое — это поиски характеристических свойств, позволяющих обнаружить вещества и определить их содержание. Второе — поиски характеристических свойств, позволяющих разделять вещества или повышать содержание целевых компонентов по отношению к матрице или сопутствующим примесям.



Эти направления взаимно дополняют друг друга. Установленные закономерности проявления характеристических свойств индивидуальных веществ служат теоретической основой методов определения или методов разделения соответственно. В зависимости от уровня характеристичности первые обеспечивают или непосредственное получение конечного решения в виде методик химического анализа, или сливаются друг с другом и (или) с методами разделения в комбинированных методах анализа. При этом неважно, химическую, физико-химическую, физическую или биохимическую природу имеют эти свойства. Их объединяет общий подход: установление зависимостей между химическим составом и аналитическим сигналом как измеряемой величиной проявления характеристического свойства.

Формирование аналитической химии как науки начиналось с изучения характеристических свойств, проявляемых в способности веществ вступать в те или иные реакции. Основанные на закономерностях проявления этих свойств методы — титриметрия и гравиметрия — рассматриваются в химических методах анализа. Подавляющее большинство методов современной аналитической химии основано на проявлении характеристических свойств, имеющих физическую или физико-химическую природу.

В лабораторном практикуме рассматриваются химические и физико-химические методы количественного анализа.

Раздел I. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

1.1. Кислотно-основное титрование

Общая характеристика метода

В методах кислотно-основного титрования основной реакцией является передача протона от титранта (рабочего раствора) титруемому веществу или от титруемого вещества — титранту.

Методы кислотно-основного титрования характеризуются высокой точностью: погрешность определений составляет 0,1–0,2 %. Рабочие растворы устойчивы. Для определения точки эквивалентности имеется большой набор кислотно-основных индикаторов и разработаны различные физико-химические методы. Область практического применения метода обширна: для определения концентрации в растворе сильных и слабых кислот, щелочей, оснований, гидролизующихся солей и др.

Классическим примером кислотно-основного титрования является реакция взаимодействия кислоты и щелочи (реакция нейтрализации), суть которой сводится к взаимодействию $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

В методах кислотно-основного титрования рабочими растворами являются растворы щелочей и растворы сильных кислот. Если в качестве рабочего раствора используется щелочь, то этот метод кислотно-основного титрования называется *алкалиметрией* (измерение с использованием раствора щелочи), а если рабочим раствором является раствор сильной кислоты, то этот метод называется *ацидиметрией* (измерение с использованием раствора кислоты).

Методом алкалиметрии определяется содержание в растворе следующих веществ:

а) сильных кислот:



б) слабых кислот:



в) солей сильных кислот и слабых оснований, растворы которых в результате гидролиза имеют кислый характер:

например: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NH}_3 \dots \text{HOH} + \text{NaCl}$

или в ионном виде: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \dots \text{HOH}$.

Методом ацидиметрии определяется содержание следующих веществ:

а) щелочей:

например: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

или в ионном виде: $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$;

б) слабых оснований:

например: $\text{NH}_3 \dots \text{HOH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

или в ионном виде: $\text{NH}_3 \dots \text{HOH} + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$;

в) солей слабых кислот и сильных оснований, растворы которых в результате гидролиза имеют щелочную среду:

например: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

или в ионном виде: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Техника титрования сводится к тому, что к определенному объему раствора основания (кислоты) постепенно прибавляют из бюретки титрованный раствор кислоты (щелочи) до наступления точки эквивалентности. По израсходованному на нейтрализацию объему титрованного раствора (титранта) кислоты (щелочи) вычисляют содержание определяемого вещества. Растворы-титранты должны иметь установленную концентрацию с точностью до четвертого знака после запятой (0, ...). Такие растворы готовят либо из стандартного образца, либо из точной навески установочного вещества, либо стандартизацией рабочего раствора.

Чтобы определить момент эквивалентности, в методе нейтрализации применяют индикаторы. Для правильного выбора индикатора необходимо определить значение pH в момент эквивалентности. Не всегда в момент эквивалентности раствор нейтрален. На рис. 1 приведена кривая титрования раствора HCl раствором NaOH. Прямую, параллельную оси абсцисс и при pH 7,0 пересекающую ось ординат, называют линией нейтральности. Прямая, параллельная оси ординат и пересекающая ось абсцисс при $V(\text{NaOH}) = 100,0 \text{ см}^3$, называется линией эквивалентности: левее этой прямой находятся растворы, содержащие избыток кислоты, правее — избыток щелочи.

Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности называют точкой эквивалентности, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности называют точкой нейтральности. Как видно, при титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают. Резкое изменение рН в области точки эквивалентности называют скачком титрования. По скачку титрования производится выбор индикатора для данного титрования.

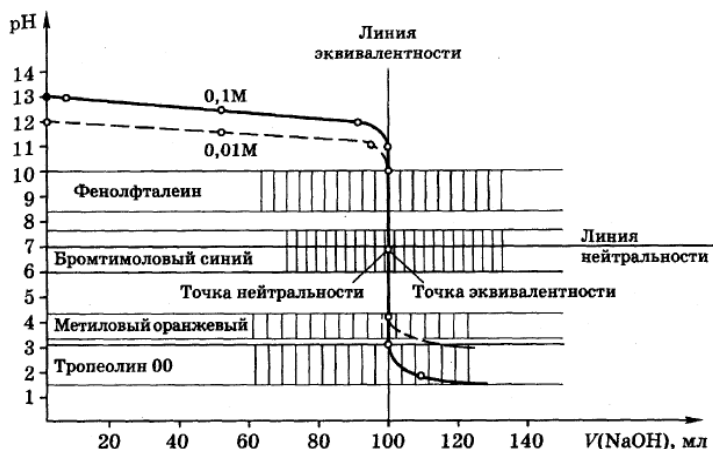


Рис. 1. Кривая титрования 100,0 см³ 0,1 М NaOH 0,1000 М раствором HCl

На рис. 2 изображена кривая титрования уксусной кислоты раствором NaOH. Как видно, линия нейтральности пересекается с кривой титрования еще до точки эквивалентности, точка эквивалентности находится при pH = 8,88. Характерной особенностью кривых титрования слабых одноосновных кислот является несовпадение точки эквивалентности с точкой нейтральности и расположение точки эквивалентности в щелочной области, так как в точке эквивалентности образуется основание, сопряженное с титруемой кислотой. Скачок титрования при этом намного меньше, чем хлороводородной или другой сильной кислоты.

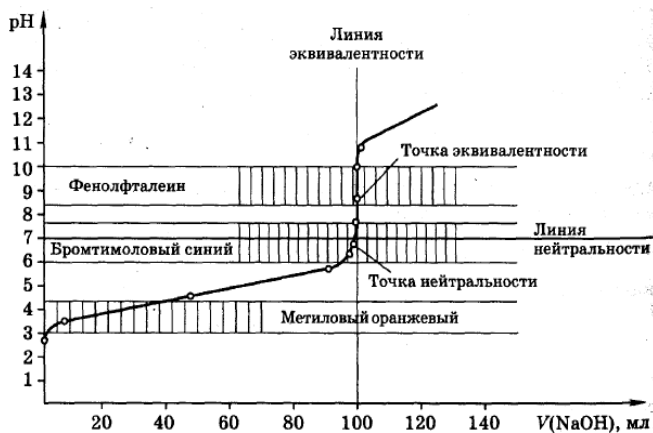


Рис. 2. Кривая титрования 100,0 см³ 0,1 М CH₃COOH 0,1000 М раствором NaOH

Для построения кривых титрования рассчитывают концентрацию ионов водорода, а именно величину pH — показатель концентрации протонов в растворах веществ кислотно-основного характера. В табл. 1 даны расчетные формулы для определения [H⁺] в растворах электролитов; формулы для расчета [H₃O⁺] в кислотно-основном титровании см. в прил. А.

Таблица 1

Формулы для определения [H⁺] в растворах электролитов

№ п/п	Электролит	Примеры электролитов	Расчетная формула, pH = -lg[H ⁺]
1	Сильная кислота (Hан)	HCl, HNO ₃	[H ⁺] = M(Hан)
2	Сильное основание (KтOH)	NaOH, KOH	[H ⁺] = 10 ⁻¹⁴ /M(KтOH)
3	Слабая кислота (HAn)	HCN, CH ₃ COOH	[H ⁺] = √(K _(HAn) · M _(HAn))
4	Слабое основание (KтOH)	NH ₃ ...OH, водные растворы аминов	[H ⁺] = 10 ⁻¹⁴ /√(K _(KтOH) · M _(KтOH))
5	Соль слабой кислоты и щелочи (KтAn)	NaCN, KCH ₃ COO	[H ⁺] = √(10 ⁻¹⁴ · K _{HAn} / M _{KтAn})
6	Соль слабого основания и сильной кислоты	NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃	[H ⁺] = √(10 ⁻¹⁴ · M _{KтAn} / K _{KтOH})

В табл. 2, 3 приведены расчетные формулы для построения кривых кислотно-основного титрования в водных растворах.

Таблица 2

Формулы для расчета $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в водных растворах
кислотно-основного титрования

Участки кривой титрования	Титруемое вещество		
	Сильная кислота	Сильное основание	Слабая кислота
До начала титрования	$[\text{H}_3\text{O}^+] \sim C_{\text{HA}}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_w / C_{\text{MOH}}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}} \cdot C_{\text{HA}}}$
До точки эквивалентности	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{(V_{\text{HA}} - V_{\text{MOH}})C_{\text{HA}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{MOH}}} \\ \text{или } [\text{H}_3\text{O}^+] &= C_{\text{HA}}(1 - \tau) \end{aligned}$	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w(V_{\text{MOH}} + V_{\text{HA}})}{(V_{\text{MOH}} - V_{\text{HA}})C_{\text{MOH}}} \\ \text{или } [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w / [C_{\text{MOH}}(1 - \tau)] \end{aligned}$	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_{\text{HA}}C_{\text{HA}} / C_{\text{MA}} \\ \text{или } [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_{\text{HA}}(1 - \tau) / \tau \end{aligned}$
В точке эквивалентности	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$	$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{\text{HA}}}{C_{\text{MA}}}}$
После точки эквивалентности	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w(V_{\text{HA}} + V_{\text{MOH}})}{V_{\text{MOH(изб)}}C_{\text{MOH}}} \\ \text{или } [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w / [C_{\text{MOH}}(\tau - 1)] \end{aligned}$	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w(V_{\text{HA}} + V_{\text{MOH}})}{V_{\text{MOH(изб)}}C_{\text{MOH}}} \\ \text{или } [\text{H}_3\text{O}^+] &= C_{\text{HA}}(\tau - 1) \end{aligned}$	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w(V_{\text{HA}} + V_{\text{MOH}})}{V_{\text{MOH(изб)}}C_{\text{MOH}}} \\ \text{или } [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w / [C_{\text{MOH}}(\tau - 1)] \end{aligned}$
Участки кривой титрования	Слабое основание	Соль слабой кислоты и сильного основания	Соль слабого основания и сильной кислоты
До начала титрования	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{MOH}}C_{\text{MOH}}}}$	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w(V_{\text{HA}} + V_{\text{MOH}})}{V_{\text{MOH(изб)}}C_{\text{MOH}}} \\ \text{или } [\text{H}_3\text{O}^+] &= C_{\text{HA}}(\tau - 1) \end{aligned}$	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w(V_{\text{HA}} + V_{\text{MOH}})}{V_{\text{MOH(изб)}}C_{\text{MOH}}} \\ \text{или } [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w / [C_{\text{MOH}}(\tau - 1)] \end{aligned}$
До точки эквивалентности	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w C_{\text{MA}}}{K_{\text{MOH}}C_{\text{MOH}}} \\ \text{или } [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_w \tau / [K_{\text{MOH}}(1 - \tau)] \end{aligned}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{HA}}C_{\text{HA}}}{C_{\text{MA}}}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w C_{\text{MA}}}{K_{\text{MOH}}}}$
После точки эквивалентности	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{V_{\text{HA(изб)}}C_{\text{HA}}}{V_{p-pa}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= C_{\text{HA}}(\tau - 1) \end{aligned}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{V_{\text{HA(изб)}}C_{\text{HA}}}{V_{p-pa}}$	$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w V_{p-pa}}{V_{\text{MOH(изб)}}C_{\text{MOH}}} \end{aligned}$

Таблица 3

**Формулы для расчета кривой титрования слабой двупротонной
кислоты сильным основанием**

Участок кривой титрования	Расчетная формула $[H_3O^+]$
До начала титрования ($\tau = 0$)	$\sqrt{K_{\text{кисл.1}} \cdot C_{H_2A}}$
До первой точки эквивалентности ($\tau < 1$)	$\sqrt{\frac{C \cdot K_{\text{кисл.1}} \cdot K_{\text{кисл.2}}}{K_{\text{кисл.1}} + C}}$
Первая точка эквивалентности ($\tau = 1$)	$(K_{\text{кисл.1}} \cdot C_{H_2A}) / C_{MHA} = K_{\text{кисл.1}} \frac{1 - \tau}{\tau}$
До второй точки эквивалентности ($1 < \tau < 2$)	$\sqrt{\frac{K_w \cdot K_{\text{кисл.2}}}{C_{M_2A}}}$
Вторая точка эквивалентности ($\tau = 2$)	$(K_{\text{кисл.2}} \cdot C_{MHA}) / C_{M_2A} = K_{\text{кисл.2}} \frac{2 - \tau}{\tau - 1}$
После второй точки эквивалентности ($\tau > 2$)	$\frac{K_w \cdot V_{p-ра}}{V_{\text{МОН(изб)}} \cdot C_{\text{МОН}}}$

Выбор индикатора

Каждый индикатор имеет свою область рН раствора, при которой происходит изменение его цвета. Эта область изменения цвета индикатора связана с константой диссоциации самого индикатора. Чтобы правильно подобрать индикатор для титрования, необходимо:

- 1) написать уравнение химической реакции, лежащей в основе данного определения;
- 2) рассчитать или по кривой титрования определить рН в момент эквивалентности;
- 3) подобрать индикатор, показатель титрования которого лежит в области скачка на кривой титрования, близкий к рН в эквивалентной точке.

В табл. 4 приведены области перехода окраски некоторых индикаторов, применяемых в кислотно-основном титровании.

Таблица 4

Области перехода окраски некоторых индикаторов
кисотно-основного титрования

Индикатор	РН												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ализариновый желтый											ж		Ф
Тимолфталеин										б	С		
Фенолфталеин									б		м		
Крезоловый пурпурный							ж			п			
Нейтральный красный							к		Ж				
Феноловый красный						ж			к				
Бромтимоловый синий						ж		с					
Лакмус					к				с				
Метиловый красный				к			ж						
Метиловый оранжевый			р			ж							
Бромфеноловый синий			ж			С							
Тропеолин ОО	к			ж									
Кристаллический фиолет	з		ф										

Индикаторные ошибки титрования

Пригодность того или иного индикатора для данного титрования можно количественно характеризовать индикаторной ошибкой титрования, возникающей из-за несовпадения pT и pH в точке эквивалентности.

При титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот ошибка может быть водородной и гидроксидной. Водородная, или H^+ -ошибка, возникает, если $pT < 7$, т. е. когда при титровании сильной кислоты щелочью в растворе после окончания титрования остается некоторое количество неоттитрованной кислоты. Для гидроксидной ошибки при титровании сильной кислоты характерно $pT > 7$, что указывает на избыточное содержание в растворе сильного основания по сравнению с эквивалентным.

При титровании слабой кислоты может возникнуть гидроксидная и кислотная индикаторные ошибки. Кислотная ошибка опре-

деляется как 10^{pK-pT} . В табл. 5 приведены расчетные формулы для оценки величины индикаторной ошибки (погрешности).

Таблица 5

Индикаторные погрешности кислотно-основного титрования

Тип ошибки	Причина ошибки	Расчетная формула
Водородная	Избыток ионов H_3O^+ вследствие недотитрования сильной кислоты или перетитрования основания сильной кислотой	$\Delta_{H^+} = \frac{10^{-pT} V_2}{C_H V_1}$
Гидроксильная	Избыток ионов OH^- вследствие недотитрования сильного основания или перетитрования кислоты сильным основанием	$\Delta_{OH^-} = \frac{10^{-(14-pT)} V_2}{C_H V_1}$
Кислотная	Избыток молекул слабой кислоты НА при ее недотитровании	$\Delta_{HA} = \frac{10^{pK-pT}}{1 + 10^{pK-pT}}$
Щелочная	Избыток молекул слабого основания МОН при его недотитровании	$\Delta_{MOH} = \frac{10^{pK+pT-14}}{1 + 10^{pK+pT-14}}$

Приготовление рабочих растворов

1. Приготовление рабочего раствора щелочи

Обычно рабочий раствор щелочи (NaOH, KOH) нужной концентрации готовят из концентрированного раствора. Чаще всего в методе нейтрализации применяют 0,1 N, 0,05 N растворы. Приготовить раствор щелочи точной концентрации нельзя, так как NaOH и KOH не отвечают требованиям, предъявляемым к установочным веществам. Поэтому вначале готовят раствор щелочи приблизительно требуемой концентрации, а затем устанавливают его точную нормальность. Для приготовления раствора 0,1 N NaOH из 25%-го раствора, плотность которого 1,280 г/см³, рассчитывают титр этого раствора:

$$T_{(NaOH)} = 25,0 \cdot 1,280 / 100 = 0,32 \text{ г/см}^3.$$

Для приготовления 100 см³ 0,1 N раствора щелочи надо взять навеску гидроксида натрия, равную:

$$m_{(NaOH)} = \frac{N_{(NaOH)} \cdot \mathcal{E}_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)}}{1000} \text{ г; т. е. } m_{(NaOH)} = \frac{0,1 \cdot 40 \cdot 100}{1000} = 0,4 \text{ г.}$$

Отсюда необходимый объем исходного раствора щелочи, см³:

$$V_{(\text{NaOH})} = \frac{m_{(\text{NaOH})}}{T_{(\text{NaOH})}}, \text{ т. е. } V_{(\text{NaOH})} = 0,40/0,32 = 1,25 \text{ см}^3.$$

Таким образом, для приготовления 100 см³ 0,1 N раствора едкого натра из 25%-го раствора надо взять чуть больше чем 1,25 см³ 25%-го NaOH и поместить в мерную колбу на 100 см³ и довести объем до метки дистиллированной водой.

2. Приготовление титрованного раствора щавелевой кислоты

В качестве установочного раствора предлагается использовать титрованный раствор щавелевой кислоты. Для этого на аналитических весах (точность не менее ,0001 г) берут навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч. или ч.д.а.) исходя из условия, что молярная концентрация эквивалента кислоты должна быть такого же порядка, что и щелочь.

Массу навески кислоты рассчитывают по формуле

$$m_{(\text{кисл})} = N_{(\text{кисл})} \cdot \Xi_{(\text{кисл})} \cdot V,$$

где V — объем мерной колбы, дм³.

Для приготовления 100 см³ 0,1 N раствора щавелевой кислоты масса навески кислоты составит

$$m_{(\text{кисл})} = 0,1 \cdot 63,03 \cdot 0,100 = 0,6303 \text{ г.}$$

Вычисленное количество щавелевой кислоты взвешивают в бюксе на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой (не следует стараться взять навеску, точно соответствующую вычисленной) и переносят количественно в мерную колбу объемом 100,0 см³. Для этого смывают навеску водой из промывалки в мерную колбу. Заполнив примерно ½ ее объема дистиллированной водой, содержимое колбы перемешивают круговыми движениями до полного растворения навески, после чего прибавляют дистиллированную воду до метки. Для получения более точного результата при установлении концентрации щелочи рекомендуют приготовить растворы из двух-трех навесок. Результаты взвешивания записывают в протокол.

Зная массу растворенного вещества, вычисляют титр и нормальность приготовленного раствора щавелевой кислоты по формулам:

$$T_{(\text{кисл})} = \frac{m_{(\text{кисл})}}{V_{(\text{колбы})}}, \text{ г/см}^3; N_{(\text{кисл})} = \frac{T_{(\text{кисл})}}{\Xi_{(\text{кисл})}} \cdot 1000, \text{ моль-экв/см}^3.$$

3. Установление точной концентрации рабочего раствора NaOH

Определение точной концентрации раствора (стандартизация) едкого натра с помощью раствора щавелевой кислоты производится титрованием. С этой целью бюретку тщательно промывают водой, а затем 2–3 раза небольшим количеством приготовленным раствором NaOH для удаления остатков воды. Затем наполняют бюретку раствором щелочи и, подставив под нее колбу, открывают кран (зажим) и заполняют оттянутый кончик бюретки раствором, чтобы в нем не остались пузырьки воздуха. Устанавливают уровень раствора в бюретке на нуле. Затем пипеткой отбирают 10,00–15,00 см³ раствора щавелевой кислоты и переносят в предварительно вымытую коническую колбу на 100–150 см³. При пользовании пипеткой соблюдают все правила: последнюю каплю жидкости не выдувают, а, касаясь кончиком пипетки стенки колбы и держа ее вертикально, ждут около 10 секунд. После этого прибавляют к раствору кислоты 1–2 капли индикатора фенолфталеина. Поместив колбу на белый фон под бюретку, осторожно добавляют при непрерывном перемешивании плавными круговыми движениями раствор едкого натра. Появляющаяся розовая окраска при перемешивании будет исчезать, и чем ближе к моменту эквивалентности, тем медленнее будет исчезать окраска. Заканчивают титрование тогда, когда после прибавления одной капли раствора NaOH и при перемешивании розовое окрашивание не исчезает в течение 10–20 секунд. Повторяют титрование еще 2–3 раза и берут среднее арифметическое сделанных отсчетов, которые должны отличаться не более чем на 0,2 см³. Результаты титрования записываются в табл. 6.

Таблица 6

Титрование раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ раствором NaOH

№ п/п	Объем $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, см ³	Количество капель индикатора	Объем NaOH, см ³	Результат, N , моль/дм ³
1	10,00	2	$V_1 =$	$N_1 =$
2	10,00	2	$V_2 =$	$N_2 =$
3	10,00	2	$V_3 =$	$N_3 =$
			$V_{\text{ср}} =$	$N_{\text{ср}} =$

По результатам титрования рассчитывают нормальность раствора NaOH. С этой целью определяют средний объем раствора щелочи, пошедший на титрование щавелевой кислоты.

Расчет нормальности раствора проводят исходя из закона эквивалентов по формуле

$$V_{(\text{кисл})} \cdot N_{(\text{кисл})} = N_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})}.$$

Определив нормальность, рассчитывают титр раствора едкого натра:

$$T_{(\text{NaOH})} = \frac{N_{(\text{NaOH})} \cdot \vartheta_{(\text{NaOH})}}{1000}, \text{ г/см}^3.$$

4. Приготовление стандартного раствора кислот (HCl или H₂SO₄)

Растворы этих кислот обычно готовят из фиксаналя (стандартного образца). Содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу, емкость 1 дм³, растворяют, выдерживают раствор для охлаждения до комнатной температуры и затем доводят объем раствора до метки.

5. Способы осуществления титрования:

а) *прямое титрование*, при котором взаимодействие определяемого вещества с титрантом происходит при постепенном его добавлении и перемешивании в аликвоту раствора. Концентрация компонента в пробе определяется по закону эквивалентов, а именно:

$$N_S \cdot V_S = N_A \cdot V_A,$$

откуда концентрация анализируемого вещества

$$N_A = N_S \cdot V_S / V_A, \text{ моль/дм}^3.$$

Масса компонента в анализируемом образце рассчитывается по формуле

$$m_A = \frac{N_S \cdot K_S \cdot V_S \cdot M_A \cdot f_{\text{эkv}}(A)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{общ}}}{V_a}, \text{ г},$$

где N_S — молярная концентрация эквивалента стандартного раствора (титранта), моль/дм³; K_S — поправочный коэффициент на концентрацию титранта; V_S — объем титранта, см³; M_A и $f_{\text{эkv}}$ — молярная масса и фактор эквивалентности определяемого вещества; $V_{\text{общ}}$ и V_a — общий объем раствора образца и объем аликвоты, взятой на титрование;

б) **обратное титрование**, при котором к анализируемому образцу добавляют некоторый избыток стандартного раствора (примерно 1,5-кратный относительно ожидаемого содержания анализируемого вещества), выдерживают некоторое время для обеспечения полноты взаимодействия между реагентами, затем, используя другой стандартный раствор, оттитровывают избыток первого стандартного раствора. Концентрацию анализируемого вещества определяют по формуле

$$N_A = \frac{(N_S \cdot K_S \cdot V_S - N_C \cdot K_C \cdot V_C)}{V_a}, \text{ моль/дм}^3.$$

Масса компонента в анализируемом образце рассчитывается по формуле

$$m_A = \frac{(N_S \cdot K_S \cdot V_S - N_C \cdot K_C \cdot V_C) M_A \cdot f_{\text{экв}}(A)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{общ}}}{V_a},$$

где N_S — молярная концентрация эквивалента стандартного раствора (взятого в избытке), моль/дм³; K_S — поправочный коэффициент на концентрацию титранта; V_S — взятый объем титранта, см³; N_C — молярная концентрация эквивалента стандартного раствора (второй титрант), моль/дм³; K_C — поправочный коэффициент на концентрацию этого титранта; V_C — объем титранта, пошедший на титрование избытка первого, см³; M_A и $f_{\text{экв}}$ — молярная масса и фактор эквивалентности определяемого вещества; $V_{\text{общ}}$ и V_a — общий объем раствора образца и объем аликвоты, взятой на анализ.

Лабораторная работа 1

Определение массовой доли (%) серной кислоты в растворе

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы.

Посуда: мерная колба, конические колбы емк. 500 см³ и 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емкостью 25,00 см³.

Реагенты: H₂C₂O₄ · 2H₂O(кр.), NaOH_(ТВ), набор индикаторов для кислотно-основного титрования, исследуемый раствор серной кислоты.

Методика анализа

Для анализа исследуемого раствора кислоты готовят рабочий раствор щелочи и стандартизируют его щавелевой кислотой или другим установочным раствором (см. «Приготовление рабочих растворов»).

Берут заданное количество раствора серной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Затем колбу закрывают и тщательно перемешивают содержимое. Чистую пипетку дважды ополаскивают приготовленным раствором серной кислоты и затем отбирают ею 10,00 см³ раствора кислоты и количественно переносят в чистую коническую колбу на 100–150 см³, прибавляют 2–3 капли индикатора и титруют раствор серной кислоты раствором едкого натра. С этой целью устанавливают уровень раствора NaOH в бюретке на нуле, кончик бюретки должен быть заполнен раствором щелочи и не должен содержать пузырьков воздуха; ставят колбу с серной кислотой на белую подставку и титруют при перемешивании раствором едкого натра до появления не исчезающего в течение 10–20 секунд бледно-розового окрашивания. Титрование повторяют 2–3 раза до сходных результатов. Результаты титрования записывают в виде таблицы.

Определяют средний объем NaOH, пошедший на титрование $V_{(\text{NaOH})}$. Затем расчет может быть проведен следующими способами.

1. Вычисляют нормальность раствора серной кислоты:

$$N_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{кисл}}}.$$

Определяют граммовое содержание серной кислоты в мерной колбе $V_{\text{к}}$:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N_{\text{кисл}} \cdot \mathcal{E}_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{к}}}{1000}, \text{ г.}$$

2. Определяют, сколько мг-эквивалентов NaOH пошло на реакцию с серной кислотой, находящейся в 10,00 см³ раствора.

$$g_{(\text{NaOH})} = N_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})}.$$

В объеме мерной колбы количество мг-эквивалентов кислоты будет равно

$$g_{(\text{кисл})} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{пробы}}}, \text{ мг-ЭКВ.}$$

Определяют граммовое содержание серной кислоты в объеме мерной колбы:

$$m_{(\text{кисл})} = \frac{g_{\text{кисл}} \cdot \mathcal{E}_{\text{кисл}}}{1000}, \text{ г.}$$

3. Вычисляют титр раствора едкого натра по серной кислоте:

$$T_{(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{N_{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000}, \text{ г/см}^3.$$

Вычисляют граммовое содержание серной кислоты в объеме мерной колбы:

$$m_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = T_{(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 10, \text{ г.}$$

Результат анализа следует проверить у преподавателя, и после получения истинного значения массы H_2SO_4 в колбе рассчитывают абсолютную (Δ) и относительную (Δ , %) погрешности анализа:

$$\Delta = m_{(\text{кисл})\text{эксп}} - m_{(\text{кисл})\text{ист}}, \text{ Г;}$$

$$\Delta, \% = \frac{\Delta}{m_{(\text{кисл})\text{ист}}} \cdot 100, \%.$$

Все расчеты и результаты определений оформляются в виде отчета.

Лабораторная работа 2

Определение содержания соляной и борной кислот при совместном присутствии с двумя индикаторами

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы.

Посуда: мерная колба, конические колбы емк. 500 см³ и 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³.

Реагенты: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кр.), $\text{NaOH}_{(\text{ТВ})}$, набор индикаторов для кислотно-основного титрования, исследуемый раствор смеси двух кислот.

При титровании смеси слабой и сильной кислот, если константа диссоциации слабой кислоты порядка 10^{-7} , до начала титрования концентрация ионов водорода будет практически равна концентрации сильной кислоты, ионизация слабой кислоты будет прак-

тически полностью подавлена. Поэтому вначале будет оттитрована практически вся сильная кислота, а затем слабая кислота. Борная кислота является очень слабой кислотой ($K_{\text{дисс}} = 6,4 \cdot 10^{-10}$), непосредственно ее оттитровать нельзя. Но если в раствор добавить глицерин или другой многоатомный спирт, то они образуют с борной кислотой более сильные комплексные кислоты, которые диссоциируют как слабая кислота, и поэтому комплекс можно оттитровать с фенолфталеином.

Методика анализа

В бюретку наливают стандартный раствор гидроксида натрия, и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. Определенный объем раствора, содержащего соляную и борную кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 см³, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Затем пипеткой отбирают 10,00 см³ этого раствора, переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³ (берут на анализ минимум 3 пробы), добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из красной в чисто-желтую. Отмечают объем раствора гидроксида, пошедший на титрование соляной кислоты. Затем в титруемый раствор добавляют 10 см³ глицерина, хорошо перемешивают, добавляют 6—7 капель фенолфталеина и продолжают титрование раствором гидроксида натрия до появления оранжево-красной окраски раствора. Добавляют еще 5 см³ глицерина и, если оранжево-красная окраска исчезла, продолжают титрование до появления такой окраски. Объем раствора титранта, пошедшего на титрование раствора в присутствии фенолфталеина, соответствует содержанию борной кислоты в аликвоте.

Расчет содержания кислоты m (г/дм³) проводят по формуле

$$m = V_1 \cdot N_1 \cdot K_1 \cdot M/V_2,$$

где V_1 — объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см³; N_1 — нормальность раствора титранта; K_1 — поправочный коэффициент на концентрацию титранта; M — молярная масса эквивалента кислоты; V_2 — объем раствора смеси кислот, взятый на титрование, 10,00 см³.

Далее рассчитывают содержание соляной и борной кислот в исходном растворе кислот.

Лабораторная работа 3

Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов при совместном их присутствии

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы.

Посуда: мерная колба, конические колбы емк. 500 см³ и 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емкостью 25,00 см³.

Реагенты: набор индикаторов для кислотно-основного титрования, стандартный раствор хлороводородной кислоты, исследуемый образец (раствор или тв.).

Карбонат-ион является двухосновным основанием с константами основности, равными $K_1 = 2,1 \cdot 10^{-4}$ и $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-8}$. Первая точка эквивалентности достигается при $pH \sim 8,3$ — карбонат-ионы переходят в гидрокарбонат-ионы; вторая точка эквивалентности наблюдается при $pH \sim 4,2$ — гидрокарбонат-ионы переходят в угольную кислоту. Если титровать смесь ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- раствором HCl с фенолфталеином ($pT = 9,0$) до обесцвечивания, то ион CO_3^{2-} будет оттитрован до HCO_3^- . Тогда содержание карбонат-ионов (ммоль/л) будет равно

$$C(CO_3^{2-}) = \frac{c_{HCl} \cdot V_1}{V_{см}}.$$

В оттитрованный по фенолфталеину раствор добавляют метиловый оранжевый ($pT = 4,0$) и продолжают титровать кислотой (V_2) до изменения окраски раствора из желтой в оранжевую. В этом случае оттитровывают все гидрокарбонат-ионы; тогда

$$C(HCO_3^-) = \frac{c_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)}{c_{см}}.$$

Методика анализа

Определение карбонат-ионов. Раствор (10,00–15,00 см³) или навеску, взятую на аналитических весах, смеси карбоната и гидрокарбоната помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 см³, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Пипеткой отбирают 10,00 см³ полученного раствора и переносят в коническую колбу

для титрования вместимостью 200–250 см³, прибавляют примерно 20 см³ воды, 5 капель фенолфталеина и титруют из бюретки стандартным раствором HCl до обесцвечивания смеси от одной капли титранта. По бюретке измеряют объем HCl (V_1).

Определение гидрокарбонат-ионов. В оттитрованный по фенолфталеину раствор вводят 2 капли метилового оранжевого и титруют раствором HCl до изменения окраски из желтой в оранжевую. Измеряют объем HCl (V_2). Содержание ионов (г) рассчитывают по формулам:

$$m(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})60,0 \cdot V}{1000}; \quad m(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCO}_3^-)61,0 \cdot V}{1000},$$

где 60,0 и 61,0 – молярные массы эквивалента CO_3^{2-} и HCO_3^- соответственно; V – объем мерной колбы с анализируемым раствором.

Лабораторная работа 4

Определение содержания (масс. доли, %) серной кислоты в концентрированном растворе

Цель работы: освоить метод контроля качества серной кислоты при контактном способе ее получения.

Задачи: подготовить образец серной кислоты для анализа; приготовить раствор щелочи и установить его концентрацию; провести титрование образца серной кислоты; оценить результаты анализа.

Общие сведения о методах анализа серной кислоты

Контроль производственных процессов в химической промышленности позволяет правильно осуществлять технологический процесс на всех его стадиях, рационально расходовать сырье, необходимые материалы, энергию и точно фиксировать состав конечной продукции на основе ГОСТов.

Несмотря на то что в промышленности для контроля химических процессов широко применяют различные приборы, действие которых основано на физических и физико-химических свойствах анализируемого вещества и автоматизации контроля, химические методы необходимы для стандартизации эталонов, для определения концентрации реагентов и при проведении арбитражных анализов. Химические методы контроля в основном просты и обеспечивают высокую точность результатов.

Минеральные кислоты — важнейшие продукты химической промышленности, в том числе и серная кислота. Ее применяют для производства удобрений, пластмасс, химических волокон, в металлургии, фармацевтической промышленности, в производстве взрывчатых веществ, производстве пищевых продуктов. При производстве серной кислоты нитрозным и контактным способами аналитический контроль осуществляется на следующих стадиях:

Процессы	Контроль
<i>Нитрозный способ</i>	<i>производства серной кислоты</i>
подготовка газа, поступающего из печного отделения	анализ газа на оксид серы (II)
образование серной кислоты	анализ циркуляционных кислот продукционных башен
окисление оксида азота (II)	анализ газов на оксид серы (IV) и сумму оксидов азота
абсорбция оксидов азота	анализ выхлопного газа и серной кислоты
<i>Контактный способ производства серной кислоты</i>	
подготовка газа	анализ колчедана на содержание серы и влаги
окисление оксида серы (IV)	анализ циркуляционных кислот в промывном отделении, в сушиль- ной башне, в олеумном и моноги- дратном абсорберах
поглощение оксида серы водой	анализ готовой продукции

Массовую долю серной кислоты определяют титрованием раствора H_2SO_4 гидроксидом натрия по метиловому красному. Содержание (масс. доля, %) серной кислоты вычисляют по формуле

$$\omega = V_{\text{NaOH}} \cdot K \cdot 0,2452 \cdot 100 / m, \%,$$

где V_{NaOH} — объем 0,5 N NaOH, пошедшего на титрование, см^3 ; m — масса кислоты, взятой на анализ, г; K — поправочный коэффициент к нормальности щелочи; 0,2452 — масса H_2SO_4 , г, соответствующая 1 см^3 0,5000 N NaOH, г.

1. Приготовление образца серной кислоты для анализа и титрования образца

Взвешивают в бюксе с крышкой 5 г серной кислоты с точностью $\pm 0,0001$ г. Навеску переносят в мерную колбу емкостью 250 см³, в которую предварительно наливают примерно 150 см³ дистиллированной воды. После этого бюкс с остатками серной кислоты снова взвешивают. Точная величина навески серной кислоты определяется по разности весов бюкса.

Раствор в мерной колбе тщательно перемешивают, охлаждают примерно до 20 °С, доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают.

Для титрования готовят три пробы приготовленного раствора серной кислоты: в три конические колбы емкостью 250 см³ отмеряют пипеткой по 20,00 см³ H₂SO₄, добавляют 3–5 капель индикатора метилового красного и титруют щелочью с установленной концентрацией. Допустимые расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,2 %.

2. Приготовление 0,5 N раствора NaOH

В стаканчике взвешивают на весах с точностью $\pm 0,1$ г 5 г NaOH и переносят в колбу емкостью 250 см³, в которую предварительно наливают 50 см³ дистиллированной воды, и растворяют навеску. После растворения щелочи добавляют еще 200 см³ воды, раствор тщательно перемешивают, охлаждают и устанавливают его точную концентрацию.

3. Установление концентрации раствора NaOH

В три конические колбы емкостью 250 см³ отбирают пипеткой по 20,00 см³ приготовленного раствора NaOH, добавляют по 3–5 капель индикатора метилового красного и титруют стандартным раствором соляной или серной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в розовую. Допустимые расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,2 %.

$$N_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} / V_{\text{NaOH}},$$

где N_{NaOH} — концентрация раствора NaOH, моль-экв/дм³; N_{HCl} — концентрация раствора HCl, моль-экв/дм³; V_{HCl} , V_{NaOH} — концентрации растворов HCl и NaOH соответственно, моль-экв/дм³.

Поправочный коэффициент к концентрации NaOH будет равен $K = 0,5 / N_{\text{NaOH}}$.

4. Расчет

Содержание, ω (масс. доля, %) серной кислоты вычисляют по формуле

$$\omega = V_{\text{NaOH}} \cdot 0,5K \cdot 0,049 \cdot 250 \cdot 100 / 20 \cdot m, \%,$$

где V_{NaOH} — объем 0,5 N NaOH, пошедшего на титрование, см³; m — масса кислоты, г; K — поправочный коэффициент к нормальности щелочи.

Вариант Б

1. Приготовление образца серной кислоты для анализа

Раствор H₂SO₄ готовят по пункту 1 варианта А.

Взвешивают в бюксе с крышкой 5 г серной кислоты с точностью $\pm 0,0001$ г. Навеску переносят в мерную колбу емкостью 250 см³, в которую предварительно наливают примерно 150 см³ дистиллированной воды. После этого бюкс с остатками серной кислоты снова взвешивают. Точная величина навески серной кислоты определяется по разности весов бюкса.

Раствор в мерной колбе тщательно перемешивают, охлаждают примерно до 20 °С, доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают.

2. Приготовление 0,5 N раствора NaOH

В стаканчике взвешивают на весах с точностью $\pm 0,1$ г 5 г NaOH и переносят в колбу емкостью 250 см³, в которую предварительно наливают 50 см³ дистиллированной воды, и растворяют навеску. После растворения щелочи добавляют еще 200 см³ воды, раствор тщательно перемешивают, охлаждают и устанавливают его точную концентрацию.

3. Титрование «холостой» пробы раствора NaOH

В три конические колбы емкостью 250 см³ отбирают пипеткой по 25,00 см³ приготовленного раствора NaOH, добавляют по 3–5 капель индикатора метилового красного и титруют стандартным

раствором соляной или серной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в розовую. Допустимые расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,2 %.

По результатам титрования находят средний объем кислоты, пошедшей на титрования $25,00 \text{ см}^3 \text{ NaOH} - V_0, \text{ см}^3$.

4. Определение содержания серной кислоты в образце

В три конические колбы емкостью 250 см^3 отмеряют пипеткой $25,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH , затем осторожно добавляют в каждую колбу по $20,00 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты, приготовленной по п. 1. Содержимое колбы перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и титруют стандартным раствором кислоты HCl или H_2SO_4 (V_1). Допустимые расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,2 %.

Расчет. Содержание, ω (масс. доля, %), серной кислоты вычисляют по формуле

$$\omega = (V_0 - V_1) \cdot N_1 \cdot 0,049 \cdot 250 \cdot 100 / 20 \cdot m, \%$$

где N_1 — нормальность стандартного раствора кислоты, моль-экв $\cdot \text{дм}^{-3}$.

Лабораторная работа 5 **Определение содержания гексаметилентетрамина** **(уротропина) в товарном продукте**

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы, электроплитка.

Посуда: коническая колба из термостойкого стекла, мерная колба, конические колбы емк. 500 см^3 и 3 шт. (емк. 250 см^3), пипетки на 5, 10 см^3 , бюретка емк. $25,00 \text{ см}^3$.

Реагенты: $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, стандартный раствор 1 M NaOH , набор индикаторов для кислотно-основного титрования, исследуемый раствор смеси двух кислот.

Количественное содержание (ω %) уротропина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ в образце определяется обратным титрованием на основе реакции гидролиза серной кислотой:



По количеству кислоты, затраченной на образование аммонийной соли, рассчитывают содержание уротропина. По уравнению реакции следует, что на моль уротропина затрачивается четыре моль-экв серной кислоты, следовательно, моль-экв $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ равен 35,0473 г.

Навеску уротропина помещают в колбу и приливают 1 N серной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане до исчезновения формальдегида, который образуется в результате реакции гидролиза. Продолжительность реакции составляет 5–6 ч. По количеству серной кислоты, затраченной на гидролиз взятой навески, определяют содержание уротропина в образце. Навеску уротропина, необходимую для анализа, определяют следующим образом: на титрование пробы после гидролиза должно расходоваться 5–7 см³ раствора титранта. В качестве титранта берут 1 M NaOH, следовательно, свободной кислоты в пробе должно быть примерно $(5-7) \cdot 10^{-3}$ моль-экв, примерно такое же количество уротропина берут на анализ, т. е. масса навески составит: $(5-7) \cdot 10^{-3} \cdot 35,0473 \text{ г} = (0,20-0,30) \text{ г}$.

Методика анализа

Навеску уротропина помещают в коническую колбу емк. 250 см³ и приливают 25 см³ 1 N H_2SO_4 и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения формальдегида (проба). Для получения достоверных результатов для анализа готовят три образца уротропина. Затем раствор охлаждают и избыток кислоты титруют 1 M NaOH в присутствии индикатора метилового оранжевого. Результаты записывают в лабораторный журнал. Растворы серной кислоты и едкого натра предварительно должны быть стандартизированы.

Расчет содержания в образце гексаметилентетрамина для каждой навески производят по формуле

$$X = \frac{(v_1 k_1 - v_2 k_2)}{a} 0,035047, \text{ г/г, или } \omega(\%) = X \cdot 100,$$

где v_1 , v_2 — объемы растворов 1 N серной кислоты и 1 M едкого натра, см³ соответственно; k_1 и k_2 — коэффициенты поправки для 1 N растворов серной и 1 M едкого натра соответственно; 0,035047 — количество гексаметилентетрамина, которое соответствует 1 см³ точно 1 N раствора серной кислоты, г; a — навеска образца, г.

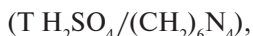
По полученным результатам для трех параллельных проб определяют погрешность анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ и относительную погрешность определения X (г/г).

Все операции при выполнении лабораторной работы должны быть подробно записаны в лабораторном журнале. При условии, что полученные результаты преподавателем приняты, студент оформляет отчет в соответствии с требованиями, предъявляемыми к отчетам.

Контрольные вопросы

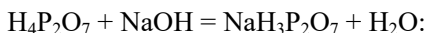
1. Какие требования предъявляются к раствору титранта?
2. Какие требования предъявляются к установочным веществам?
3. Как определяется молярная масса эквивалента веществ кислотно-основного характера?
4. Укажите способы приготовления стандартных растворов.
5. Поясните, как фиксируется конечная точка титрования?
6. Поясните, почему возникают индикаторные ошибки в титровании?
7. Перечислите факторы, влияющие на точность получаемых результатов анализа.
8. Назовите способы осуществления кислотно-основного титрования; приведите расчетные формулы для обработки результатов анализа.

9. Вычислите титр 1 N серной кислоты по уротропину

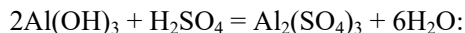


если на титрование навески уротропина массой 0,0546 г израсходовали 12 см³ стандартного раствора серной кислоты.

10. Чему равны эквиваленты кислот, оснований и солей в реакциях:

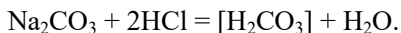


$$\mu_{\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7} = \mu(f = ?); \mu_{\text{NaOH}} = \mu(f = ?); \mu_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \mu(f = ?);$$

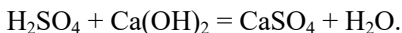


$$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mu(f = ?); \mu_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \mu(f = ?); \mu_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \mu(f = ?).$$

11. Чему равны эквиваленты кислот, оснований и солей в реакциях:



$$\mu_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \mu(f = ?); \mu_{\text{HCl}} = \mu(f = ?); \mu_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \mu(f = ?);$$



$$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mu(f = ?); \mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \mu(f = ?); \mu_{\text{CaSO}_4} = \mu(f = ?).$$

12. Укажите, какое значение соответствует нормальности раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, если известен его титр. $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{KOH}} = 0,00280$.
13. Запишите расчетную формулу определения концентрации (моль-экв/дм³) определяемого вещества в растворе обратным титрованием по уравнению реакции:



Титруют раствором HCl , если V_A — аликвота раствора определяемого вещества; $V_{\text{T}(\text{NaOH})}$ — объем титранта; N_A — нормальность раствора (A), $V_{\text{T}(\text{HCl})}$ — нормальность раствора (HCl).

14. К 10,00 см³ раствора кислоты (0,0500 М HCl) прилили 5,00 см³ раствора KOH , в полученном растворе не обнаружили присутствия кислоты или щелочи. Какая должна быть концентрация раствора KOH ?
15. При титровании раствора Na_2CO_3 0,1 М HCl на кривой титрования присутствуют два скачка. Укажите, какому значению $\sim \text{pH}$ соответствуют точки эквивалентности? ($K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 5,0 \cdot 10^{-11}$).
16. На титрование аликвоты щелочи объемом 15,00 см³ затрачено 9,50 см³ 0,1000 М (1/2) стандартного раствора серной кислоты. Укажите, какая концентрация раствора щелочи и $\text{T}(\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{NaOH}$?
17. Какую массу щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) нужно взять, чтобы на ее титрование израсходовать 20,00 см³ 0,1 М ($K = 1,000$) раствора KOH ?
18. Определите тип и величину индикаторной ошибки при фиксировании КТТ титрования 0,1000 М раствором щелочи примерно 0,05 М уксусной кислоты в присутствии индикатора метилового красного.
19. Рассчитайте навеску х.ч. карбоната натрия, если на титрование израсходовано 25,00 см³ HCl с титром по гидроксиду натрия 0,008000 г/см³.
20. Из навески массой 0,2050 г поливинилового спирта определяют содержание ацетатных групп. На титрование 25,00 см³ 0,5 N раствора KOH , добавленного к раствору пробы, пошло 24,75 см³

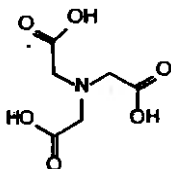
0,5 N раствора HCl ($K = 1,0931$). На титрование в контрольном опыте в тех же условиях затрачено 25,02 см³ того же раствора кислоты. Определить масс. доли, %, ацетатных групп.

21. На нейтрализацию 0,1000 г смеси, состоящей из карбонатов калия и натрия, израсходовали 22,00 см³ раствора HCl. Вычислить молярную концентрацию кислоты, если содержание Na₂CO₃ в образце 37,00 %.
22. Рассчитайте pH 0,0500 M водного раствора хлорида анилина (C₆H₅NH₃Cl).
23. Титруют 0,1000 M раствор муравьиной кислоты 0,1000 M раствором NaOH. Рассчитайте: а) величину скачка титрования при относительной погрешности измерения объема $\pm 0,1$ %; б) индикаторную погрешность с бромфеноловым красным (pT 9,0).
24. Какой вид будет иметь кривая в координатах $pH = f(V_{\text{титр}})$ при титровании раствора, содержащего аммиак ($K_b = 4,76 \cdot 10^{-5}$) и диметиламин ($K_b = 5,4 \cdot 10^{-4}$), 0,1 M раствором соляной кислоты?
25. Индикаторы кислотно-основного титрования характеризуются величиной pT. Расшифруйте этот показатель. Какая существует связь между pT и величиной pH в точке эквивалентности?

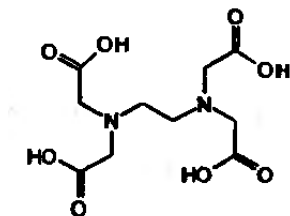
1.2. Комплексометрическое титрование

Общие сведения о комплексометрии

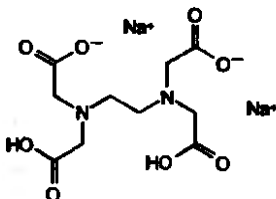
Комплексометрическое титрование основано на реакции образования комплексов ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Простейшим комплексоном, известным под названием *комплексон I*, служит трехосновная нитрилотриуксусная кислота (НТА), сокращенно обозначается H₃Y:



Наибольшее значение приобрела этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) — *комплексон II*, сокращенно обозначается H_4Y :

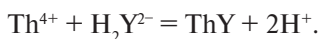
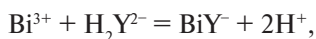
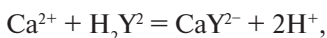


На практике обычно применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, которую называют *комплексон III* или *трилон Б*:



Эти соединения содержат наряду с карбоксильными группами и аминный азот, т. е. они являются кислотами, способными образовывать соли с различными катионами и комплексообразующими веществами, которые могут образовывать с ионами металлов комплексные соединения.

Реакция взаимодействия различных катионов с комплексоном (например с *трилоном Б*) можно представить уравнениями:



Видно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1. Следовательно, молярная масса эквивалента *трилона Б* и определяемого иона металла равны их молекулярным массам.

Степень протекания реакции и константы устойчивости образующихся комплексонатов зависят от pH, поэтому титрование ведут, как правило, в присутствии буфера.

Определение точки эквивалентности при комплексонометрическом титровании может быть проведено различными способами. Во-первых, используют кислотно-основные индикаторы, так как реакция комплексообразования сопровождается выделением H^+ в количестве, эквивалентном количеству определяемого катиона. Во-вторых, применяют индикаторы-комплексообразователи, представляющие собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения. Получаемые при этом комплексные соединения менее устойчивы, чем комплексы этих катионов с комплексоном. При прибавлении комплекса к раствору, содержащему определяемый катион и индикатор, в точке эквивалентности наблюдается изменение окраски раствора, так как окраска комплексного соединения индикатора отличается от окраски свободного индикатора. В-третьих, для фиксации точки эквивалентности применяют окислительно-восстановительные индикаторы и инструментальные методы.

Индикаторы. В качестве индикаторов при комплексонометрических титрованиях часто применяют красители: кислотный хром темно-синий, кислотный хромоген черный специальный (иначе называемый эриохром черный Т или хромоген специальный ЕТ ОО), ксиленоловый оранжевый, мурексид и др.

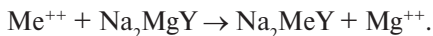
Методы комплексонометрических титрований

Метод прямого титрования. Титрование анализируемого раствора, содержащего определяемый катион, соответствующий индикатор и буферную смесь, ведут стандартным раствором комплекса до изменения окраски индикатора.

Метод обратного титрования. Этот метод применяют, когда реакция иона металла с комплексом проходит медленно (например, при определении алюминия); при отсутствии подходящего индикатора; при анализе малорастворимых в воде, но растворимых в комплексе соединений и т. п. К анализируемому раствору добавляют точно отмеренный избыток стандартного раствора комплекса, буферную смесь и индикатор. Избыток комплекса оттитровывают раствором хлорида или сульфата магния или цинка.

Метод титрования заместителя. Этот метод основан на том, что Mg^{2+} -ионы дают с комплексом менее устойчивое комплексное соединение, чем подавляющее большинство других катионов.

Поэтому если катионы определяемого металла ввести в раствор, содержащий магниевый комплекс комплексона III, то произойдет реакция обмена, например:



Если по окончании реакции оттитровать Mg^{++} стандартным раствором комплексона III в присутствии эриохрома черного Т, то можно рассчитать содержание Me^{++} в растворе.

Таблица 7

Константы устойчивости некоторых комплексов металлов с комплексом III при 20 °С и ионной силе раствора, равной 0,1 моль/дм³

Ион	K_{MY}	$\lg K_{MY}$	Ион	K_{MY}	$\lg K_{MY}$
Mg^{2+}	$4,9 \cdot 10^8$	8,69	Al^{3+}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$3,9 \cdot 10^{10}$	10,59	Pb^{2+}	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \cdot 10^{13}$	13,79	Fe^{3+}	$1,3 \cdot 10^{25}$	25,10
Zn^{2+}	$1,8 \cdot 10^{16}$	16,26	Zr^{4+}	$3,2 \cdot 10^{29}$	29,50

Метод алкалометрического титрования. В процессе взаимодействия комплексона с теми или иными катионами металлов выделяется определенное количество эквивалентов ионов водорода. Образующиеся ионы водорода титруют стандартным раствором щелочи в присутствии кислотно-основных индикаторов.

Кривые титрования

Реакция комплексонометрического титрования моделируется логарифмической кривой, которую строят в координатах $pM - V_{\text{комп}}$. Для более точных расчетов используют функцию α – коэффициент, учитывающий конкурентные реакции протонирования (табл. 7, 8, 9):

$$\alpha = [Y^{4-}] / c = [Y^{4-}] / ([Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]).$$

Концентрацию соответствующей формы комплексного соединения можно рассчитать, используя выражение для константы устойчивости комплекса:

$$K_{MY} = MY(n-4)^+ / ([Mn^{+}] \cdot [Y^{4-}]),$$

с учетом коэффициента α : $K_{MY}' = \alpha \cdot K_{MY} = MY(n-4)^+ / ([Mn^{+}] \cdot c)$,
где c — общая концентрация комплексона III.

Таблица 8

Значения функции α для комплексона III в зависимости от pH

pH	α	pH	α	pH	α
2	$3,7 \cdot 10^{-14}$	6	$2,2 \cdot 10^{-5}$	10	$3,5 \cdot 10^{-1}$
3	$2,5 \cdot 10^{-11}$	7	$4,8 \cdot 10^{-4}$	11	$8,5 \cdot 10^{-1}$
4	$3,6 \cdot 10^{-9}$	8	$5,4 \cdot 10^{-3}$	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$
5	$3,5 \cdot 10^{-7}$	9	$5,2 \cdot 10^{-2}$		

Таблица 9

Формулы для расчета кривой комплексометрического титрования при заданном значении pH

Участок кривой титрования	Без учета α , (pH >> 10)	С учетом α (pH < 10)
До точки эквивалентности	$pM = -\lg c_M$	$pM = -\lg c_M$
В точке эквивалентности	$pM = \frac{1}{2}(\lg K_{MY} - \lg c_M)$	$pM = \frac{1}{2}(\lg K_{MY}' - \lg c_{MY})$
После точки эквивалентности	$pM = \lg K_{MY} + \lg c_M + \lg (c_Y - c_M)$	$pM = \lg K_{MY}' - \lg c_{MY} + \lg c_Y$

Примечание: c_M и c_Y — общие концентрации металла и комплексона в титруемом растворе; K_{MY} — константа устойчивости комплекса; K_{MY}' — условная константа устойчивости комплекса.

Индикаторные погрешности

Конечную точку комплексометрического титрования устанавливают по изменению окраски индикатора. Рассмотрим подробнее титрование с металлохромными индикаторами. Эти индикаторы образуют комплексы с ионами металлов, константы устойчивости которых в общем виде могут быть выражены формулой

$$K_{MInd} = [MInd] / ([M] \cdot [Ind]).$$

Изменение окраски происходит приблизительно при $[MInd] = [Ind]$, точка перехода pM_T определяется как

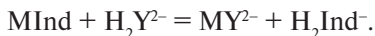
$$pM_T = -\lg [M]_T = \lg K_{MInd}.$$

Так же, как и для комплексов металла с *комплексом* III, можно ввести условную константу устойчивости комплекса индикатора с ионом металла:

$$K'_{\text{MInd}} = [\text{MInd}] / ([\text{M}'] \cdot [\text{Ind}']) = K_{\text{MInd}} / \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{Ind}},$$

где $[\text{M}']$ и $[\text{Ind}']$ – суммарные концентрации металла и аниона индикатора во всех формулах; α – функция закомплексованности. Тогда $pM'_T = \lg K'_{\text{MInd}}$.

В процессе титрования происходит разрушение комплекса металла с индикатором и образование более прочного комплекса металла с комплексом:



В конечной точке титрования происходит изменение окраски раствора. Как и в других титриметрических методах, для получения правильных результатов в комплексометрии необходимо, чтобы pM_T индикатора входил в скачок на кривой титрования. Однако полное совпадение точки перехода окраски индикатора с точкой эквивалентности обычно не достигается, поэтому возникает индикаторная погрешность ΔpM :

$$\Delta pM = pM_T - pM_{\text{эКВ}}.$$

Более точно можно рассчитать ΔpM по формуле

$$\Delta pM = 1/6 \lg c_M K^2_{\text{MInd}} / K_{\text{MY}}$$

Для оценки величины общей индикаторной погрешности можно воспользоваться номограммой (рис. 3).

Для того чтобы погрешности были минимальными, индикатор должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) значение условной константы устойчивости комплекса металла с индикатором должно быть больше 10^4 ;
- 2) константы устойчивости K_{MY} и K_{MInd} должны различаться на несколько порядков: $K_{\text{MY}} / K_{\text{MInd}} \geq 10^2 [c_M] [c_Y]$;
- 3) добавление индикатора не более 1 % от концентрации определяемого иона должно обеспечивать интенсивное окрашивание раствора;
- 4) разбавление раствора при титровании целесообразно только при $pM_T > pM_{\text{эКВ}}$.

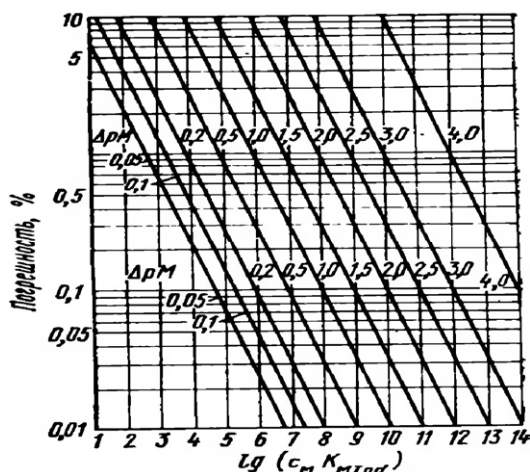


Рис. 3. Зависимость погрешности комплексометрического титрования от константы устойчивости K_{MInd} для концентраций металла c_M и значений ΔpM

Приготовление рабочего раствора ЭДТА

Раствор ЭДТА ($C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$) готовят по точной навеске, $M = 372,3$; $f_{экр}$ (ЭДТА) = 1. Наиболее часто используют 0,05 N растворы. Для приготовления 1 дм³ 0,05 N раствора требуется 18,6 г препарата, который растворяют в дважды дистиллированной воде и доводят объем в мерной колбе до 1 дм³ дистиллированной водой.

Стандартизация раствора ЭДТА. Титр раствора ЭДТА можно проверить по стандартному 0,05 N раствору сульфата магния, приготовленного из фиксаля.

Для установки титра может быть использован карбонат кальция (х.ч.) или металлический цинк (х.ч.). Рассчитанную навеску цинка растворяют в соляной или серной кислоте, нейтрализуют раствором аммиака или гидроксида натрия и разбавляют аммиачным буферным раствором.

Содержимое колбы, содержащей карбонат кальция или цинк, после добавления буферного раствора титруют стандартным раствором ЭДТА. Конечную точку титрования определяют по изменению цвета индикатора эриохрома черного Т из красного в синий. Стандартизацию ЭДТА можно проводить также по нитрату или

хлориду кальция. Для этого готовят в мерной колбе вместимостью 250 см³ 0,05 N раствор соли кальция, после чего точно устанавливают ее содержание гравиметрическим методом. Далее отбирают в титровальную колбу 25 см³ приготовленного раствора, 50 см³ воды, 25 см³; буферной смеси, на кончике шпателя добавляют сухой индикатор хромоген черный Т (его смешивают предварительно с хлоридом натрия в отношении 1:200) и титруют 0,05 N раствором ЭДТА до перехода красной окраски в синюю. По результатам титрования рассчитывают c_k , Т и поправочный коэффициент на концентрацию ЭДТА.

Лабораторная работа 6 **Комплексонометрический метод определения** **гексаметилентетрамина**

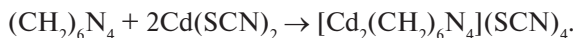
Необходимое оборудование и реактивы

Оборудование: технические весы, аналитические весы, электроплитка.

Посуда: коническая колба, воронка, мерная колба, конические колбы емк. 500 см³ и 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³, воронка.

Реагенты: роданид кадмия $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, стандартный раствор 0,05 М ЭДТА, аммиачный буфер, индикатор комплексонометрического титрования — эриохром черный, исследуемый образец уротропина.

В основе метода лежит реакция взаимодействия уротропина с роданидом кадмия с образованием роданидного комплекса, мало-растворимого в воде:



Содержание уротропина определяют по количеству роданида кадмия, затраченного на образование комплекса. Грамм-эквивалент $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ равен 70,099 г.

Методика анализа

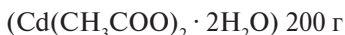
Навеску образца переносят в мерную колбу емк. 25,00 см³, смывая ее 10 см³ воды. Пипеткой вносят в колбу 10,00 см³ 0,5 М рас-

твор роданида кадмия и объем доводят водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают. Через 2 ч фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу, отбросив первые порции фильтрата (5 см³). Для анализа берут 10,00 см³ фильтрата, переносят в коническую колбу, приливают 5 см³ аммиачного буферного раствора, разбавляют водой до 100 см³ и титруют 0,05 М раствором трилона Б в присутствии индикаторного порошка эриохрома черного. В тех же условиях проводят контрольное титрование. Для этого 10,00 см³ исходного раствора роданида кадмия переносят в мерную колбу емк. 25,00 см³ и доводят объем водой до метки. На титрование берут аликвоту 10,00 см³ приготовленного раствора. Процентное содержание гексаметилентетрамина рассчитывают по формуле

$$X(\text{масс. \%}) = \frac{(v_1 - v_2) \cdot K \cdot 25 \cdot 0,003504 \cdot 100}{a \cdot 10},$$

где v_1 , v_2 — объем 0,05 М раствор трилона Б, израсходованного на титрование контрольной пробы и на основное титрование см³ соответственно; K — коэффициент поправки для 0,05 М раствора трилона Б; 0,0035047 — количество гексаметилентетрамина, которое соответствует 1 см³ точно 0,05 М раствора трилона Б, г; a — навеска образца, г.

Примечание. Для приготовления 1 л раствора роданида кадмия берут 133,24 г кристаллогидрата ацетата кадмия



роданида аммония и растворяют в литре дистиллированной воды.

Лабораторная работа 7

Определение ионов кальция и магния при совместном присутствии в объекте

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы, электроплитка.

Посуда: мерная колба, конические колбы емк. 500 см³ и 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³.

Реагенты: ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор, аммиачный буферный раствор с рН 10 (67 г NH₄Cl и 570 см³ 25%-го NH₃ в 1 дм³

раствора), NaOH или KOH, 2 М растворы. Металлоиндикаторы: эриохромовый черный Т; мурексид; флуорексон; кальцион (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния различаются на 2 порядка ($\lg K_{\text{уст}}$ равны 10,7 и 8,7 для кальция и магния соответственно при 20 °С и $\mu = 0,1$). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексонов. При $\text{pH}_{\text{опт}} \sim 10$ в качестве металлоиндикаторов используют эриохромовый черный Т. При этих условиях определяют сумму кальция и магния. В другой аликвотной части создают $\text{pH} > 12$, вводя NaOH; при этом магний осаждается в виде гидроксида, его не отфильтровывают, и в растворе определяют комплексонометрически кальций в присутствии мурексида, флуорексона или кальциона, являющихся металлоиндикаторами на кальций. Магний определяют по разности.

Метод пригоден для определения жесткости воды. Следы тяжелых металлов титруются совместно с кальцием и магнием: поэтому их маскируют перед титрованием цианидом калия или осаждают сульфидом натрия либо диэтилдитиокарбаминатом натрия. Практически все ионы, присутствующие в воде, можно замаскировать цианидом калия и триэтаноламином; не маскируются щелочные металлы, кальций и магний. 1,0 см³ 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 0,408 мг Са; 0,561 мг СаО; 0,243 мг Mg; 0,403 мг MgO.

Методика анализа

1. Определение суммы кальция и магния

Отбирают пипеткой 10,00 см³ анализируемого раствора из мерной колбы вместимостью 100 см³ в коническую колбу для титрования вместимостью 100 см³, прибавляют 2–3 см³ буферного раствора с pH 10, 15 см³ воды, перемешивают и прибавляют на кончике шпателя 20–30 мг смеси эриохромового черного Т и хлорида натрия. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую.

2. Определение кальция

Переносят пипеткой 10,00 см³ анализируемого раствора в коническую колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 2–3 см³ раствора NaOH или KOH, разбавляют смесь водой примерно до 25 см³, вводят 20–30 мг индикаторной смеси мурексида, флуорексона или кальциона с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от одной капли раствора ЭДТА.

Изменение окраски в конечной точке титрования зависит от выбранного металлоиндикатора. При использовании мурексида окраска изменяется из розовой в фиолетовую; при использовании флуорексона — из желтой с зеленой флуоресценцией в бесцветную или розовую с резким уменьшением интенсивности флуоресценции; при использовании кальциона — из бледно-желтой в оранжевую. В последнем случае щелочную среду создают только 2 М раствором KOH.

3. Определение магния

Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, пошедших на титрование при pH 10 и при pH 12.

По полученным результатам проводят необходимые расчеты.

Лабораторная работа 8

Определение содержания меди в кристаллогидрате сульфата меди

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы.

Посуда: мерная колба, конические колбы емк. 500 см³ и 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³.

Реагенты: ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор, индикатор мурексид (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100), ацетатный буферный раствор с pH 6.

Ионы меди образуют с ЭДТА комплексы голубого цвета с константой устойчивости $6,3 \cdot 10^{18}$ (ионная сила 0,1; 20 °С).

Условия прямого титрования меди определяются выбранным металлоиндикатором. В присутствии мурексида, образующего ком-

плекс с медью зеленовато-желтого цвета, титрование можно проводить на холоде при рН 6 (условная константа устойчивости комплексоната меди при рН 6 равна $1,4 \cdot 10^{14}$). Титрование в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) проводят в горячем растворе (70 °С) при рН 5. Окраска раствора в конечной точке титрования изменяется из фиолетовой (цвет комплекса меди с ПАН) в зеленую (наложение желтой окраски ПАН и голубой – комплексоната меди).

Методика анализа

Анализируемый раствор (содержание меди 100–200 мг меди) переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 см³ и доводят объем водой до метки.

После перемешивания отбирают пипеткой 10,00 см³ раствора и переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³, затем добавляют 20 см³ дистиллированной воды, 5 см³ буферного раствора, на кончике шпателя 20–30 мг индикаторной смеси. Полученный раствор титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения окраски раствора в чисто-фиолетовую. Измеряют объем ЭДТА и вводят 1–2 см³ ацетатного буферного раствора (или 1 каплю 2 М раствора NH₃). Если цвет раствора остается фиолетовым, титрование прекращают; если от добавления буферного раствора окраска изменилась в желтую или желто-зеленую, продолжают титрование раствором ЭДТА до устойчивой фиолетовой окраски.

По полученным результатам проводят необходимые расчеты.

Примечание. При титровании с индикатором ПАН к аликвотной части в конической колбе прибавляют 10 см³ воды, 5 см³ ацетатного буферного раствора с рН 5, нагревают до появления паров воды, вводят 2–3 капли 0,1%-го раствора ПАН и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из фиолетовой в зеленую. Реагент ПАН не растворим в воде, поэтому его готовят в ацетоне или этаноле, а в титруемую смесь добавляют только после нагревания.

Лабораторная работа 9

Определение содержания алюминия в объекте

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы, электроплитка.

Посуда: мерная колба, конические колбы 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³.

Реагенты: ЭДТА, 0,0200 М стандартный раствор, сульфат меди, CuSO₄, 0,0200 М стандартный раствор, индикатор мурексид (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100), ПАН — 0,1%-й раствор в этаноле или ацетоне, ацетатный буферный раствор с pH 6, анализируемый раствор.

Ионы алюминия образуют с ЭДТА устойчивый комплекс с соотношением компонентов 1:1 и константой устойчивости $1,14 \cdot 10^{16}$ (ионная сила 0,1; 20 °C). ЭДТА применяют для титрования алюминия при pH $\geq 4,2$. Прямое титрование необходимо выполнять в горячих растворах, поскольку аквакомплексы алюминия кинетически инертны и гидратная оболочка замещается на ЭДТА только при нагревании. Удобнее использовать обратное титрование, для чего в аликвоту добавляют 1,5-кратный избыток ЭДТА, не прореагировавший комплексон оттитровывают раствором сульфата меди в присутствии индикатора ПАН или мурексида. Метод мало селективен.

Методика анализа

Анализируемый раствор, содержащий 10–20 мг алюминия, разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 50,0 см³. Аликвотную часть 10,00 см³ пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250–300 см³, куда вводят из бюретки 10,00 см³ раствора ЭДТА и разбавляют водой до объема 50 см³. Прибавляют 5 см³ раствора ацетата аммония (титруемый раствор должен иметь pH 5–6), нагревают до паров в течение 5 мин, охлаждают, на кончике шпателя вносят 20–30 мг индикаторной смеси на основе мурексида и титруют раствором сульфата меди до изменения окраски раствора из фиолетовой в зеленовато-желтую, устойчивую не менее 30 с.

При титровании с металлоиндикатором ПАН раствор алюминия с избытком ЭДТА при оптимальном pH нагревают почти до кипения, выдерживают при этой температуре 5 мин, вводят 2–3 капли раствора ПАН и титруют раствором сульфата меди до изменения окраски раствора из зеленовато-желтой в фиолетовую.

По полученным результатам проводят необходимые расчеты.

Лабораторная работа 10 **Определение содержания ионов железа (III)**

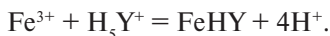
Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы.

Посуда: мерная колба, конические колбы 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³.

Реагенты: 0,0500 М стандартный раствор ЭДТА, индикатор — сульфосалициловая кислота, 25%-й водный раствор, хлороводородная кислота HCl, 1 М, 2 М растворы и концентрированная с пл. 1,17 г/см³, азотная кислота, HNO₃, концентрированная, аммиак, NH₃, 10%-й раствор.

В сильноокислой среде (pH < 0,9) комплексы железа (III) с ЭДТА образуются в соответствии с уравнением



При pH > 1,3 преобладает комплекс FeY[−] с константой устойчивости $1,26 \cdot 10^{25}$ (ионная сила 0,1; 20 °C).

Комплексонат железа (II) значительно менее устойчив (константа устойчивости $2,0 \cdot 10^{14}$ в тех же условиях) и крайне неустойчив по отношению к окислителям. Уже кислородом воздуха он окисляется до комплексоната железа (III). Поэтому комплексонометрически определяют только железо (III).

В качестве металлоиндикаторов используют тайрон, салициловую или сульфосалициловую кислоты, а также гидроксамовые кислоты. Эти индикаторы в растворах бесцветны, но образуют с железом (III) интенсивно окрашенные комплексы: красного цвета с тайроном, фиолетового цвета с салициловой или сульфосалициловыми кислотами, сине-фиолетового с гидроксамовой кислотой.

Методика анализа

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 см³ и содержащий железо 100–200 мг в пересчете на Fe₂O₃ разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Аликвотную часть 10,00 см³ пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100 см³, вводят 5 см³ конц. HCl и 2 см³ конц. HNO₃ для окисления железа (II), накрывают колбу часовым стеклом, помещают на песочную баню и нагревают до кипения. Раствор нагревают 3–5 мин, не допуская бурного кипения, до оранжево-желтой окраски раствора. Колбу снимают с бани, ополаскивают над колбой часовое стекло водой и охлаждают под струей холодной воды. Осторожно нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге «конго» до ее побурения. Раствор можно нейтрализовать аммиаком без индикатора, вводя аммиак по каплям до изменения окраски из лимонно-желтой в желтую (появляется слабая исчезающая муть).

После этого вводят 1–2 капли 2 М HCl, 1 см³ 1 М HCl, разбавляют дистиллированной водой до 50 см³ и нагревают почти до кипения. В горячий раствор добавляют 4–5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из фиолетовой в чисто-желтую или лимонно-желтую. Вблизи конечной точки титрования раствор ЭДТА прибавляют медленно и следят, чтобы раствор во время титрования был горячим.

По полученным результатам проводят необходимые расчеты.

Лабораторная работа 11 **Определение содержания железа и алюминия** **при совместном присутствии в объекте**

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические и аналитические весы, песочная баня.

Посуда: мерная колба, конические колбы 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³.

Реагенты: 0,0500 М стандартный раствор ЭДТА, хлорид цинка, ZnCl₂, 0,05 М стандартный раствор, хлороводородная кислота HCl (разбавленная 1:4, 1 М раствор и концентрированная с $\rho = 1,17$ г/см³),

азотная кислота, HNO_3 , концентрированная с $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$, аммиак, NH_3 , разбавленный 1:1, ацетатный буферный раствор с $\text{pH } 5\text{--}6$, индикаторы: сульфосалициловая кислота, 25%-й водный раствор; ксиленоловый оранжевый, 0,5%-й водный раствор.

Дифференцированное определение содержания алюминия и железа основано на титровании железа (III) в кислой среде, введении избытка стандартного раствора ЭДТА, создании $\text{pH} > 4,2$, оптимального для комплексообразования алюминия с ЭДТА, и оттитровывании избытка ЭДТА стандартным раствором хлорида цинка в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора; $1,0 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ М}$ раствора ЭДТА эквивалентен содержанию $3,99 \text{ мг Fe}_2\text{O}_3$ или $2,55 \text{ мг Al}_2\text{O}_3$.

Методика анализа

Анализируемый раствор, содержащий $100\text{--}50 \text{ мг Fe}_2\text{O}_3$ и $17\text{--}35 \text{ мг Al}_2\text{O}_3$, разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью $50,0 \text{ см}^3$.

1. Определение железа. Аликвотную часть полученного раствора пипеткой вместимостью $10,00 \text{ см}^3$ переносят в коническую колбу для титрования (емк. 250 см^3). Для окисления железа (II) прибавляют 5 см^3 конц. HCl , 2 см^3 конц. HNO_3 , накрывают часовым стеклом, помещают на песочную баню и нагревают до кипения. Раствор кипятят $3\text{--}5$ мин, не допуская бурного кипения. После этого колбу снимают с бани, ополаскивают над колбой часовое стекло водой и охлаждают. Раствор нейтрализуют раствором NH_3 до появления легкой оранжевой мути, которую растворяют в нескольких каплях 2 М HCl . В раствор вводят 1 см^3 1 М HCl , разбавляют водой до 50 см^3 , нагревают почти до кипения, вводят $5\text{--}10$ капель раствора сульфосалициловой кислоты, и горячий раствор ($50\text{--}60^\circ\text{C}$) титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из вишневой или фиолетовой в желтую или зеленовато-желтую от одной капли титранта.

2. Определение алюминия. К раствору, в котором оттитровано железо, прибавляют из бюретки $10,00 \text{ см}^3$ раствора ЭДТА и нагревают до кипения. Кипятят $2\text{--}3$ мин, охлаждают до $40\text{--}50^\circ\text{C}$, вносят кусочек бумаги «конго» и осторожно по каплям добавляют раствор аммиака до изменения цвета индикаторной бумаги в бурый цвет.

В нагретый раствор прибавляют 20 см³ ацетатного буферного раствора, снова нагревают почти до кипения (следят, чтобы не появлялась муть гидроксида алюминия) и выдерживают горячим 5 мин. Раствор охлаждают, вводят 2–3 капли ксиленолового оранжевого, выдерживают 1 мин и оттитровывают избыток ЭДТА раствором хлорида цинка до изменения окраски раствора из желтой в оранжево-бурую от одной капли раствора хлорида цинка. Содержание Al₂O₃ (г) рассчитывают по формуле

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = (V_1c_1 - V_2c_2)V_4 \cdot 50,98 / (V_3 - 1000),$$

где V_1 — объем ЭДТА, добавленный к анализируемому раствору (10,00 см³); V_2 — объем раствора ZnCl₂, пошедшего на титрование избытка ЭДТА; V_3 — объем аликвотной части, взятой на анализ (10,0 см³); V_4 — объем мерной колбы (50,0 см³); c_1 — молярная концентрация ЭДТА; c_2 — молярная концентрация цинка (II).

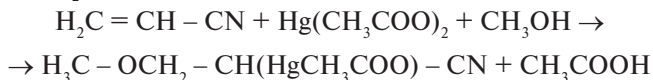
Примечание. Избыток ЭДТА можно оттитровать стандартным раствором сульфата меди в присутствии ПАН или мурексид в качестве индикаторов. Методика приведена в лабораторной работе 9.

Контрольные вопросы

1. Предложите вариант комплексонометрического определения анионов: SO₄²⁻, PO₄³⁻.
2. Как проводят раздельное комплексонометрическое определение ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ в смеси?
3. Рассчитайте навеску металлического цинка для установления точной концентрации ЭДТА методом отдельных навесок, чтобы на ее титрование после растворения израсходовалось 10,00 см³ 0,05 М раствора ЭДТА.
4. Объясните, почему при комплексонометрическом определении содержания Fe³⁺ в образце необходимо поддерживать pH ~ 1–2, а при определении содержания Ca²⁺ — pH ~ 10–12?
5. Назовите факторы, влияющие на величину индикаторной погрешности результатов комплексонометрического титрования.
6. Поясните, какими свойствами должны обладать индикаторы и каков механизм изменения их окраски в процессе титрования комплексоном?

7. Что характеризует константа устойчивости комплекса? Поясните, в чем состоит различие между константой K_{MY} и условной — K'_{MY} ?
8. Охарактеризуйте особенности комплексонометрического определения методом обратного титрования: а) Al^{3+} , б) SO_4^{2-} .
9. Охарактеризуйте особенности комплексонометрического определения методом замещения: а) Al^{3+} , б) SO_4^{2-} .
10. Как провести последовательное комплексонометрическое определение компонентов смеси: а) Fe^{3+} и Al^{3+} , б) Ni^{2+} и Mg^{2+} , в) Bi^{3+} и Pb^{2+} , г) Co^{2+} и Ba^{2+} , д) Zn^{2+} и Mg^{2+} ?
11. Определить координаты ТЭ на кривой ($\text{pM} = f(\tau)$) комплексонометрического титрования определяемого вещества — CaCl_2 стандартным раствором титранта: уравнение реакции: $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{ЭДТА} = [\text{CaЭДТА}]^{2-} + 2\text{H}^+$; $\text{pH} = 12$, $C_s = 0,0500 \text{ M}$, $c_A \sim 0,05 \text{ M}$; $K_{\text{уст}} [\text{CaЭДТА}]^{2-} = 3,9 \cdot 10^{10}$, значение $\alpha \approx 1$.
12. Определить pM для $\tau = 150 \%$ оттитрованности на кривой ($\text{pM} = f(\tau)$) комплексонометрического титрования определяемого вещества — CaCl_2 стандартным раствором титранта: уравнение реакции: $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{ЭДТА} = [\text{CaЭДТА}]^{2-} + 2\text{H}^+$; $\text{pH} = 12$, $C_s = 0,0500 \text{ M}$, $c_A \sim 0,05 \text{ M}$; $K_{\text{уст}} [\text{CaЭДТА}]^{2-} = 3,9 \cdot 10^{10}$, значение $\alpha = 1$.
13. Определить координаты ТЭ на кривой ($\text{pM} = f(\tau)$) комплексонометрического титрования определяемого вещества — FeCl_3 стандартным раствором титранта: уравнение реакции: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{ЭДТА} = [\text{FeЭДТА}]^- + 2\text{H}^+$; $\text{pH} = 2$, $C_s = 0,0500 \text{ M}$, $c_A \sim 0,05 \text{ M}$; $K_{\text{уст}} [\text{FeЭДТА}]^- = 1,3 \cdot 10^{25}$, значение $\alpha \approx 3,7 \cdot 10^{-14}$.
14. Определить концентрацию (г/см^3) раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, если на титрование $20,00 \text{ см}^3$ его израсходовано $17,26 \text{ см}^3$ $0,06905 \text{ M}$ ЭДТА. ($\mu(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 395,0 \text{ г/моль}$).
15. Какой способ титрования осуществляется (a — прямое; b — обратное; c — по замещению); запишите формулу для расчета результатов титрования стандартным раствором: анализируемое вещество — $\text{Al}^{3+}(c_A)$; уравнение реакции — $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{ЭДТА}(c_s) = \text{AlЭДТА}^{3+} + 2\text{H}^+$; титрование — избыток ЭДТА титруют стандартным раствором $\text{CuSO}_4(c_C)$.
16. Определить молярную концентрацию и титр раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если после прибавления к $20,00 \text{ см}^3$ его $0,09940 \text{ M}$ ЭДТА на обратное титрование последнего израсходовано $15,24 \text{ см}^3$ $0,1036 \text{ M}$ ZnCl_2 .

17. Определению содержания кальция (Ca^{2+}) в образце титрованием комплексном III (ЭДТА) мешает присутствие магния (Mg^{2+}). Поясните, можно ли «замаскировать» магний, если в аликвоту добавить KF , и почему? ($\text{pK}_s(\text{MgF}_2) = 8,18$; $\lg K(\text{Mg} \cdot \text{ЭДТА}) = 8,68$; $\text{pK}_s(\text{CaF}_2) = 10,40$; $\lg K(\text{Ca} \cdot \text{ЭДТА}) = 10,69$).
18. Укажите, какой из маскирующих агентов следует взять при титровании ЭДТА магния в присутствии кальция: 1) KOH ; 2) Na_2HPO_4 ; 3) Na_3PO_4 ? ($\text{pK}_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10,74$; $\lg K(\text{Mg} \cdot \text{ЭДТА}) = 8,68$; $\text{pK}_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,26$; $\text{pK}_s(\text{CaHPO}_4) = 6,57$; $\text{pK}_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 26,0$).
19. Какую массу цинковой руды, содержащей около 7 % Zn , следует взять для анализа, чтобы после растворения и отделения мешающих примесей цинк был оттитрован $10,00 \text{ см}^3 0,1 \text{ М ЭДТА}$?
20. Какая масса сульфата содержится в пробе, если после прибавления $20,00 \text{ см}^3 0,06315 \text{ М}$ хлорида бария избыток его был оттитрован $15,64 \text{ см}^3 0,04640 \text{ М ЭДТА}$?
21. Навеску фармацевтического препарата массой $2,5000 \text{ г}$, содержащего антипирин $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, растворили и довели объем до $100,0 \text{ см}^3$. В пробе объемом $20,00 \text{ см}^3$ осадили $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2$ добавлением $50,00 \text{ см}^3 0,01000 \text{ М}$ $\text{Cd}(\text{SCN})_2$. Избыток кадмия оттитровали $18,15 \text{ см}^3 0,01000 \text{ М}$ ЭДТА в аммонийном буфере с эриохромом черным Т. Вычислить массовую долю (%) антипирина в препарате.
22. Навеску пробы массой m_1 , состоящей из акрилонитрила и его полимера, растворили в метаноле, содержащем $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{N}_5)_2$ в качестве катализатора. К раствору добавили $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ массой m_2 (г). По окончании реакции



к раствору добавили аммонийный буфер и комплексонат цинка $\text{Na}_2\text{ZnЭДТА}$. Образующиеся в результате реакции между избытком ионов ртути (II) и комплексонатом цинка ионы цинка оттитровывали V (см^3) раствора ЭДТА с концентрацией c . По данным таблицы рассчитать массовую долю (%) мономерного акрилонитрила $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CN}$.

Вариант	m_1 , г	m_2 , г	$V(\text{ЭДТА})$, см ³	$c(\text{ЭДТА})$, моль/дм ³
1	0,5036	0,1593	5,25	0,05017
2	0,8219	0,2361	8,19	0,04895
3	0,9816	0,2519	16,21	0,02512
4	0,4812	0,4014	18,15	0,02016
5	1,244	0,8195	19,48	0,05121

1.3. Окислительно-восстановительные методы титрования

Общая характеристика методов

К методам окисления-восстановления относятся титриметрические методы анализа, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции. Методами оксидиметрии чаще всего определяют содержание окислителей и редоксометрией — восстановителей.

При количественном определении окислителей рабочим раствором является раствор восстановителя, а для определения восстановителей рабочим раствором является раствор окислителя.

В зависимости от применяемого рабочего раствора оксидиметрия делится на ряд методов.

Перманганатометрия — использует окислительные свойства перманганата калия; рабочим раствором является перманганат калия (KMnO_4).

Иодометрия — использует окислительно-восстановительные свойства пары $\text{J}_2/2\text{J}^-$; рабочими растворами являются растворы иода (J_2) и тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Хроматометрия — использует окислительные свойства дихромата калия; рабочим раствором является дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Есть и другие методы оксидиметрии. Окислитель или восстановитель может быть определен данным методом лишь в том случае, если: а) ЭДС реакции значительно больше нуля; б) скорость окислительно-восстановительной реакции достаточно велика и в) можно определить точку эквивалентности.

ЭДС реакции определяется из значений нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, и обязательно учитываются условия проведения реакции (концентрация окислителя и восстановителя, ионов водорода и гидроксида).

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст.}}$$

Окислительно-восстановительный потенциал и пары окислителя ($E_{\text{окисл}}$) и пары восстановителя ($E_{\text{восст.}}$) рассчитывается по уравнению Нернста

$$E_{\text{ок.ф./восст.ф.}} = E_{\text{ок.ф./восст.ф.}}^{\circ} + (RT / nF) \ln [\text{ок.ф.}] / [\text{восст.ф.}],$$

где $E_{\text{ок.ф./восст.ф.}}$ — потенциал окислительно-восстановительной пары в конкретных условиях; $E_{\text{ок.ф./восст.ф.}}^{\circ}$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной пары; R — универсальная газовая постоянная (8,31 кДж/моль · град); F — число Фарадея (96500 Кл); T — температура по шкале Кельвина ($273 + t$ °C); N — число электронов, участвующих в процессе; [ок.ф.] — молярная концентрация окисленной формы; [восст.ф.] — молярная концентрация восстановленной формы.

Если в окислительно-восстановительной реакции принимают участие ионы H^+ или OH^- , то их концентрация влияет на значение окислительно-восстановительного потенциала, и это необходимо учитывать.

Молярная масса эквивалента окислителя и восстановителя зависит от числа принимаемых или отдаваемых электронов и численно равна отношению молярной массы вещества к числу принятых или отданных электронов n , т. е.

$$\mathfrak{M}_{\text{в-ва}} = M_{\text{в-ва}} / n.$$

Окислительно-восстановительное титрование

Перманганатометрия

1. Приготовление раствора перманганата калия

В методе перманганатометрии применяют обычно 0,01–0,05 N раствор перманганата калия. Сухая соль перманганата всегда содержит примеси диоксида марганца. Кроме того, в растворе KMnO_4 разлагается под влиянием восстановителей, попадающих

в дистиллированную воду с пылью. Вследствие этого концентрация раствора перманганата калия в первое время после приготовления уменьшается. Поэтому приготовить титрованный раствор KMnO_4 по точной навеске нельзя. Титр раствора следует устанавливать не ранее чем через 8–10 суток после его приготовления. За это время перманганат окисляет все находящиеся в растворе восстановители, а образовавшийся в растворе диоксид марганца выпадает в осадок. Хранить раствор KMnO_4 нужно в темной склянке в темном месте. Необходимая навеска KMnO_4 для приготовления рабочего раствора рассчитывается по уравнению

$$m = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{(\text{p-pa})}}{1000}, \text{ г.}$$

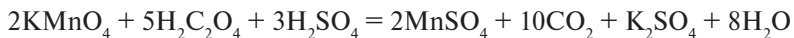
Навеску перманганата калия, с небольшим избытком относительно рассчитанной, взвешивают на технических весах. Отмеряют цилиндром нужный объем воды. Так как кристаллы KMnO_4 растворяются медленно, часть отмеренной воды нагревают до кипения и малыми порциями воды обрабатывают навеску перманганата, сливая раствор с кристаллов в колбу до полного их растворения.

После полного растворения кристаллов и охлаждения в раствор добавляют оставшуюся воду, тщательно перемешивают и оставляют стоять 8–10 суток в темном месте. После чего раствор фильтруют через стеклянный фильтр, фильтрат используют по назначению. Можно приготовить рабочий раствор перманганата нужной концентрации из более концентрированного раствора путем его разбавления. Расчет требуемого объема ($V_{\text{к}}$) концентрированного раствора проводится по уравнению $V_{\text{к}} = V \cdot N/N_{\text{к}}$, где V и N — соответственно объем и нормальность рабочего раствора, который требуется приготовить; к рассчитанному объему концентрированного раствора перманганата калия ($V_{\text{к}}$) добавляют дистиллированную воду до нужного объема (V).

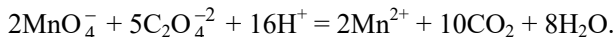
2. Приготовление титрованного раствора щавелевой кислоты

Для установления точной нормальности KMnO_4 наиболее удобными исходными веществами являются $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Оксалат натрия хорошо очищается, не содержит кристаллизационной воды и устойчив при хранении. Щавелевая кислота также негигроскопична, но она содержит кристаллизационную воду и, в отличие от оксалата натрия, способна выветриваться.

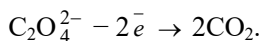
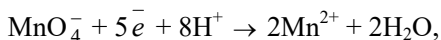
Реакция между перманганатом калия и щавелевой кислотой в кислой среде протекает по уравнению



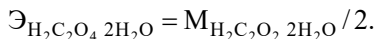
или в ионной форме:



Ионно-электронное уравнение этой реакции передается схемой



Моль-эквивалент щавелевой кислоты равен



Стандартный раствор щавелевой кислоты готовят либо путем взятия навески на аналитических весах и растворения в мерной колбе, либо из фиксанала $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Установление нормальной концентрации перманганата калия

Для титрования раствором перманганата калия применяют бюретку со стеклянным краном, так как раствор окисляет резину. Бюретку два раза споласкивают рабочим раствором, заполняют им стеклянный кран. Для облегчения заполнения крана бюретки жидкостью его погружают в колбу или стакан с рабочим раствором, открывают кран и втягивают жидкость грушей через верхний конец бюретки. Заполнив бюретку, устанавливают уровень жидкости на нуле. Отсчет делений по бюретке делают по верхнему мениску из-за окраски перманганата калия.

Пипетку ополаскивают два раза титрованным раствором щавелевой кислоты, затем отмеренным пипеткой 10 см^3 раствора помещают в чистую коническую колбу, прибавляя мензуркой $5\text{--}10\text{ см}^3$ 2 N раствора серной кислоты, нагревают до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ (но не до кипения). Горячий раствор щавелевой кислоты титруют раствором KMnO_4 , прибавляя его по каплям. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезла окраска от предыдущей капли. Первые капли перманганата обесцвечиваются медленно. Но как только образуется в растворе небольшое количество ионов Mn^{2+} , являющиеся катализатором в данной реакции, дальнейшее обесцвечивание раствора происходит практически мгновенно.

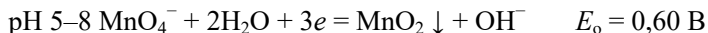
Титрование считается законченным, когда от одной капли перманганата раствор в колбе окрашивается в бледно-розовый цвет. Отсчет по бюретке делается с точностью до сотых долей миллилитра. Если жидкость в колбе при титровании мутнеет и приобретает желто-бурую окраску вследствие выпадения осадка MnO_2 , то это указывает на недостаточное количество прибавленной серной кислоты; в этом случае прибавляют еще 2–3 см^3 серной кислоты. Титрование повторяют до тех пор, пока расхождения между титрованиями будут различаться на сотые доли миллилитра.

По результатам титрования рассчитывают нормальную концентрацию перманганата калия:

$$N(\text{KMnO}_4) = \frac{N(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)}.$$

Области применения перманганатометрии

Окислительные свойства KMnO_4 в значительной степени зависят от среды, в которой протекает реакция:



По окислительно-восстановительным потенциалам полуреакций следует отметить, что наиболее сильные окислительные свойства перманганат-иона проявляются в кислой среде, этим можно объяснить широкое применение перманганатометрии в кислых средах (табл. 10). Дополнительные сведения по расчету кривых титрования даны в прил. Б, табл. 1, 2.

Таблица 10

Применение KMnO_4 для титрования в кислой среде

Определяемое вещество	Способ титрования	Уравнение полуреакции	Дополнительные условия
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Прямое	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2e \rightarrow 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	60–70 °С
Fe^{2+}	Прямое	$\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	H_2SO_4
HNO_2	Прямое	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	Нагревание
Mn^{2+}	Прямое	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$	Добавление ZnO
Sn^{2+}	Прямое	$\text{Sn}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{4+}$	Предварительное восстановление
Нитраты	Обратное	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	Вторичный стандарт – Fe^{2+}
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Обратное	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$	Вторичный стандарт – соль Мора
MnO_2	Обратное	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	Вторичный стандарт – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}$	Титрование заместителя	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{M}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{MC}_2\text{O}_4$ $\text{MC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{M}^{2+}$	60–70 °С
K^+	Обратное	$2\text{K}^+ + \text{Na}^+ [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 6\text{H}_2\text{O} - 11e \rightarrow \text{Co}^{2+} + 6\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 2\text{K}^+ + \text{Na}^+$	Вторичный стандарт – Fe^{2+} , оксалаты

Лабораторная работа 12

Определение содержания нитрита натрия в образце

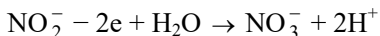
Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы, электрическая плитка.

Посуда: мерная колба, конические колбы 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³.

Реагенты: 0,1 М раствор KMnO₄, C₂H₂O₄·2H₂O (кр.), 1 М раствор серной кислоты, анализируемый раствор нитрита калия или другой образец, содержащий NO₂⁻-ионы.

Перманганат калия в нейтральных и щелочных средах не взаимодействует с нитритами, а в кислой среде окисляет нитриты до нитратов:



Молярная масса эквивалента нитрита натрия равна 1/2 молярной массе NaNO₂, так как в окислительно-восстановительном процессе нитрит-ион отдает два электрона.

Точные результаты при титровании нитритов перманганатом получить нельзя, так как часть вытесняемой из нитрита азотистой кислоты улетучивается, часть окисляется кислородом воздуха. Поэтому было предложено: а) титровать перманганат калия нитритом или б) обрабатывать нейтральный и щелочной раствор нитрита перманганатом, взятым в избытке, затем подкислять и оттитровывать обратно избыток перманганат-иона восстановителем.

Методика анализа

Анализируемый раствор нитрита натрия разбавляют дистиллированной водой до определенного объема в мерной колбе, тщательно перемешивают, ополаскивают этим раствором небольшими порциями бюретку, затем заливают раствором нитрита бюретку. В колбу для титрования отмеряют определенный объем (10 см³) титрованного 0,05 N раствора перманганата калия, 10 см³ 2 N рас-

твора серной кислоты, 100–150 см³ воды и перемешивают. Затем раствор нагревают до 40 °С и титруют его анализируемым раствором нитрита натрия. К концу титрования, когда окраска перманганата почти исчезнет, нитрит из бюретки прибавляют очень медленно при непрерывном перемешивании до полного обесцвечивания раствора перманганата. Титрование повторяют несколько раз до получения сходных результатов. По результатам титрования рассчитывают нормальность раствора нитрита натрия и его количество в анализируемом растворе:

$$N(\text{NaNO}_2) = \frac{N(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{NaNO}_2)};$$

$$m(\text{NaNO}_2) = \frac{N(\text{NaNO}_2) \cdot \Xi(\text{NaNO}_2) \cdot V_{\text{колбы}}}{1000}, \text{ г.}$$

По результатам анализа рассчитывают абсолютную и относительную погрешности анализа.

Лабораторная работа 13 **Определение кальция в растворе**

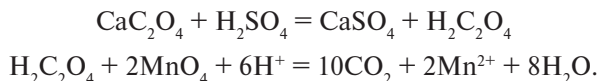
Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы, электрическая плитка.

Посуда: мерная колба, конические колбы 3 шт. (емк. 250 см³), цилиндр мерный (емк. 100 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³, воронка стеклянная, фильтр бумажный (белая лента), цилиндр мерный (100 см³).

Реагенты: 0,1 М раствор KMnO₄, C₂H₂O₄ · 2H₂O (кр.), аммиак NH₃, 2,5%-й раствор, 1 М раствор серной кислоты или другой образец, содержащий NO₂⁻-ионы.

Определение основано на том, что кальций выделяют в виде оксалата кальция CaC₂O₄, который затем растворяют в серной кислоте. Образовавшуюся при этом щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия:



Растворимость оксалата кальция невелика, поэтому осаждение кальция в виде оксалата не вносит существенную ошибку при определении кальция в растворе.

Методика анализа

Анализируемый раствор разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 100,0 см³. Аликвоту раствора (20,0 см³) переносят в стакан вместимостью 300 см³, прибавляют 0,5 см³ конц. хлороводородной кислоты, 100–120 см³ воды, 10 см³ 5%-го раствора щавелевой кислоты H₂C₂O₄ и 1–2 капли метилового оранжевого. Жидкость нагревают до 70–80 °С и медленно, по каплям, при постоянном перемешивании нейтрализуют 2,5%-м раствором аммиака до исчезновения розовой окраски раствора. Стакан переносят на песочную или водяную баню и осадку дают отстояться: раствор над осадком должен быть прозрачным. Охладив раствор до комнатной температуры, переносят осадок из стакана на фильтр. Стакан несколько раз (3–4) промывают дистиллированной водой, сливая ее через фильтр. Осадок на фильтре промывают холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции на оксалат-ионы при испытании нитратом серебра. Переносить нацело осадок из стакана на фильтр не нужно, так как последующее растворение осадка производится в том же стакане. По окончании промывания фильтр с осадком развертывают на стенке стакана, в котором проводилось осаждение. Осадок смывают с фильтра в стакан с 50 см³ 10%-го раствора серной кислоты H₂SO₄ и разбавляют до 100 см³ водой. Раствор нагревают до 70–80 °С и титруют раствором перманганата калия до розовой окраски. Фильтр сбрасывают в раствор, и если при этом раствор обесцветился, продолжают титрование до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение одной минуты.

Массу кальция в растворе в пересчете на СаО рассчитывают по формуле

$$m(\text{CaO}) = C_{\text{т}} \cdot V_{\text{т}} \cdot 10^{-3} \cdot M(1/2 \text{ CaO}) \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{п}}, \text{ г},$$

где $M(1/2 \text{ CaO})$ – молярная масса эквивалента СаО.

Лабораторная работа 14

Определение массовой доли глицерина в товарном образце

Необходимое оборудование и реагенты

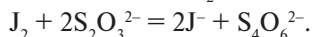
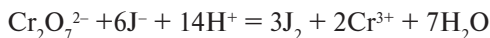
Реактивы: тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,02 М раствор; дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,2 Н раствор ($f = 1/6$); иодид калия KJ , 10%-й раствор; серная кислота H_2SO_4 , 20%-й раствор; крахмал, 0,5%-й раствор.

Посуда: колбы мерные (100,0 и 250,0 см^3); пипетки (15,00 и 20,00 см^3); бюретка (25,0 см^3); колбы конические (250–300 см^3); цилиндр мерный (25 см^3).

Определение глицерина основано на окислении его дихроматом калия в кислой среде:



К анализируемому раствору глицерина добавляют избыток стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Избыток дихромата калия оттитровывают иодометрическим методом:



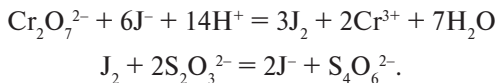
Методика анализа

Приготовление стандартных растворов

1. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,02 М раствор. Раствор тиосульфата натрия готовят по навеске препарата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к.). Стандартизация раствора основана на титровании иода, выделившегося из аликвоты стандартного раствора дихромата калия, раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала как индикатора. Точная концентрация тиосульфата натрия может быть установлена по стандартному раствору иода.

Рассчитывают массу навески $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 см^3 0,02 М раствора тиосульфата натрия. Навеску взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды; для стабилизации раствора тиосульфата добавляют 0,025 г карбоната натрия. Доводят раствор до метки свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Раствор выдерживают 10 дней в темноте в закрытой склянке.

Стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят титрованием стандартного раствора иода раствором тиосульфата натрия или по дихромату калия. Установление молярной концентрации раствора тиосульфата натрия по дихромату калия основано на реакциях:



Рассчитывают массу навески дихромата калия, необходимую для приготовления 100 см³ 0,02 М (1/6 K₂Cr₂O₇) раствора. Навеску взвешивают на аналитических весах и количественно переносят мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают пипеткой 20,00 см³ раствора дихромата калия в коническую колбу для титрования, прибавляют 15 см³ 1 М раствора серной кислоты, 1 г иодида калия, взвешенного на технических весах и растворенного в 1–2 см³ воды.

Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют стоять в темном месте 5–7 мин, так как реакция между дихроматом и иодидом калия идет медленно.

По истечении указанного времени вынимают колбу, обмывают стекло водой из промывалки и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия, прибавляя его сначала быстро при перемешивании до получения соломенной окраски раствора. Затем прибавляют 2–3 см³ раствора крахмала, перемешивают и продолжают титровать по каплям до перехода синей окраски раствора в бледно-зеленую (почти бесцветную). Титрование повторяют три раза, и если расхождение между результатами не превышает 0,2 %, берут средний объем $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$.

Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия рассчитывают по формуле

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000 \cdot V_n / M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_k \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

где $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – масса навески дихромата калия, г;

$M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – молярная масса эквивалента дихромата калия, г.

Определение содержания глицерина в образце

Анализируемый раствор глицерина разбавляют до метки водой в мерной колбе емкостью 100,0 см³. Аликвоту 20,0 см³ полученного раствора пипеткой переносят в мерную колбу емкостью 250,0 см³, затем пипеткой прибавляют 30,0 см³ 0,2 N K₂Cr₂O₇ (*f* = 1/6) и 50 см³ 20%-го раствора серной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2 ч; после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой. В колбу для титрования переносят 20,0 см³ полученного раствора, добавляют мерным цилиндром 10 см³ 10%-го раствора иодида калия и 15 см³ 20%-го раствора серной кислоты. Через 5 мин оттитровывают выделившийся иод тиосульфатом натрия.

Массу (г) глицерина рассчитывают по формуле

$$m_{C_3H_5(OH)_3} = \left(\frac{C_{1/6K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7}}{1000} - \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{1000} \right) \cdot \mu_{1/14C_3H_5(OH)_3} \cdot \frac{V_K}{V_A},$$

массовая доля глицерина в образце составит:

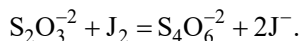
$$\omega(\%) = \frac{m_{C_3H_5(OH)_3}}{m_{обр}} \cdot 100,$$

где $C_{1/6K_2Cr_2O_7}$ — молярная концентрация эквивалента дихромата калия; $C_{Na_2S_2O_3}$ — молярная концентрация эквивалента тиосульфата натрия; $V_{K_2Cr_2O_7}$ и $V_{Na_2S_2O_3}$ — объемы стандартных растворов дихромата калия и тиосульфата натрия соответственно, см³; V_K — объем колбы и V_A — объем аликвоты раствора, взятого на анализ, см³.

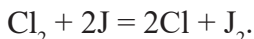
Иодометрическое титрование

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в иодометрии, является элементарный иод ($E_{0J_2/2J^-} = +0,5345$ В). Иод окисляет все восстановители, окислительно-восстановительный потенциал систем которых меньше $E_{0J_2/2J^-}$; например: SO_3^{--} , $S_2O_3^{--}$, S^{2-} , CN^- , $HCHO$, SCN^- , N_2H_4 и др. Кристаллический иод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в иодиде калия. При растворении иода в растворе KJ образуются J_3^- -ионы, нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы трийодид-иодид равен +0,5355 В, т. е. мало отличающийся от $E_{0J_2/2J^-}$.

Основным веществом, применяемым в качестве восстановителя в иодометрии, является тиосульфат натрия, который реагирует по уравнению



Тиосульфат применяют для титрования избытка иода, добавляемого в процессе титрования некоторых восстановителей, или иода, образующегося при взаимодействии иодидов с окислителями, например:



Методы иодометрического титрования

Метод прямого титрования. Вещества, легко окисляемые элементарным иодом, титруют непосредственно стандартным раствором иода в иодиде калия. Такие определения называют методами прямого иодометрического титрования. Этим путем легко определяют сульфиды, сульфиты, тиосульфаты и другие сильные восстановители.

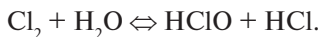
Методы обратного титрования. Вещества, которые труднее окисляются элементарным иодом, обрабатывают избытком раствора $\text{K}[\text{J}_3]$ и затем, спустя некоторое время, достаточное для окисления определяемого вещества, оттитровывают избыток $\text{K}[\text{J}_3]$ стандартным раствором тиосульфата натрия. Такие методы определения называют методами обратного титрования. Этим методом определяют менее сильные восстановители, чем сульфиды и тиосульфаты.

Косвенные методы. Вещества, которые относятся к группе окислителей (окислительно-восстановительный потенциал систем которых больше $E_{0(\text{J}_3^-/\text{J}^-)}$), обрабатывают иодидами калия или натрия, а затем оттитровывают выделившийся в эквивалентном количестве иод стандартным раствором тиосульфата натрия. Такие методы называют методами косвенного титрования. Этим путем определяют перманганаты, хроматы, иодаты, элементарные хлор, бром, ионы меди, диоксиды свинца и марганца и другие окислители. Вещества, которые не проявляют явных окислительно-восстановительных свойств в водных растворах (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и т. п.), определяют заместительным титрованием.

Лабораторная работа 15

Определение свободного хлора в воде

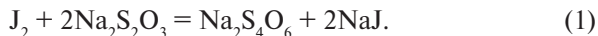
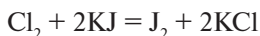
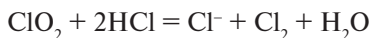
Для обеззараживания воды используют свободный хлор, соли натрия и кальция хлорноватистой кислоты NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, диоксид хлора ClO_2 . Газообразный хлор, растворяясь в воде, взаимодействует с ней:



Образующаяся хлорноватистая кислота легко разлагается, образуя свободный кислород. Обеззараживающими агентами являются хлор, входящий в состав иона — ClO^- .

Активный хлор хлорсодержащих соединений определяется количеством газообразного хлора, эквивалентным количеству кислорода, выделяющегося при разложении этих соединений. Дозу обеззараживающего реагента выбирают таким образом, чтобы после окисления всех примесей в воде оставалось некоторое избыточное количество хлора — остаточный хлор. После 30-минутного контактирования хлора с водой остаточного хлора должно быть не более $0,5 \text{ мг/дм}^3$ и не менее $0,3 \text{ мг/дм}^3$ при выходе с очистных сооружений и не менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$ в наиболее отдаленных точках водозабора.

Остаточный хлор в питьевой воде при предварительном осветлении определяют через каждый час. Определение ведут методом иодометрии. Определение основано на взаимодействии активного хлора с иодидом калия в кислой среде. Выделяющийся при этом иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Уравнения реакций приведены ниже:



Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия

Для приготовления требуемого объема стандартного раствора тиосульфата необходимо $0,1$ или $0,05$ грамм-эквивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворить в воде и довести объем раствора до 1 л . При взаимодействии тиосульфата с иодом участвует в процессе окисления-восстановления 1 e , поэтому величина моль-эквивалента тиосульфата будет равна его молекулярной массе. Для приго-

товления 1 л 0,1 N раствора тиосульфата, согласно уравнению (1), необходимо взять 24,819 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллический тиосульфат легко теряет кристаллизационную воду, поэтому его стандартный раствор по точной навеске очень трудно приготовить. Для приготовления приблизительно 0,1 N раствора берут навеску на технических весах 25 г и растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды. Стандартный раствор тиосульфата рекомендуется хранить в темной склянке с пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой с натронной известью. Перед установкой титра раствор должен постоять не менее 1–2 дней. На практике в качестве установочного вещества для установки титра раствора тиосульфата обычно применяют раствор дихромата калия. При правильном приготовлении и хорошем хранении титр раствора тиосульфата не изменяется в течение 2–3 месяцев.

Обычно при титровании иодом применяют индикатор — раствор крахмала, образующий с иодом адсорбционное соединение синего цвета.

Методика анализа

В коническую колбу емкостью 250 см³ отмеряют пипеткой 25 см³ исследуемой воды, добавляют 2 см³ 2 N раствора серной кислоты и 5 см³ 10%-го раствора KJ (аликвота). Выделившийся иод титруют рабочим раствором 0,05 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светло-желтой окраски. Затем в колбу прибавляют 1 см³ крахмала, появляется характерное синее окрашивание, и продолжают титровать при постоянном перемешивании до исчезновения синей окраски.

Для получения более надежных результатов титрование проводят не менее трех аликвот. Объемы тиосульфата, пошедшие на титрование аликвоты, не должны отличаться друг от друга более чем на 5 %.

Расчет процентного содержания активного хлора во взятой пробе воды производят по формуле

$$X = \frac{V_1 \cdot N \cdot E}{V_2} \cdot \frac{1}{10},$$

где V_1 — средний объем рабочего раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование аликвоты, см³; N — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль-экв/дм³; V_2 — объем пробы воды, см³; E — молярная масса эквивалента хлора, г-моль.

Лабораторная работа 16

Определение массовой доли (%) формальдегида в формалине

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы, аналитические весы.

Посуда: мерная колба, конические колбы 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 5, 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³, мерный цилиндр.

Реагенты: 0,1 М стандартный раствор J₂, 0,1 М стандартный раствор Na₂S₂O₃, 10%-й раствор КJ, 10%-й раствор КОН, 1 М раствор серной кислоты, анализируемый раствор формалина.

Методом обратного титрования определяют содержание формальдегида в формалине (~37%-й водный раствор формальдегида). Реакцию проводят в щелочной среде в условиях избытка иода, при этом наблюдается диспропорционирование иода с образованием гипоиодита, который является более сильным окислителем, чем J₂, и он способен окислить формальдегид до муравьиной кислоты. Схема процесса может быть представлена следующими уравнениями реакций:



при подкислении раствора гипоиодит разлагается с образованием свободного иода, который далее титруют стандартным раствором тиосульфата натрия:



Методика анализа

В мерную колбу с анализируемым раствором формалина добавляют 5 см³ раствора КОН, перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки. Затем берут аликвотную часть приготовленного раствора (10,00 см³) и переносят в коническую колбу для титрования, в которой находится заведомо избыточный объем стандартного раствора иода и 20 см³ раствора КОН. Цвет раствора должен быть бледно-желтым. Появление буро-коричневой окраски свидетельствует о неполном диспропорционировании иода; в этом случае необходимо добавить дополнительно раствора щелочи (2 см³). Рас-

твор перемешивают, накрывают часовым стеклом и ставят в темное место на 5–10 мин для завершения реакции. Затем щелочной раствор нейтрализуют раствором серной кислоты до нейтральной или слабокислой среды. Титруют подготовленную пробу стандартным раствором тиосульфата (индикатор – крахмал).

По среднему результату титрования 3-х проб рассчитывают содержание формальдегида (ω %) исходя из схемы процесса:

$$\text{В ТЭ } n(1/2 \text{ HCON}) = n(1/2 \text{ J}_2) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

$$m_{(\text{HCON})} = \frac{C_{\text{J}_2} \cdot V_{\text{J}_2}}{1000} - \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \cdot M(1/2 \text{ J}_2) \cdot \frac{V_k}{V_a},$$

$$\omega_m (\%) = \frac{m_{\text{HCON}}}{m_o} \cdot 100,$$

где $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – мольные концентрации эквивалента стандартных растворов иода и тиосульфата натрия соответственно, моль-экв/дм³; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование иода; V_k – объем анализируемого раствора, см³; V_a – аликвоты, см³; m_{HCON} – масса пробы формалина, взятая на анализ, г.

Лабораторная работа 17

Определение содержания сильных кислот в растворе

Необходимое оборудование и реагенты

Оборудование: титровальная установка, технические весы.

Посуда: мерная колба, конические колбы 3 шт. (емк. 250 см³), пипетки на 10 см³, бюретка емк. 25,00 см³, мерный цилиндр.

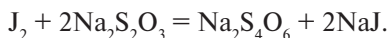
Реагенты: 0,1 М стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{KJ}_{(\text{ТВ})}$ и $\text{KJO}_{3(\text{ТВ})}$, анализируемый раствор.

Сильные кислоты, содержащиеся в анализируемом объекте, могут быть определены с помощью окислительно-восстановительной смеси $\text{KJO}_3 + 5\text{KJ}$, в которой иодид калия берется в некотором избытке.

В присутствии сильных кислот протекает реакция взаимодействия двух реагентов:



Выделяющийся иод легко растворяется в воде, так как образует комплекс с иодидом калия: $3\text{I}_2 + 3\text{KJ} = [\text{KJ}_3]$. Далее образующийся иод титруется стандартным раствором тиосульфата (индикатор — крахмал):



Методика анализа

В титровальную колбу дозируют иодат-иодидную смесь в таком количестве, чтобы создать некоторый избыток ее относительно предполагаемого содержания сильной кислоты в аликвоте. Затем приливают точный объем аликвоты анализируемого раствора, перемешивают содержимое, накрывают горло колбы часовым стеклом и ставят колбу в темное место на 5–10 мин. Затем выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия, добавляя 2–3 капли раствора крахмала в конце титрования, когда окраска титруемого раствора приобретет соломенный цвет; дотитровывают раствор до исчезновения синей окраски. Проводят три параллельных титрования. По результатам анализа вычисляют содержание кислоты в исследуемом растворе исходя из соотношения по закону эквивалентов $n(f_{\text{экв}} \text{HAn}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$:

$$m(\text{HAn}) = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \mu_{\text{экв. HAn}} \cdot V_{\text{K}}}{V_{\text{a}} \cdot 1000},$$

где $m(\text{HAn})$ — масса кислоты в исследуемом растворе, г; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — нормальность стандартного раствора тиосульфата натрия, моль/дм³; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — средний объем тиосульфата, пошедший на титрование аликвоты раствора, см³; V_{a} — объем аликвоты исследуемого раствора, взятого на титрование, см³; V_{K} — объем исследуемого раствора кислоты, см³; $\mu_{\text{экв. HAn}}$ — молярная масса эквивалента кислоты.

Примечания.

1. Раствор иодат-иодидной смеси готовят, растворяя навески реагентов, взятых в мольном соотношении 1:5 с небольшим избытком иодида калия, т. е. для приготовления 0,1 N раствора иодат-иодида берут навеску 14 г иодида калия, переносят в мерную колбу емк. 1 дм³ и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Затем взвешивают 3,6 г иодата и переносят в мерную колбу, после растворения реагентов объем в колбе доводят до метки.

2. Иодат-иодидную смесь можно использовать в виде смеси двух реагентов, взяв соответствующие навески солей, необходимые для титрования *аликвоты*.

Броматометрия

Бром в бромате калия (ион BrO_3^-) в результате реакции окисления-восстановления превращается в бромид-ион:



Молярная масса эквивалента бромата калия равна $1/6 \mu$, т. е. 27,835.

Из реактива х.ч. можно приготовить титрованный раствор по точной навеске после высушивания препарата при $150\text{--}180^\circ\text{C}$ в течение 1–2 часов. Препараты х.ч. или ч.д.а. содержат не менее 99,8 % KBrO_3 .

Бромид-броматный метод

Для определения многих органических веществ (фенол, анилин, окси- и аминопроизводные) пользуются смесью бромата с бромидом (BrO_3^- и Br^- , при мольном соотношении реагентов, обеспечивающем небольшой избыток бромид-иона), которые в кислой среде выделяют свободный бром:



Бром в момент выделения бромირует органическое соединение. Избыток брома определяют иодометрически.

Лабораторная работа 18

Определение содержания фенола в техническом продукте

Для определения многих органических веществ (фенол, анилин, окси- и аминопроизводные) пользуются смесью бромата с бромидом (BrO_3^- и Br^- , при мольном соотношении реагентов, обеспечивающем небольшой избыток бромид-иона), которые в кислой среде выделяют свободный бром:



Бром в момент выделения бромირует органическое соединение. Избыток брома определяют иодометрически. Молярная масса эквивалента бромата калия равна $1/6 \mu$, т. е. 27,835 г.

Методика анализа

1. Приготовление 0,1 М (1/6) раствора бромид-бромата

Берут навеску бромата калия на аналитических весах 2,7835 г, растворяют в воде и добавляют к полученному раствору 10 г бромида калия. После растворения солей раствор количественно переносят в мерную колбу емк. 1 дм³ и доводят объем до метки дистиллированной водой.

2. Стандартизация бромид-броматного раствора

Молярную концентрацию эквивалента устанавливают иодометрически. Отбирают пипеткой 25,00 см³ полученного раствора и переносят в колбу для титрования (емк. 250 см³), затем добавляют 25 см³ конц. соляной кислоты и перемешивают. Затем к этому раствору добавляют 10 см³ 10%-го раствора иодида калия и через ~ 3 мин оттитровывают выделившийся иод стандартным 0,1 М раствором тиосульфата натрия, вблизи конечной точки титрования в раствор (бледно-желтый цвет) добавляют 2—3 капли раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания раствора. По результатам титрования вычисляют нормальность бромид-броматного раствора.

3. Определение содержания фенола в техническом образце

На аналитических весах берут точную навеску фенола (~0,1 г) и растворяют в конической колбе (емк. 500 см³) в 20—25 см³ горячей дистиллированной воды. Затем добавляют 25,00 см³ раствора бромид-бромата, 10—20 см³ разбавленной (1:1) HCl, добавляют 100—150 см³ воды и 10 см³ 20%-го раствора KJ. Смесь оставляют в темном месте на 10 мин, и затем выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата до светло-желтой окраски раствора, затем добавляют 2—3 капли раствора крахмала и дотитровывают раствор до обесцвечивания.

Вычисление результатов ведут по формуле обратного титрования.

Контрольные вопросы

1. Запишите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$. Запишите уравнение полуреакции и укажите влияние pH среды на величину потенциала пары.
2. Укажите, какие из перечисленных взаимодействий относятся к окислительно-восстановительным? Запишите уравнения полуреакций для них: а) $\text{KJ} + \text{AgNO}_3 =$; б) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} =$; в) $\text{SnCl}_2 + \text{NaBiO}_2 + \text{NaOH} =$.
3. Укажите из перечисленных соединений те, которые участвуют в окислительно-восстановительном титровании только в качестве: а) окислителя; б) восстановителя; в) амфотерного агента; г) как правило, не применяют в качестве агента в Ох-Red-титровании: 1) KJ ; 2) NaClO ; 3) NaCl ; 4) KNO_3 ; 5) Br_2 ; 6) H_2O_2 ; 7) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 8) K_2CrO_4 .
4. Раствор бромата калия с концентрацией 0,01 моль/л использовали для титрования в различных средах:
а) $\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HBrO} + \text{H}_2\text{O}$;
б) $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{BrO} + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$.
В каком случае молярная концентрация эквивалента KBrO_3 будет наибольшей?
5. Укажите из перечисленных соединений те, которые участвуют в окислительно-восстановительном титровании только в качестве: а) окислителя; б) восстановителя; в) амфотерного агента; г) как правило, не участвует в Ох-Red-титровании: 1) KBr ; 2) NaBrO_3 ; 3) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 4) J_2 ; 5) $(\text{KJ} + \text{KJO}_3)$; 6) $(\text{KBr} + \text{KJO}_3)$; 7) $(\text{KJ} + \text{NaBrO}_3)$.
6. Приготовили 0,02 М раствор KMnO_4 . Какую молярную концентрацию эквивалента будет иметь этот раствор в реакциях:
а) $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$;
б) $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_{2(\text{тв})} + 4\text{H}^+$.
7. В каком случае скачок титрования будет больше:
а) 0,1 N FeSO_4 титруется 0,1 N раствором KMnO_4 ($f = 1/5$) при pH = 0;
б) 0,1 N FeSO_4 титруется 0,1 N раствором KMnO_4 ($f = 1/5$) при pH = 3;
в) 0,1 N FeSO_4 титруется 0,1 N раствором KMnO_4 ($f = 1/5$) при pH = 5.

8. Укажите, какая будет степень оттитрованности (τ) KMnO_4 при прибавлении к аликвоте $10,00 \text{ см}^3$ раствора $3,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ N}$ раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, если концентрация перманганата $\sim 0,1 \text{ M}$ ($f = 1/5$)?

9. Значение потенциала (В) для Ох-Red-титрования (например, KMnO_4 титруют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) определяют по формулам:

$$\text{а) } E = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1-\tau}{\tau}; \text{ б) } E = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\tau-1}; \text{ в) } E = \frac{n_1 E_{\text{Ox}}^0 + n_2 E_{\text{Red}}^0}{n_1 + n_2}.$$

Укажите, каким участкам кривой титрования ($1 - T_{\text{экв}}$; $2 -$ область до $T_{\text{экв}}$; $3 -$ область после $T_{\text{экв}}$) соответствуют приведенные формулы?

10. При перманганатометрическом титровании пероксида водорода протекает реакция $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{O}_2 + \text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$. Вычислите, какая масса пероксида водорода содержалась в пробе (г), если на ее титрование израсходовано $10,00 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ N}$ стандартного раствора перманганата калия ($M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34 \text{ г}$; $M_{\text{KMnO}_4} = 158 \text{ г}$).

11. На титрование $20,00 \text{ см}^3$ раствора FeSO_4 в сернокислой среде израсходовали $22,50 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ N}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Какой объем воды нужно добавить к $200,0 \text{ см}^3$ раствора железа, чтобы приготовить раствор FeSO_4 точно $0,0500 \text{ N}$?

12. Содержание нитрит-ионов определяют перманганатометрической как прямым, так и обратным титрованием. Укажите, какой из титрантов может быть взят в качестве вторичного в обратном титровании?

а) KMnO_4 ; б) соль Мора (Fe^{2+}); в) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; г) KBrO_3 .

13. Укажите вещества, растворы которых могут быть применимы для стандартизации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

1) KOH ; 2) KIO_3 ; 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 4) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

14. Вычислите стандартную величину потенциала системы в ТЭ, в которой идет реакция титрования иода стандартным раствором тиосульфата натрия.

$$E_{(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}^0 = 0,06 \text{ В}; E_{(\text{I}_2/2\text{I}^-)}^0 = 0,535 \text{ В}.$$

15. К кислому раствору KJ прибавили $20,00 \text{ см}^3$ $0,1133 \text{ N}$ KMnO_4 , и выделившийся иод оттитровали $25,90 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитать молярную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

16. Рассчитать массу навески $K_2Cr_2O_7$, чтобы на титрование J_2 , выделившегося в результате взаимодействия дихромата с избытком KJ , израсходовать $20,00\text{ см}^3$ раствора тиосульфата $[T(Na_2S_2O_3/J_2) = 0,01270]$; $(M(K_2Cr_2O_7) = 294\text{ г})$.
17. Укажите область скачка титрования $FeSO_4$ раствором $KClO_3$ при $pH = 1$; подберите индикатор для фиксирования КТТ. $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77\text{ В}$; $E^0(ClO^- + 6H^+ / Cl^- + 3H_2O) = 1,45\text{ В}$. Индикаторы: 1) нитро-о-фенантролин – $E^0 = 1,25\text{ В}$; 2) фенантролин – $E^0 = 1,06\text{ В}$; 3) дифениламин – $E^0 = 0,76\text{ В}$.

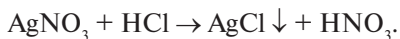
1.4. Гравиметрический метод анализа

В основе гравиметрического анализа лежит закон постоянства состава, по которому отношение массы элементов, входящих в состав вещества, всегда одинаково, и закон эквивалентов, по которому массы элементов, участвующих в реакции, всегда обнаруживают постоянное и неизменное отношение друг к другу.

Гравиметрический анализ состоит в определении массы и содержания какого-либо элемента или химического соединения, находящегося в испытуемой пробе в процентах. Искомую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде определенного соединения. Определение начинается со взятия навески анализируемого вещества и перевода его в раствор. Далее определяемый компонент осаждают из раствора в виде какого-либо малорастворимого соединения (осаждаемая форма), которое затем отделяют из маточного раствора, удаляют все посторонние примеси, адсорбировавшиеся на осадке, и переводят посредством сушки или прокаливании в устойчивое соединение вполне определенного состава (весовая форма). Методы осадительного титрования применяют для расчета получения осаждаемой формы (расчетные формулы см. прил. В, табл. 1, 2).

Определив массу выделенного соединения, можно затем легко вычислить массу определяемого компонента и его содержание в навеске в процентах. Так, для определения содержания серебра в нитрате серебра необходимо взять точную (аналитическую)

навеску этой соли. Соль растворяют в воде, и ион серебра осаждают соляной кислотой:



Полученный осадок после соответствующей обработки взвешивают на аналитических весах.

Допустим, масса взятой на анализ соли была равна 0,2549 г, масса весовой формы оказалась равной 0,2148 г. Находят массу серебра в осадке

143,35 г соли AgCl содержат 107,90 г Ag .

0,2148 г AgCl содержат x г Ag .

$$x = \frac{0,2148 \cdot 107,90}{143,35} = 0,1617 \text{ г.}$$

Следовательно, в навеске 0,2549 г нитрата серебра содержалось 0,1617 г серебра. Далее находят содержание серебра:

0,2549 г AgNO_3 содержат 0,1617 г Ag .

100 г AgNO_3 содержат x г Ag .

$$x = \frac{0,1617 \cdot 100}{0,2549} = 63,44 \text{ г, т. е. } 63,44 \text{ \%}.$$

Как осаждаемая, так и весовая формы должны отвечать определенным требованиям.

Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:

- 1) малая растворимость — не более 10^{-7} — 10^{-8} моль/дм³;
- 2) осадок должен быть крупнокристаллическим;
- 3) необходимо, чтобы осаждаемая форма достаточно легко и полно превращалась в весовую форму.

Требования, предъявляемые к весовой форме:

- 1) точное соответствие состава химической формуле;
- 2) достаточная химическая устойчивость;
- 3) содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим, так как в этом случае погрешности взвешивания менее скажутся на результатах анализа.

Количество осадителя в первую очередь будет определяться содержанием определяемого элемента в анализируемом веществе, а это в свою очередь зависит от величины навески анализируемого

вещества. Величина навески исследуемого вещества влияет на точность проведенного анализа. Чем больше величина навески, тем выше точность проведенного анализа. Однако невыгодно иметь слишком большое количество осадка, так как в этом случае было бы трудно отмыть его от примесей, увеличивается время, необходимое для анализа. В то же время применение слишком малых навесок может явиться причиной значительных относительных ошибок.

Например, если общая масса осадка 0,5 г, а потери составляют 0,0005 г, то ошибка составит 0,1 %. При массе осадка в 0,05 г при тех же потерях ошибка вырастет в 10 раз и составит 1 %. Таким образом, при уменьшении навески растет относительная ошибка анализа. Практикой установлено, что величина осадка в случае кристаллических осадков должна составлять около 0,5 г. Исходя из этого, можно рассчитать оптимальную величину навески.

Часто при определении массы вещества для вычислений в гравиметрическом анализе используют факторы пересчета, или аналитические множители. Аналитический множитель представляет собой отношение молярной массы определяемого вещества к молярной массе осадка (весовой формы). В расчетах обычно участвуют величины переменные и постоянные. К первым относятся, например, масса навески, масса осадка; ко вторым — атомные и молекулярные массы, не зависящие ни от условий задачи, ни от условий опыта. Например, при определении бария гравиметрическим методом в виде сульфата бария аналитический множитель равен:

$$f = \frac{A_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887,$$

где A — атомная масса бария; M — молекулярная масса сульфата бария.

Пользуясь аналитическими факторами, производят вычисления по готовым формулам. Например, для вычисления содержания составной части в веществе в процентах используют формулу

$$\frac{p \cdot f}{q} 100, \%$$

где q — навеска исследуемого вещества; p — масса прокаленного осадка.

Тогда процентное содержание бария в хлориде бария определится так:

$$\% \text{Ba} = \frac{p \cdot f}{q} 100 = \frac{0,4665 \cdot 0,5887}{0,4888} 100 = 56,14.$$

Для оценки результатов анализа рассчитывают абсолютную и относительную погрешности, систематическую погрешность взвешивания:

$$s_x = \sqrt{1/n(s/a)^2},$$

где s — точность взвешивания на аналитических весах, г; a — определяемая масса; n — число взвешиваний.

Лабораторная работа 19

Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Содержание кристаллизационной воды в исследуемом кристаллогидрате должно соответствовать химической формуле. При нагревании кристаллогидратов выделяется кристаллизационная вода. Температура высушивания для различных кристаллогидратов различна; например:

для $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\sim 110\text{--}112^\circ\text{C}$,

для $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $\sim 140\text{--}150^\circ\text{C}$,

для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — $\sim 120\text{--}125^\circ\text{C}$ и т. д.

Определение кристаллизационной воды в образце кристаллогидрата хлорида бария основано на определении массы навески до и после высушивания.

Методика анализа

Необходимые приборы и реактивы: аналитические весы, сушильный шкаф, эксикатор, бюкс; кристаллогидрат хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Тщательно вымытый, высушенный бюкс взвешивают на аналитических весах с точностью не менее 0,0001 г. Хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ около 1,5 г переносят в бюкс и повторяют взвешивание. Бюкс с навеской образца помещают в сушильный шкаф на 2 ч при $120\text{--}125^\circ\text{C}$, после чего охлаждают в эксикаторе 20 мин и взвешивают на аналитических весах. Затем повторно помещают бюкс

с навеской образца в сушильный шкаф на 1 ч, затем охлаждают в эксикаторе и вновь взвешивают. Если разница последнего взвешивания по сравнению с предыдущим не более 0,0002 г, то кристаллизационная вода считается удаленной полностью.

Вычисление содержания кристаллизационной воды (в процентах).

Допустим, что получены следующие цифровые данные:

Масса бюкса с веществом — 13,9602 г.

Масса бюкса — 12,4234 г.

Навеска — 1,5368 г.

Масса бюкса с веществом после сушки — 13,7340 г.

Количество кристаллизационной воды в навеске:

$$13,9602 - 13,7340 = 0,2262 \text{ г.}$$

В 1,5368 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержится 0,2262 г H_2O ,

а в 100 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ x г H_2O .

$$x = \frac{0,2262 \cdot 100}{1,5368} = 14,72 \text{ г, или } 14,72 \text{ \%}.$$

Найденную величину кристаллизационной воды надо сравнить с теоретически вычисленным значением содержания ее в кристаллогидрате хлорида бария, вычислить абсолютную и относительную ошибки анализа.

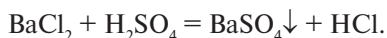
Аналогичным методом проводят определение влажности веществ с той лишь разницей, что сушка образца производится обычно при 105–110 °С.

Все вычисления с соответствующими пояснениями заносятся в отчет.

Лабораторная работа 20

Определение содержания бария в хлориде бария

Определение основано на осаждении ионов бария раствором H_2SO_4 :



Практикой установлено, что в микроанализе наиболее удобны в работе кристаллические осадки массой ~0,2 г. В соответствии с этим определяют нужную навеску.

Осадитель должен легко удаляться при прокаливании осадка, поэтому осаждают барий серной кислотой, а не ее солями. Реагент-осадитель необходим в количестве, обеспечивающем превышение растворимости осаждаемого соединения и практически полное его осаждение. В гравиметрии осаждение считается практически полным, если в растворе остается не более $2 \cdot 10^{-4}$ г осаждаемого вещества. Полнота осаждения достигается использованием полуторного объема осадителя по сравнению с рассчитанным. Избыток сульфат-иона понижает растворимость сульфата бария.

Пример. Вычислить объем 1 М H_2SO_4 , необходимый для осаждения ионов бария, если навеска кристаллогидрата составляет 0,25 г.

Решение. Рассчитывают массу безводной серной кислоты, необходимую для осаждения ионов бария:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \cdot 0,25 / 244,31 = 0,1002 \text{ г.}$$

Вычисляют объем 1 М H_2SO_4 , в котором содержится 0,1 г безводной кислоты:

$$V = 0,1 \cdot 1000 / 98 = 1 \text{ см}^3.$$

Для осаждения берут $\sim 1,5 \text{ см}^3$ кислоты.

Осаждаемая форма представляет собой мелкокристаллический осадок. Для увеличения размеров кристаллов перед осаждением к раствору хлорида бария добавляют небольшой объем соляной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают водой с добавлением серной кислоты, что уменьшает потери.

Для вычисления потери осадка при его промывании по справочнику находят величину произведения растворимости осаждаемого соединения, далее определяют концентрацию ионов Ba^{+2} в промывной жидкости, которая после контакта с осадком превращается в насыщенный раствор.

Пример. Осадок BaSO_4 с массой 0,1 г промыт 75 см^3 жидкости, приготовленной из 1 дм^3 воды и $0,5 \text{ см}^3$ 2 М H_2SO_4 .

Какая массовая доля (%) осадка перейдет в раствор, если промывать его: а) водой; б) промывной жидкостью?

Решение:

а) $K_{S\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}$. Концентрация ионов бария составит:

$$[\text{Ba}^{+2}] = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Потери осадка при промывании его 75 см³ чистой воды:

$$1 \cdot 10^{-5} \cdot 233,43 \cdot 75 \cdot 100 / 1000 \cdot 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-1} \approx 0,2 \%;$$

б) находим концентрацию серной кислоты в промывной жидкости:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \cdot 0,5 / 1000 = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Исходя из $K_{S\text{BaSO}_4}$, находим $[\text{Ba}^{+2}] = 1 \cdot 10^{-10} / 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, что соответствует такому же количеству BaSO_4 в 1 дм³. Определяем содержание BaSO_4 в 75 см³ насыщенного раствора и выражаем в % к массе промываемого осадка:

$$1 \cdot 10^{-7} \cdot 233,43 \cdot 75 \cdot 100 / 1000 \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3} \approx 0,002 \%.$$

Для исключения завышения или занижения результатов анализа необходимо соблюдать следующие правила: 1) осаждение вести из кислого раствора при температуре близкой к температуре кипения; 2) мешают некоторые анионы (SiO_3^{2-} , SnO_3^{2-} , WO_4^{2-} и др.), выпадающие в осадок в виде кислот; 3) искажают результат анализа ионы (Fe^{3+} , Al^{3+} , MnO_4^- и др.), соосаждающиеся вместе с BaSO_4 ; 4) окончательное промывание осадка проводят водой с добавлением нитрата аммония, чтобы удалить остатки серной кислоты, вызывающей хрупкость фильтра при высушивании; 5) обугливание осадка проводить на газовой горелке, так как более высокая температура приводит к разложению части осадка: $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaO} + \text{SO}_3$.

Ход работы

На аналитических весах в чистом, сухом, предварительно взвешенном бюксе взвешивают 0,2–0,25 г хлорида бария. Разность между массой бюкса с пробой и пустым бюксом дает массу навески хлорида бария, которую количественно переносят в химический стакан на 200–300 см³. Для этого стенки бюкса несколько раз смывают из промывалки дистиллированной водой. Общий объем воды в стакане не должен превышать 80–100 см³. В раствор хлорида бария приливают 3–5 см³ 2 М НСl. В другом стакане готовят осадитель (серную кислоту).

Рассчитанный объем кислоты разбавляют 30 см³ воды. Содержимое обоих стаканов нагревают почти до кипения, и к раствору хлорида бария приливают небольшими порциями серную кислоту при постоянном перемешивании стеклянной палочкой с резиновым наконечником, которую не вынимают из стакана. Проверяют полноту осаждения ионов бария, добавляя к прозрачному раствору над осадком несколько капель серной кислоты. Отсутствие помутнения — признак полного осаждения ионов бария. Стакан с палочкой плотно закрывают бумагой, и оставляют осадок «созревать» до очередного занятия.

После того как сформируется осадок, жидкость декантируют на фильтр, не взмучивая раствор. Оставшийся в стакане осадок промывают декантацией 2—3 раза промывной жидкостью (2—4 см³ 1 М Н₂SO₄ на 200 см³ воды) порциями по 15—20 см³. Затем, добавив немного промывной жидкости, осадок количественно переносят на фильтр, пользуясь стеклянной палочкой. На фильтре осадок вновь промывают раствором нитрата аммония (3 см³ 33%-го раствора NH₄NO₃ на 100 см³ воды) до отрицательной реакции на ионы хлора в промывных водах.

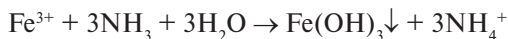
Осадок на воронке подсушивают в сушильном шкафу и переносят его вместе с фильтром в тигель, предварительно доведенный до постоянной массы. Тигель с осадком помещают в пламя, фильтр обугливается, после чего тигель переносят в муфельную печь и оставляют на 40—45 мин при 600—800 °С. После охлаждения тигля в эксикаторе находят массу тигля с осадком. Прокаливание, охлаждение в эксикаторе и взвешивание проводят несколько раз, пока разность массы тигля с осадком в двух последних взвешиваниях не превысит 0,0002 г.

По результатам анализа определяют содержание бария в хлориде бария (массовую долю, %). Находят доверительный интервал определяемого содержания бария в данном образце. По лабораторной работе составляют отчет с ответами на контрольные вопросы.

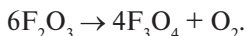
Лабораторная работа 21

Определение содержания железа (III) в хлориде железа

Определение основано на осаждении Fe^{3+} раствором гидроксида аммония (осаждаемая форма) с последующим прокаливанием до F_2O_3 (гравиметрическая форма):



Длительного прокаливанию не допускают, так как это приводит к частичному восстановлению оксида железа:



Осаждение аморфных осадков проводят из горячих концентрированных растворов. Для подавления гидролиза раствора исследуемой соли перед осаждением добавляют азотную кислоту.

Осадок трудно растворимого электролита образуется тогда, когда ионное произведение его станет больше произведения растворимости. На этом основании добавляют избыток осадителя для достижения полноты осаждения.

Осадителем ионов железа (III) является раствор гидроксида аммония. Рассчитаем его массу, необходимую для полного осаждения Fe^{3+} .

Пример. Рассчитайте объем 2 М раствора аммиака, необходимый для осаждения $\approx 0,7$ г Fe^{3+} .

Согласно уравнению реакции для осаждения 1 моль нитрата железа (III) требуется 3 моль аммиака, т. е.

$$m_{\text{NH}_3} = 0,7 \cdot 3 \cdot 17 / 241,87 = 0,15 \text{ г}.$$

Вычислим объем 2 М раствора аммиака ($\rho = 0,982$ г/см³), содержащий 0,15 г NH_3 :

$$V = 0,15 \cdot 1000 / 2 \cdot 17 \cdot 0,982 \approx 4,3 \text{ см}^3.$$

Для полного осаждения осадка берут полуторный объем осадителя, т. е. $\approx 6,5\text{--}7,0$ см³ раствора аммиака.

Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают горячей водой с добавлением нитрата аммония и раствора аммиака, что предупреждает образование коллоидов. Потери осадка при промывании незначительны. Рассмотрим это на примере.

Пример. Вычислить потери (г) при промывании 0,1 г осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 100 см³ воды за счет его растворимости.

На основании $K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-38}$ определяем концентрацию ионов Fe^{3+} и равную ей концентрацию $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в водном насыщенном растворе:

$$[\text{Fe}^{3+}] = x; [\text{OH}^-] = 3x; K_{s\text{Fe}(\text{OH})_3} = x(3x)^3 = 3,8 \cdot 10^{-38}.$$

$$\text{Отсюда } 27x^4 \text{ и } x = \sqrt[4]{3,8 \cdot 10^{-38}/27} \approx 3 \cdot 10^{-10}; \text{ т. е.}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3.$$

Потери осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за счет его растворимости в 100 см³ воды составляют: $3 \cdot 10^{-10} \cdot 106,87 \cdot 100/1000 \approx 3,2 \cdot 10^{-9}$ г $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Для получения достоверных результатов при определении концентрации ионов железа придерживаются следующих условий проведения анализа:

- 1) осаждение ведут из кислых растворов при температуре до 90 °С, заканчивая его в слабощелочной среде;
- 2) ионы, осаждаемые раствором аммиака или соосаждающиеся с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, должны быть предварительно удалены;
- 3) для быстрой коагуляции гидроксида железа в анализируемый раствор добавляют нитрат аммония.

Во избежание возможных потерь при прокаливании осадок промывают смесью нитрата аммония и гидроксида аммония, чтобы не мог иметь место соответствующий процесс:



Для промывания осадка берут 5–10 см³ горячей дистиллированной воды.

Ход работы

К анализируемому контрольному раствору в стакане прибавляют 1–2 см³ 2 М HNO_3 , немного сухого нитрата аммония и нагревают почти до кипения. Прибавляют концентрированный раствор аммиака при перемешивании до явного запаха аммиака. Затем добавляют 100–150 см³ горячей воды. Раствор с осадком оставляют на 5 мин, после чего фильтруют раствор через беззольный фильтр декантацией. Затем осадок в стакане промывают несколько раз холодной водой, содержащей добавку нитрата аммония, до полного удаления хлорид-иона (проба с нитратом серебра), перенося его на тот

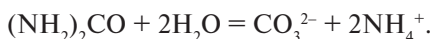
же фильтр. Промытый осадок подсушивают в сушильном шкафу, переносят слегка влажным в тигель, обугливают фильтр на пламени горелки и прокаливают при 900–1000 °С до постоянной массы. Первое прокаливание проводят 25–30 мин, второе – 10–15 мин.

По результатам работы оформляют отчет, в котором излагают сущность анализа, приводят предварительные расчеты (расчет количества осадителя, количества промывной жидкости); по результатам анализа определяют содержание (%) железа в образце. В отчет включают ответы на контрольные вопросы.

Лабораторная работа 22

Определение содержания алюминия

При осаждении гидроксида алюминия нужно иметь в виду его амфотерность и вести осаждение при контролируемом значении рН (изоэлектрическая точка лежит в интервале рН 6,5–7,5). Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ теряет воду и становится негигроскопичным только при прокаливании при температуре 1200 °С и выше. Определение алюминия может быть проведено осаждением мочевиной в виде гидроксида алюминия. При нагревании водного раствора, содержащего мочевины, происходит реакция



Ионы CO_3^{2-} образуются медленно, нейтрализация раствора происходит постепенно, благодаря чему гидроксид алюминия выделяется в виде хорошо скоагулированного компактного осадка.

Ход работы

Анализируемый раствор соли алюминия разбавляют водой примерно до 100 см³, добавляют 5 г хлорида аммония, 15 г мочевины, закрывают стакан часовым стеклом и ставят его на кипящую водяную баню. Раствор выдерживают 1 ч на водяной бане, затем осадок отфильтровывают, промывают 3–4 раза декантацией, переносят на фильтр и промывают осадок на фильтре горячим раствором нитрата аммония, предварительно нейтрализованном аммиаком по метиловому красному. Полноту промывания контролируют раствором нитрата серебра, подкисленным 2 М азотной кислотой. Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф и слегка подсу-

шивают осадок. Затем фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы при температуре 1200 °С тигель в муфельную печь и прокаливают осадок 1 ч при температуре 1200 °С. Прокаливание гидроксида алюминия повторяют до получения постоянной массы. Определяют массу полученного гидроксида алюминия. Оформляют отчет по выполненной работе. В отчете должны быть представлены ответы на контрольные вопросы.

Лабораторная работа 23

Определение содержания фосфора в суперфосфате

Минеральные удобрения представляют собой главным образом неорганические соли, которые производят на химических предприятиях. Содержание азота в удобрениях выражают в масс. долях, %; содержание фосфора определяют в пересчете на P_2O_5 , калия — на K_2O . К растворимым и хорошо усваиваемым фосфорным удобрениям относится суперфосфат. Его основной состав — $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, в небольших количествах имеется примесь фосфорной кислоты, двузамещенного фосфата кальция, фосфатов железа, алюминия, магния, сульфата кальция, оксида кремния.

Сырьем для производства простого суперфосфата служат природные фосфориты $Ca_3(PO_4)_2$, апатиты $Ca_5F(PO_4)_3$ и башенная серная кислота. Весь технологический процесс получения суперфосфата подвергается аналитическому контролю. В табл. 11 указаны основные процессы производства и виды аналитического контроля.

В суперфосфате определяют обычно общее содержание фосфора в виде пентаоксида фосфора, усвояемой P_2O_5 , свободной фосфорной кислоты и влаги. К усвояемой форме P_2O_5 в суперфосфате относится пентаоксид фосфора, содержащегося в виде свободной фосфорной кислоты, однозамещенного фосфата кальция, фосфата железа и фосфата алюминия.

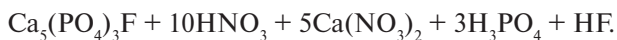
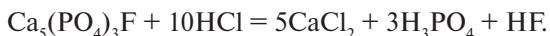
Для определения усвояемой формы P_2O_5 ее переводят в растворимую форму при помощи аммиачного раствора цитрата аммония. В полученном растворе определяют пентаоксид фосфора цитратным (осаждением магниезиальной смесью) методом.

Аналитический контроль в производстве суперфосфатов

Процессы	Что происходит	Контроль
Смешение фосфоритной муки с серной кислотой	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Анализ фосфатного сырья и кислоты
Вызревание суперфосфата в камере и дозревание на складе		Анализ состава порошкообразного камерного и складского суперфосфата на содержание усвояемой и свободной P_2O_5 и на влажность
Нейтрализация свободной кислотности в суперфосфате	Взаимодействие с костяной мукой, известью или аммиаком	—
Гранулирование	Смачивание	Определение гранулометрического состава и влажности продукта
Сушка суперфосфата и рассеивание его	Удаление влаги и анализ на содержание основного вещества	Определение состава готового продукта. Аммонизированный простой суперфосфат дополнительно анализируют на содержание азота

Ход работы

Приготовление раствора фосфорного удобрения. Методом квартования отбирают примерно 100 г образца, откуда берут примерно 2 г и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. Пробу переносят в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 15 см³ азотной кислоты ($\rho = 1,4$) и 5 см³ соляной кислоты ($\rho = 1,19$). Содержимое стакана кипятят под часовым стеклом до полного растворения пробы (10 мин).



Осаждение фосфат-иона. В горячий раствор добавляют 110 см³ цитрата аммония и нейтрализуют 10%-м раствором аммиака по фенолфталеину. Затем в раствор медленно доливают, переме-

шивая, 50 см³ магнезиальной смеси, а через 10–15 мин 20 см³ 25%-го раствора аммиака; полученную смесь перемешивают в течение 30 мин до полного осаждения.

Отделение и промывание осадка

Образовавшийся осадок количественно переносят на фильтр «синяя лента», добавляя каждый раз в стакан 8–10 см³ 2,5%-го раствора аммиака и тщательно смывая со стенок и дна кристаллы осадка. Осадок на фильтре промывают 3–4 раза 2,5%-м раствором аммиака. Общий объем промывных вод 100–125 см³.

Прокаливание осадка

1. Фильтр с осадком переносят в тигель, прокаливают до постоянной массы при 1000–1050 °С. Охлаждают пробу в эксикаторе до комнатной температуры. Затем определяют массу продукта Mg₂P₂O₇.
2. Проведение контрольного анализа
Повторно проводят анализ без введения пробы образца в тех же условиях и с тем же количеством реактивов.
3. **Расчет.** Содержание (масс. доли, %) фосфора в пересчете на P₂O₅ вычисляют по формуле

$$\omega = m_1 \cdot 0,638V \cdot 100/(mV_1),$$

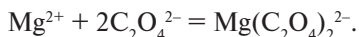
где m — масса навески анализируемой пробы, г; m_1 — масса прокаленного осадка за вычетом массы осадка в контрольном анализе, г; V — объем мерной колбы, применяемой при разложении фосфорного удобрения, см³; V_1 — объем анализируемого раствора, отобранный для анализа, см³; 0,638 — коэффициент пересчета пирофосфата магния Mg₂P₂O₇ на пентаоксид фосфора P₂O₅.

По выполненной работе составляется отчет.

Лабораторная работа 24

Определение содержания кальция в доломите

Доломит содержит кальций и магний, поэтому прежде необходимо отделить кальций от магния. Отделение кальция от магния проводят действием избытка раствора оксалата аммония (NH₄)₂C₂O₄, который полностью осаждает ионы кальция, но не осаждает Mg²⁺, который образует с оксалат-ионами комплексное соединение:



В основе определения кальция лежит реакция осаждения ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



Поскольку осадок оксалата кальция обычно бывает загрязнен оксалатом магния, необходимо переосаждение.

Гравиметрическая форма — CaSO_4 .

Реактивы. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 4,5 и 0,1%-е растворы; хлороводородная кислота (HCl) — конц.; раствор аммиака — 2,5%-й; метиловый оранжевый — 0,1%-й раствор; нитрат серебра AgNO_3 — 1%-й раствор; серная кислота H_2SO_4 (конц.).

Посуда. Колба мерная емкостью 100 см³; пипетка на 20 см³; стаканы емкостью 100, 300—400 см³; стеклянная палочка с резиновым наконечником; воронка; асбестовая сетка; фильтр — белая лента.

Ход работы

Для анализа берут навеску доломита около 1,5 г на аналитических весах. Навеску переносят в мерную колбу на 50,0 см³ и растворяют в небольшом количестве раствора хлороводородной кислоты, затем доводят объем до метки H_2O и перемешивают.

Аликвоту раствора (20,0 см³) пипеткой переносят в стакан вместимостью 300 см³, разбавляют водой до 100 см³ водой, прибавляют 1 см³ метилового оранжевого и 50 см³ 4,5%-го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Нагревают раствор почти до кипения и медленно, по каплям, при перемешивании добавляют 2,5%-й раствор аммиака до перехода розовой окраски индикатора в желтую. Стакан с осадком помещают в сосуд, наполненный холодной водой. Выдерживают осадок в течение часа, меняя для охлаждения воду в сосуде. После созревания осадка жидкость декантируют через бумажный фильтр (белая лента). Затем 2—3 раза промывают осадок методом декантации 0,1%-м раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, переносят осадок на фильтр и промывают на фильтре 2—3 раза тем же раствором до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Полученный осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переосаждают. Для этого осадок растворяют в 50 см³ горячей разбавленной (1:100) HCl, затем раствор разбавляют в два раза и добавляют к нему 1 г оксалата аммония, растворенного в небольшом количестве горячей воды; смесь нагревают и снова осаждают оксалат кальция, нейтрализуя кислый

раствор аммиаком. Осадок промывают 0,1%-м раствором оксалата аммония и высушивают, затем вместе с фильтром помещают в тигель, и после озоления фильтр прокаливают до полного разложения оксалата.

К осадку, состоящему из CaCO_3 и CaO , после охлаждения тигля добавляют 2–3 капли воды и 5–6 капель конц. H_2SO_4 . Воду и кислоту приливают к осадку медленно по стенке тигля, удерживая его в наклонном положении, выжидая некоторое время после прибавления каждой капли, пока тигель остынет. Затем тигель устанавливают на асбестовую сетку и нагревают на плитке под тягой до полного прекращения выделения паров H_2SO_4 . Прокаливание тигля с CaSO_4 доведут до постоянной массы на открытом пламени горелки. Массу кальция рассчитывают в пересчете на CaO по формуле

$$m(\text{CaO}) = m(\text{CaSO}_4) \cdot fV_k / V_n,$$

где $f = m(\text{CaO}) / m(\text{CaSO}_4)$.

По результатам оформляется отчет в соответствии с требованиями.

Контрольные вопросы

1. Какую массу пирита, содержащего около 30 % серы, нужно взять для анализа, чтобы образовалось 0,3 г осадка BaSO_4 ?
2. Какой объем раствора аммиака с массовой долей 5 % потребуется для осаждения полуторных оксидов из навески силикатной породы массой 1,5 г, содержащей 6 % Fe_2O_3 и 14 % Al_2O_3 , при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ?
3. Какую массу технического хлорида бария, содержащего около 97 % $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, следует взять для получения 0,3 г BaSO_4 ?
4. Вычислить потери Ca (г и %) за счет растворимости осадка оксалата кальция, если к 20,0 см³ раствора, содержащего 0,1 г кальция, прибавили 35,0 см³ 0,25 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.
5. Навеску органического соединения, состоящего из С, Н, О массой m_1 (г), сожгли до CO_2 и H_2O . Увеличение массы трубки с щелочью за счет поглощения CO_2 составило m_2 (г). Увеличение массы трубки, наполненной CaCl_2 , за счет поглощения H_2O составило m_3 (г). Вычислить массовые доли (%) С, Н, и О в анализируемых соединениях и привести их эмпирические формулы:

Вариант	m_1 , г	m_2 , г	m_3 , г
1	0,0382	0,0729	0,0448
2	0,0432	0,0949	0,0519
3	0,0311	0,0621	0,0254

- Вычислить, сколько Na_2CO_3 потребуется для превращения 0,25 г BaSO_4 в 200 см³ раствора в BaCO_3 на 90 %.
- Какой объем раствора MgCl_2 с массовой долей 20 % ($\rho = 1,17$ г/см³) потребуется для осаждения MgNH_4PO_4 из навески фосфорита массой 5,0 г, содержащего около 25 % P_2O_5 , если осадитель добавляется в полуторакратном количестве?
- Вычислить массовую долю (ω , %) Fe_3O_4 , если из навески руды массой 0,5000 г получили 0,3989 г Fe_2O_3 .
- Вычислить гравиметрический фактор для определения вещества, если анализ выполняется по схеме, указанной в таблице:

Вариант	Определяемое вещество	Схема анализа
1	NH_3	$(\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \rightarrow \text{Pt}$
2	As	$\text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$
3	HF	$\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
4	SO_4^{2-} , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
5	P_2O_5	$\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \rightarrow \text{PbMoO}_4$

- Из навески силикатной породы массой 1,0000 получили 0,1015 г смеси NaCl и KCl . Из этой смеси осадили 0,2040 г K_2PtCl_6 . Вычислить массовые доли (%) Na_2O и K_2O в силикате.

2.1. Методы молекулярной спектроскопии

Методы, основанные на измерении поглощения молекулами электромагнитного излучения в видимой и УФ-областях спектра, наиболее широко применяются в аналитической практике. Эти методы традиционно называются фотометрическими, и они используются для исследования состава вещества, количественного определения его компонентов, определения степени чистоты вещества, установления его строения и т. д. Изменение интенсивности монохроматического света при поглощении его слоем раствора, содержащего молекулы, способные к поглощению квантов света данной длины волны, описывается законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c \ell},$$

где I — интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 — интенсивность падающего на раствор света; ε — молярный коэффициент светопоглощения вещества, $\text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; коэффициент поглощения света — постоянная величина, характерная для каждого окрашенного вещества и зависящая от его природы, называемая экстинкцией; c — концентрация окрашенного вещества в растворе, моль/дм^3 ; ℓ — толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Если прологарифмировать уравнение закона Бера и изменить знаки на обратные, то уравнение примет вид:

$$\lg I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot \ell.$$

Величина $\lg I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot \ell$ является очень важной характеристикой окрашенного раствора; ее называют оптической плотностью раствора и обозначают буквой A :

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot \ell.$$

Из этого уравнения вытекает, что оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного раствора и толщине слоя раствора. Таким образом, чтобы определить концентрацию окрашенного раствора, необходимо измерить его оптическую плотность.

Если концентрация вещества в растворе выражена в моль/л, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент поглощения называют молярным коэффициентом поглощения. Молярный коэффициент светопоглощения вещества зависит не от концентрации раствора, толщины поглощающего слоя, интенсивности светового потока, а от длины волны проходящего света. Молярный коэффициент светопоглощения численно равен оптической плотности раствора с концентрацией окрашенного вещества 1 моль/л, измеренной при данной длине волны в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Для полос, соответствующих разрешенным электронным переходам, молярный коэффициент поглощения принимает значение 10^3 – 10^5 . Обычно сами определяемые вещества имеют сравнительно низкие молярные коэффициенты поглощения. Поэтому в фотометрии, как правило, стадии собственно фотометрического определения предшествует стадия образования фотометрируемого соединения, т. е. осуществляется химическая реакция, приводящая к возникновению веществ, характеризующихся значительно большими значениями молярного коэффициента светопоглощения по сравнению с исходными химическими формами анализируемых веществ.

Одним из основных принципов, лежащих в основе фотометрических методов анализа, является принцип аддитивности оптических плотностей — оптическая плотность смеси соединений, не взаимодействующих между собой, равна сумме парциальных оптических плотностей:

$$A_{\lambda} = \sum \varepsilon_{\lambda i} \cdot c_i \cdot \ell,$$

где $\varepsilon_{\lambda i}$ — молярный коэффициент светопоглощения i -го вещества при данной длине волны; c_i — концентрация этого вещества в смеси.

При выводе основного закона светопоглощения было постулировано, что:

- 1) происходят только однофотонные переходы;
- 2) маловероятно взаимодействие молекул или атомов, находящихся в основном и возбужденном состояниях;
- 3) излучение от источника монохроматично;
- 4) пучок лучей падающего светового потока параллелен, что обеспечивает постоянство толщины светопоглощающего слоя;
- 5) отсутствуют фотохимические процессы.

Эти допущения касаются как самой поглощающей среды, так и инструментальных средств проведения химического анализа.

Наблюдаемые отклонения от закона могут быть вызваны следующими причинами: концентрация поглощающих частиц столь велика, что между ними происходят электростатические взаимодействия. В результате этого оптическая плотность перестает быть пропорциональна концентрации. В разбавленных растворах электростатические взаимодействия пренебрежимо малы.

В результате побочных реакций частиц определяемого вещества между собой (ассоциация, диссоциация) или с растворителем могут получаться продукты с другими молярными коэффициентами поглощения. Поэтому измерения проводят в растворах с концентрацией определяемого вещества, как правило, не выше 0,01 М.

При использовании недостаточно монохроматического света наблюдаются отклонения концентрационной зависимости оптической плотности от линейности. Этот эффект особенно выражен в случаях, когда молярный коэффициент поглощения сильно зависит от длины волны, т. е. на краях полосы поглощения. Поэтому количественный анализ проводят при длине волны (λ), соответствующей максимуму поглощения.

Приборы для фотометрического анализа

Фотоэлектроколориметры. Эти приборы предназначены для измерения коэффициентов пропускания или оптической плотности растворов в видимой области спектра (400–760 нм) и в прилегающих к ней ультрафиолетовой (300–400 нм) и инфракрасной (760–1000 нм) областях. Принципиальные схемы фотоэлектроколориметров приведены на рис. 4, а, б.

Основными узлами их являются: источник света, набор светофильтров, кюветное отделение, приемник света и регистрирующее устройство. В качестве источников света обычно используют различные лампы накаливания, а для работы в УФ-области — либо ртутные кварцевые лампы, либо для работы в ближней УФ- и видимой областях спектра — лампы накаливания с иодным циклом. Приемниками света служат фотоэлементы или фотодиоды. Процесс измерения сводится к сравнению пропускной способности растворителя

или холостого раствора, принимаемого за 100 %, и испытуемого раствора.

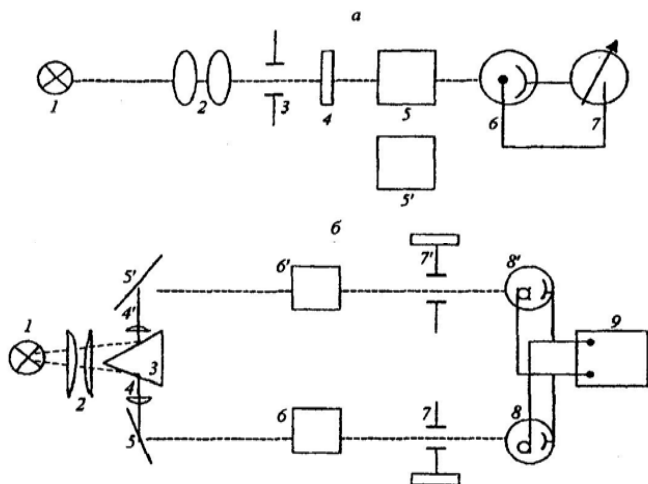


Рис. 4. Принципиальная схема однолучевого и двухлучевого фотоколориметров: *a* — однолучевого (1 — источник света, 2 — конденсатор, 3 — диафрагма, 4 — светофильтр, 5 и 5' — кювета с исследуемым раствором и раствором сравнения соответственно; 6 — фотоэлемент, 7 — микроамперметр); *б* — двухлучевого (1 — источник света, 2 — конденсатор, 3 — светоделитель потоков, 4 и 4' — фокусирующие линзы, 5 и 5' — поворотные зеркала, 6 — кювета с растворителем или раствором сравнения, 6' — кювета с исследуемым раствором, 7 и 7' — компенсационная и измерительная диафрагмы, 8 и 8' — фотоэлементы, 9 — гальванометр)

Схемы проведения фотометрического анализа

В фотоколориметрическом анализе применяют несколько методов определения концентрации.

Метод сравнения, или метод одного эталона. Измеряют оптические плотности исследуемого (A_x) и стандартного ($A_{ст}$) растворов при одной и той же толщине поглощающего слоя и длине волны. Применяя основной закон светопоглощения к сравниваемым растворам, имеем:

$$A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot \ell \quad \text{и} \quad A_{ст} = \varepsilon \cdot C_{ст} \cdot \ell.$$

Решая эти уравнения относительно концентрации C_x , получают расчетную формулу

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{\text{ст}}}.$$

Метод калибровочного (градуировочного) графика. Измеряют оптические плотности стандартных растворов с известной концентрацией. По полученным данным строят график (рис. 5), откладывая на оси ординат значения оптической плотности стандартных растворов, а на оси абсцисс — соответствующие им значения концентрации.

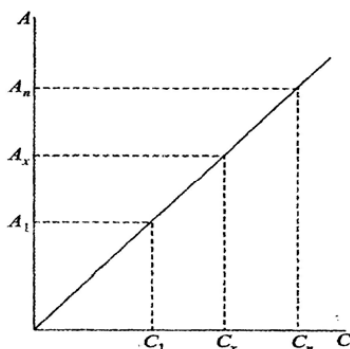


Рис. 5. Калибровочный график: A — оптическая плотность раствора; C — концентрация определяемого вещества

Затем измеряют оптическую плотность исследуемых растворов и по графику находят их концентрации. Достоинство этого метода состоит в том, что его можно использовать и при наличии отклонений от закона Бугера — Ламберта — Бера. В случае нелинейности графика число точек, по которым он строится, должно быть достаточно велико, чтобы уверенно установить характер зависимости. Этот метод удобен для серийных определений.

Метод добавок. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. Затем к нему добавляют известное количество определяемого вещества и снова измеряют оптическую плотность A_{x+a} . Неизвестную концентрацию определяемого вещества находят путем сравнения оптической плотности исследуемого раствора и раствора с добавкой. Расчетная формула для метода добавок будет иметь вид:

$$C_x = C_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x},$$

где C_a — концентрация добавки в фотометрируемом растворе.

Концентрация определяемого вещества может быть определена графически. В этом случае готовят серию растворов (3–4 раствора), содержащих одинаковые объемы анализируемого вещества, вводят стандартные растворы с возрастающими концентрациями определяемого вещества (добавки), измеряют оптические плотности растворов относительно холостого раствора и строят график зависимости оптической плотности от концентрации добавки (рис. 6).

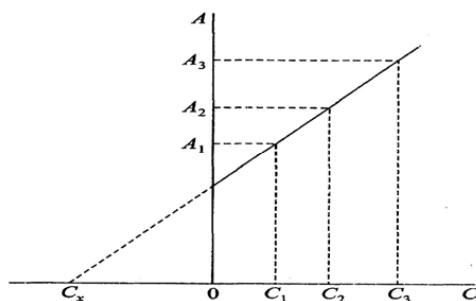


Рис. 6. Калибровочный график в методе добавок: A — оптическая плотность раствора; C — концентрация добавки стандартного раствора

Расстояние от нуля до точки пересечения прямой с осью абсцисс соответствует (по модулю) концентрации определяемого вещества. Метод добавок создает одинаковые условия при фотометрировании исследуемого и стандартного растворов и позволяет уменьшить влияние примесей на результаты анализа.

Общие указания

При выполнении лабораторных работ необходимо руководствоваться перечисленными рекомендациями:

1. Внимательно изучить методику выполнения лабораторной работы.
2. Строго следовать методике приготовления растворов, так как рекомендуемые условия получения фотометрируемого образца оптимизированы. При приготовлении растворов объемы стан-

дартного раствора определяемого вещества и объемы анализируемых растворов следует отмерять с максимальной точностью (пипеткой, бюреткой). Конечные объемы должны быть одинаковыми, поэтому их следует готовить в мерных колбах или градуированных пробирках. Растворы, предназначенные для градуировки фотометрического прибора, и анализируемые растворы желательно готовить одновременно.

3. Кюветы, предназначенные для измерения поглощения растворов, должны быть тщательно очищены. Их моют концентрированной HCl, промывают дистиллированной водой и насухо вытирают снаружи. Загрязненные органическими веществами кюветы рекомендуют предварительно очищать органическими растворителями. Во всех случаях кювету перед заполнением ополаскивают небольшой порцией анализируемого раствора. Заполняют кювету до такого уровня, чтобы световой поток полностью проходил через слой раствора.

4. Кюветы следует устанавливать в кюветное отделение прибора всегда в строго определенное положение во избежание погрешностей, связанных с отражением и рассеянием светового потока. Для установки кювет в кюветное отделение используют специальный кюветодержатель. Следует избегать вытекания раствора из кюветы на ее внешние стенки, так как это сказывается на прозрачности кюветы и вызывает коррозию кюветодержателя и кюветного отделения.

5. Познакомиться с описанием и порядком измерения на фотометрическом приборе. Включить прибор за 15 мин до начала измерений. Отсчет по измерительной шкале прибора необходимо сделать несколько раз, повторив процедуру настройки шкалы, до получения воспроизводимых результатов.

Лабораторная работа 25

Фотометрическое определение никеля диметилглиоксимом в присутствии окислителей

Сущность определения никеля диметилглиоксимом в присутствии окислителей. В щелочной среде в присутствии окислителя никель образует с диметилглиоксимом растворимый в воде красно-коричневый комплекс. Установлено, что в результате реакции происходит окисление никеля, вероятно, до Ni^{3+} . В зависимости от того, проводится реакция в среде аммиака или среде щелочи,

образуются два различных комплекса, отличающиеся своими спектральными характеристиками. Комплекс, образующийся в щелочной среде, характеризуется интенсивной полосой поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$ и $\varepsilon_{\text{max}} = 1,3 \cdot 10^4$. Для аналитических целей лучшим окислителем является иод, так как получающееся в его присутствии комплексное соединение устойчиво во времени. Кроме того, избыток иода не окисляет диметилглиоксим, что позволяет добиться хорошей воспроизводимости результатов фотометрических определений. Определению никеля описанной фотометрической реакцией мешают катионы многих элементов. Их чаще всего маскируют тартратами или цитратами.

Ход определения

В 5–10 мерных колб вместимостью 50,0 см³ вводят 20 см³ воды, стандартный раствор никеля с содержанием (мг): 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и т. д., затем добавляют 0,5 см³ раствора иода, 0,5 см³ раствора диметилглиоксима. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Через 10 минут растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график.

Аликвотную часть анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 см³, разбавляют водой до 20 см³ и далее проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки. Спустя 10 минут после приготовления раствор фотометрируют относительно воды. Содержание никеля находят по калибровочному графику.

С помощью метода наименьших квадратов (МНК) находят параметры калибровочного графика ($y = b \cdot x$), определяют доверительные интервалы для y , b , x . Вычисляют относительную ошибку определения содержания никеля. По выполненной работе оформляется отчет. В отчете должны содержаться ответы на контрольные вопросы.

Лабораторная работа 26

Определение содержания железа (III)

Фотоколориметрическое определение железа (III) основано на взаимодействии его с SCN^- -ионами, сопровождающемся образованием железо-роданидных комплексов, окрашивающих раствор в кроваво-красный цвет, тем более интенсивный, чем больше Fe^{3+} -ионов содержалось в растворе. Эта реакция весьма чувствительна и позволяет определять железо при содержании его в растворе 10^{-7} г/см³.

Необходимые реактивы: стандартный раствор соли железа, содержащий 0,1 мг/см³ Fe^{+++} ; роданид аммония, 25%-й раствор; азотная кислота (пл. 1,15 г/см³); серная кислота (пл. 1,84 г/см³).

Ход определения

1. *Приготовление стандартного раствора соли железа.* Навеску 0,864 г химически чистых железоаммонийных квасцов растворяют в воде, подкисляют 5 см³ серной кислоты, дистиллированной водой доводят объем раствора до 1 дм³ и тщательно взбалтывают. Из полученного раствора отбирают 10 см³ и в мерной колбе емкостью 100 см³ доводят дистиллированной водой до метки. В 1 см³ приготовленного таким образом раствора содержится 0,1 мг железа. Раствор пригоден только в день приготовления.

2. *Построение калибровочного графика.* Для построения графика готовят растворы с определенной концентрацией железа из стандартного раствора соли железа (пункт 1). В стакан емкостью 100 см³ отбирают пипеткой 10 см³ стандартного раствора соли железа, прибавляют 50 см³ дистиллированной воды и 1 см³ азотной кислоты, кипятят 2 мин и затем охлаждают. Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 см³, прибавляют 10 см³ 25%-го раствора NH_4SCN , перемешивают и доводят объем до метки дистиллированной водой; 1 см³ полученного раствора содержит 0,1 мг железа. Затем готовят 5 проб с содержанием железа 0,004, 0,012, 0,020, 0,028 и 0,036 мг/см³; для этого в мерные колбы емкостью 25 см³ отбирают пипеткой 1, 3, 5, 7 и 9 см³ соответственно полученного раствора и доводят объем до метки дистиллированной водой. В качестве раствора сравнения берут раствор, приготовленный точно таким же образом, исключая раствор соли железа. Далее растворы поме-

щают в кюветы 1 см и на приборе КФК-2 (или ФЭК-2) снимают спектр для пробы со средней концентрацией железа (3 или 4 проба) и определяют длину волны, соответствующую максимальной оптической плотности раствора. Затем определяют при этой длине волны оптическую плотность остальных растворов. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности (A) от концентрации Fe^{3+} -ионов.

3. *Определение содержания железа в образце.* В стакан емкостью 100 см³ отбирают пипеткой 3–5 см³ анализируемого раствора, прибавляют 50 см³ воды и 0,5 см³ азотной кислоты, кипятят пробу 2 мин и затем охлаждают. Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 см³, прибавляют 10 см³ 25%-го раствора NH_4SCN , перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой. Далее определяют оптическую плотность этого раствора при той же длине волны. Используя калибровочный график, находят содержание железа в образце.

Лабораторная работа 27

Определение меди в медных сплавах в виде аммиачного комплекса

Методика определения меди в медных сплавах основана на измерении светопоглощения медно-аммиачного комплекса, имеющего полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм и $\epsilon_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ дм}^3 \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Относительная погрешность определение меди составляет $\pm 0,2 \%$.

Ход определения

Необходимые реактивы: стандартный раствор сульфата меди (II) с содержанием меди 50 мг/см³; аммиак, 25%-й раствор.

1. *Построение градуировочного графика.* В шесть мерных колб вместимостью 25 см³ помещают стандартный раствор сульфата меди с содержанием меди (мг): 10, 50, 75, 125, 150, 175 соответственно в 10 см³ дистиллированной воды, добавляют 3 см³ раствора аммиака. Содержимое колб доводят до метки. Полученные растворы фотометрируют в кюветах $cl = 0,5$ см при $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм относительно выбранного раствора сравнения и строят градуировочный график в координатах $A - c$ (мг/см³).

2. *Определение меди в сплаве.* Для определения меди в растворе медного сплава в мерную колбу вместимостью 25,0 см³ вводят 10 см³ воды, аликвоту анализируемого раствора, 3 см³ аммиака, содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор фотометрируют в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика, и находят количество меди в нем.

Массовую долю меди в образце медного сплава рассчитывают по формуле

$$\omega(\text{Cu}), \% = 100m_x \cdot V_0 / (V_a m_0),$$

где m_0 — масса образца, переведенного в раствор, г; V_0 — объем этого раствора, см³; V_a — аликвота анализируемого раствора, см³; m_x — содержание меди в анализируемом растворе, мг/см³.

Лабораторная работа 28

Определение хрома и марганца при совместном присутствии

Сущность работы. Спектрофотометрическое определение концентрации двух компонентов при наличии в спектре поглощения участка, в котором поглощает лишь один из компонентов.

Для определения хрома и марганца при совместном присутствии их окисляют соответственно до дихромата и перманганата. В растворе должны отсутствовать восстановители (в том числе и хлор-ионы). Вследствие того, что в спектре (рис. 7) имеется участок, в котором поглощает лишь один из компонентов (KMnO_4), концентрацию определяют по соотношениям:

$$c_1 = \left(\varepsilon_{2\lambda_2} \frac{D_{\lambda_1}}{\ell} - \frac{D_{\lambda_2}}{\ell} \cdot \varepsilon_{2\lambda_1} \right) / \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2} \text{ и } c_2 = \frac{D_{\lambda_2}}{\varepsilon_{2\lambda_2} \cdot \ell},$$

где c_1 и c_2 — соответственно концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KMnO_4 , моль/дм³; $\varepsilon_{1\lambda_1}$ — молярный коэффициент поглощения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при $\lambda_1 = 430$ нм; $\varepsilon_{2\lambda_1}$ и $\varepsilon_{2\lambda_2}$ — молярные коэффициенты поглощения KMnO_4 при $\lambda_1 = 430$ нм и $\lambda_2 = 550$ нм; D_{λ_1} и D_{λ_2} — оптические плотности раствора смеси при $\lambda_1 = 430$ нм и $\lambda_2 = 550$ нм; ℓ — толщина слоя раствора, см.

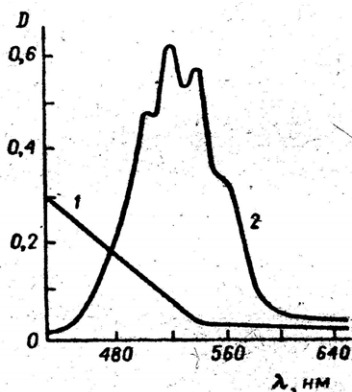


Рис. 7. Спектры поглощения водных растворов $K_2Cr_2O_7$ (кривая 1) и $KMnO_4$ (кривая 2)

Перед определением строят калибровочный график для $KMnO_4$ при 550 нм и 430 нм и для $K_2Cr_2O_7$ при 430 нм (рис. 8).

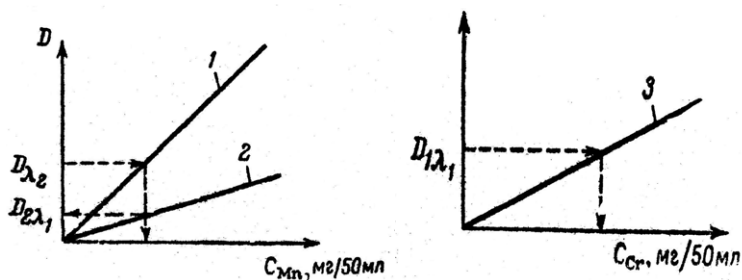


Рис. 8. Калибровочные графики для определения марганца и хрома при их совместном присутствии: 1 — $KMnO_4$ ($\lambda_2 = 550$ нм); 2 — $KMnO_4$ ($\lambda_1 = 430$ нм); 3 — $K_2Cr_2O_7$ ($\lambda_1 = 430$ нм)

Затем измеряют оптическую плотность D_{λ_2} при $\lambda_2 = 550$ нм и по графику определяют концентрацию марганца; влиянием $K_2Cr_2O_7$ при этой длине волны можно пренебречь. Измеряют оптическую плотность анализируемой смеси при $\lambda_1 = 430$ нм, которая равна сумме оптических плотностей компонентов при той же длине волны: $D_{\lambda_1} = D_{1\lambda_1} + D_{2\lambda_1}$ ($D_{1\lambda_1}$ — оптическая плотность раствора за счет поглощения света дихроматом и $D_{2\lambda_1}$ — перманганатом при $\lambda_1 = 430$ нм). Значение $D_{2\lambda_1}$ определяют по прямой 2, зная концентрацию мар-

ганца в исследуемой смеси, которая найдена с помощью прямой 1. По значению $D_{1\lambda_1}$ с помощью прямой 3 определяют концентрацию хрома в анализируемой смеси.

Ход работы

Необходимые реактивы:

- стандартный раствор KMnO_4 . Готовят 0,1 N раствор перманганата калия. Перед применением 9,1 см³ раствора разбавляют водой до 100,0 см³, полученный раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 см³;
- стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Навеску 0,2818 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в воде и доводят объем до 1 дм³. Раствор содержит 0,1 мг хрома в 1 см³;
- персульфат аммония, 25%-й раствор;
- азотнокислое серебро, 0,1%-й раствор;
- фосфорная кислота, плотность 1,7 г/см³;
- серная кислота, разбавленная (1:1).

1. *Построение калибровочных графиков.* При помощи полумикробюретки отбирают соответственно 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 см³ стандартного раствора перманганата калия в мерные колбы емкостью 50 см³, добавляют 5 см³ H_2SO_4 и разбавляют водой до метки. Аналогично готовят стандартные растворы дихромата калия. Затем на спектрофотометре измеряют оптические плотности стандартных растворов KMnO_4 при 550 и 430 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. Затем строят калибровочные прямые 1 и 2. Аналогично измеряют оптические плотности растворов дихромата калия при 430 нм и строят прямую 3.

2. *Определение содержания марганца и хрома в растворе.* К 20 см³ исследуемого раствора, содержащего 0,1–1,0 мг марганца и 0,1–1,0 мг хрома, прибавляют 1 см³ H_3PO_4 , 5 см³ H_2SO_4 и 2 см³ нитрата серебра, 5 см³ персульфата аммония и нагревают до кипения, пока окраска не перестанет усиливаться. Окрашенный раствор охлаждают, доводят объем до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность при 550 и 430 нм в кюветах 1 см. В качестве нулевого раствора можно использовать дистиллированную воду. По полученным данным с помощью графиков находят содержание марганца и хрома в растворе.

Контрольные вопросы

1. Как проводится выбор оптимальных условий фотометрических определений: а) длины волны; б) толщины светопоглощающего слоя; в) концентрации?
2. Молярный коэффициент светопоглощения дитизоната меди (II) в тетрахлориде углерода при $\lambda_{\text{эфф}} = 550 \text{ нм}$ равен $\epsilon = 4,52 \cdot 10^4$. Какую массовую долю (%) меди можно определить с дитизоном, если из навески образца сплава массой 1,00 г получают 25,00 см³ раствора дитизоната в CCl₄ и измеряют оптическую плотность 0,020 в кювете $\ell = 5,0 \text{ см}$?
3. Для анализа смесей метанол — вода измерено поглощение стандартных растворов при 1,94 мкм:

$\omega_{\text{(воды)}}, \%$	26,0	29,0	32,0	37,0
$A_{1,94}$	0,470	0,500	0,532	0,585

 Определить массовую долю (%) воды и метанола в смеси по следующим данным: 1) $A_{1,94} = 0,570$; 2) $A_{1,94} = 0,540$; 3) $A_{1,94} = 0,485$.
4. При определении железа в виде моносulfосалицилатного комплекса пропускание раствора, содержащего 0,115 мг металла в 25 см³ раствора, равно 54,5 % при толщине поглощающего слоя 2,00 см. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса.
5. Раствор, содержащий в 100 см³ воды 1,00 мг красителя, пропускает 80,0 % света с $\lambda = 436 \text{ нм}$ в кювете с $\ell = 1,00 \text{ см}$.
Рассчитайте:
 - а) % пропускания этого раствора в кювете с $\ell = 5,00 \text{ см}$;
 - б) толщину кюветы, чтобы величина пропускания раствора с удвоенной концентрацией оставалась прежней (80,0 %);
 - в) оптическую плотность раствора, содержащего 2 мг красителя в 100,0 см³ в кювете той же толщины;
 - г) концентрацию красителя в растворе (мг/дм³), при которой пропускание света в кюветах той же толщины достигает 50,0 %;
 - д) коэффициент поглощения раствора красителя (дм³ · мг⁻¹ · см⁻¹).

2.2. Электрохимические методы анализа

Общие принципы и классификация

Электрохимические методы анализа основаны на регистрации проявлений характеристических свойств веществ, являющихся термодинамическими или кинетическими параметрами процессов, протекающих в системах из двух электродов, погруженных в один и тот же раствор электролита или в два контактирующих друг с другом раствора электролитов. Подобные системы называют электрохимическими цепями.

Каждый электрод в электрохимической цепи имеет определенное значение электродного потенциала, которое представляет собой разность потенциалов между электродом и находящимся в контакте с ним раствором электролита, и в зависимости от того, какая характеристика процессов, протекающих в электрохимических цепях, рассматривается как аналитический сигнал и от условий его измерения электрохимические методы подразделяют на равновесную — это потенциометрия и неравновесную — это кондуктометрия, вольтамперометрия и кулонометрия.

В первом случае аналитическим сигналом является величина электродного потенциала индикаторного электрода, измеряемая в равновесных условиях, отвечающих случаю, когда величина тока в электрохимической цепи равна нулю. Индикаторным электродом в этом случае выбирается электрод, потенциал которого обратимо меняется при изменении концентрации определяемого вещества в контактирующем с ним растворе электролитов. Характер изменения потенциала индикаторного электрода описывается уравнением Нернста. Второй электрод служит электродом сравнения. Основное требование к нему — неизменность величины электродного потенциала при варьировании состава контактирующего с ним раствора.

Второму случаю, когда через электрохимическую цепь пропускают электрический ток от внешнего источника, соответствует ряд методов. В кондуктометрии аналитическим сигналом считается величина электропроводности раствора электролитов, являющаяся функцией их концентрации. Законы Фарадея, связывающие массу

электролитически выделяемого вещества и количество пропущенного через электрохимическую цепь электричества, лежат в основе метода кулонометрии.

Равновесные и неравновесные методы разделяются на прямые и косвенные. В первых непосредственно используется функциональная зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества. Во вторых определяемое вещество непосредственно не участвует в электрохимических процессах, а влияет на концентрацию электрохимически активного вещества, связывая его в неактивную форму, например, за счет реакций комплексообразования в растворах. Потому в косвенных методах соответствующий аналитический сигнал считается функцией количества электрохимически активного вещества.

Потенциометрическое титрование

Потенциометрический метод титрования основан на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор. Величина потенциала зависит от концентрации соответствующих ионов в растворе. Например, величина потенциала серебряного электрода, погруженного в раствор соли серебра, изменяется с изменением концентрации Ag^+ -ионов в растворе. Поэтому, измеряя потенциал электрода, погруженного в раствор данной соли неизвестной концентрации, можно определить содержание соответствующих ионов в растворе.

Электрод, по потенциалу которого судят о концентрации определяемых ионов в растворе, называют индикаторным электродом. Величину индикаторного электрода определяют, сравнивая ее с величиной потенциала другого электрода, который принято называть электродом сравнения. В качестве электрода сравнения может быть применен только такой электрод, величина потенциала которого остается неизменной при изменении концентрации определяемых ионов. Обычно в качестве электрода сравнения применяют нормальный водородный электрод. Потенциал нормального водородного электрода условно равен нулю, поэтому ЭДС (E_x) гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода и нормального водородного электрода сравнения, приравнивают к потенциалу индикаторного электрода:

$$E_x = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}},$$

при $E_{\text{ср}} = 0$, $E_x = E_{\text{инд}}$.

На практике часто в качестве электрода сравнения с известным значением электродного потенциала пользуются не водородным, а каломельным электродом.

Потенциал каломельного электрода во время работы практически не изменяется. Зависимость величины потенциала каломельного электрода (по сравнению с потенциалом нормального водородного электрода) от условий анализа приведена в табл. 12.

Электрод, потенциал которого хотят измерить, соединяют с электродом сравнения, и получившуюся ячейку включают в схему, измеряющую напряжение. Во время измерения напряжения поддерживают достаточно низкой силу тока (от 10^{-6} до 10^{-14} А), проходящего через ячейку. При малой силе тока характеристики ячейки не изменяются.

Таблица 12

Потенциал каломельного электрода
(по отношению к нормальному водородному электроду)

Концентрация раствора KCl	Потенциал каломельного электрода, В	
	при 25 °С	при 20 °С
Насыщенный	0,2458	0,2490
1 N	0,2819	0,2859
0,1 N	0,3369	0,3379

Потенциал электрода является функцией активности ионов. Например, потенциал серебряного электрода в растворе ионов серебра выражают уравнением

$$E = E_0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+},$$

где $E_0 = 0,7995$ В — нормальный потенциал для процесса, выражаемого уравнением $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$.

Следовательно, активность ионов серебра можно определять по величине потенциала.

Определение точки эквивалентности по потенциалу индикаторного электрода. Зависимость величины потенциала индикаторного электрода от концентрации раствора может быть использована для определения точки эквивалентности при титровании. В точке

эквивалентности, когда концентрация определяемого иона сильно уменьшается и становится практически ничтожной, происходит резкое изменение потенциала, регистрируемого чувствительным потенциометром.

Титрование, при котором точка эквивалентности определяется по скачку потенциала электрода, погруженного в раствор, называют потенциометрическим титрованием. Это титрование применяют при методах нейтрализации, оксидиметрии, осаждения, комплексообразования. Потенциометрическое титрование может быть с успехом применимо не только для титрования окрашенных и мутных растворов, когда индикаторные методы титрования применять нельзя. Потенциометрическое титрование широко применяют для определения слабых и очень слабых кислот и оснований, смесей кислот и оснований, смесей окислителей и восстановителей в неводных средах, для определения pH исследуемых растворов.

Для нахождения точки эквивалентности существуют различные графические, расчетные и инструментальные способы. Выбор способа нахождения точки эквивалентности определяется его удобством применения, характером кривой титрования, необходимой точностью определения и т. п. Так как максимальное изменение ЭДС потенциометрической ячейки наблюдается вблизи точки эквивалентности, то наиболее простым и удобным способом ее определения является графическое построение кривой титрования. При этом на оси абсцисс откладывают объем прилитого титрованного раствора (v), а на оси ординат — соответствующие значения ЭДС ячейки, которые могут быть выражены как в единицах напряжения (мВ, В), так и в других условных единицах (рН). Несколько более точно точка эквивалентности находится по пересечению ветвей дифференциальной кривой титрования, построенной в координатах

$$v - \frac{\Delta E}{\Delta v} \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v} \right).$$

Лабораторная работа 29

Определение величины pH раствора

Потенциал индикаторного электрода функционально связан с концентрацией ионов водорода. Водородный электрод, получаемый погружением платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью, в насыщенный газообразным водородом кислый раствор, находится в равновесии с ионами водорода:

$$E_{\text{H}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{H}^+}.$$

Так как потенциал водородного электрода равен нулю, то потенциал водородного электрода выражается формулой

$$E_{\text{H}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{H}^+}, \text{ или } E_{\text{H}} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+}.$$

При пользовании каломельным электродом, потенциал которого известен, значение E_x исследуемого раствора вычисляют по формуле

$$E_x = E_{\text{кал}} - E_{\text{H}},$$

так как $E_{\text{H}} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$, то

$$-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH} = \frac{E_x - E_{\text{кал}}}{0,059},$$

где E_x — ЭДС исследуемого элемента.

Ход работы

Потенциометр (рН-метр) включают в сеть, электроды тщательно промывают дистиллированной водой, а затем ополаскивают соответствующим буферным раствором. Наливают в стаканчик буферный раствор и погружают в него электроды. На панели прибора включают кнопку «рН», а реостат температурной компенсации устанавливают на отметку, соответствующую температуре буферного раствора. На шкале прибора должны быть показания, соответствующие величине рН буферного раствора. Если стрелка вольтметра отклоняется от этой величины, то проводят настройку прибора по трем буферным растворам. Затем промывают электроды дистиллированной водой и опускают в исследуемый раствор, снимают показания прибора по шкале рН.

Лабораторная работа 30

Определение хлороводородной и борной кислот в их смеси

Реактивы и оборудование:

- раствор NaOH примерно 0,1 М (готовят 100 см³);
- титрованный раствор 0,1000 М HCl;
- глицерин или маннит;
- исследуемая смесь HCl и H₃BO₃;
- химическая посуда: колба мерная (100,00 см³), пипетка (20,00 см³), цилиндр (100 см³), стаканчик для титрования (100–150 см³);
- потенциометрическая установка.

Определение основано на последовательном титровании кислот раствором гидроксида натрия. Борную кислоту нельзя оттитровать непосредственно вследствие малого значения константы диссоциации ($pK = 9,24$). Однако в присутствии глицерина, маннита и некоторых других веществ кислотные свойства борной кислоты усиливаются, и ее титрование в водном растворе становится возможным. Благодаря этому свойству борной кислоты удастся провести дифференцированное титрование ее смеси с сильной кислотой, например HCl. Сначала титруют смесь без добавления какого-либо вещества; при этом оттитровывается лишь сильная кислота. После этого добавляют в раствор глицерин (или маннит) и оттитровывают борную кислоту как одноосновную кислоту. На основании экспериментальных данных строят две кривые: одну в координатах $pH - V(NaOH)$, другую – в координатах $\Delta pH/\Delta V - V(NaOH)$ (рис. 9).

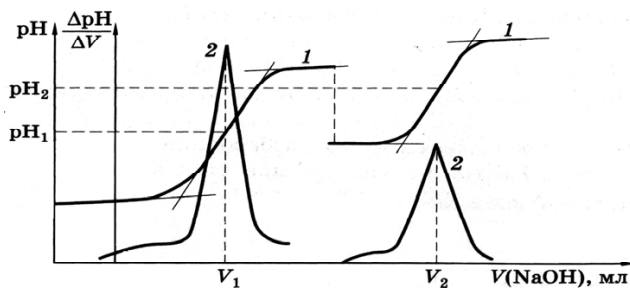


Рис. 9. Кривая потенциометрического титрования смеси HCl и H₃BO₃:
1 – раствором NaOH; 2 – дифференциальная кривая

Графическим способом находят V_1 — объем NaOH, израсходованный на титрование HCl, и V_2 — объем NaOH, израсходованный на титрование HCl и H_3BO_3 ; разность $V_2 - V_1$ соответствует объему титранта, затраченному на титрование борной кислоты.

Ход работы

Стандартизация раствора NaOH. Для установления концентрации раствора щелочи в стаканчик для титрования наливают точно отмеренный объем раствора щелочи, который приготавливают из расчета 0,1 М концентрации. Погружают в раствор электроды и включают магнитную мешалку. Определяют начальное значение рН (или ЭДС) раствора. Затем при перемешивании прибавляют к анализируемому раствору из бюретки порцию раствора кислоты. Записывают значение рН (или ЭДС) раствора. После прибавления каждой новой порции раствора кислоты записывают показания прибора. По окончании определения, т. е. когда рН раствора станет меньше 3,5, по полученным данным строят кривую титрования в координатах рН (ЭДС) — объем раствора титранта, находят рН (ЭДС) точки эквивалентности и эквивалентный объем, далее рассчитывают концентрацию щелочи.

Выполнение определения. Аликвоту исследуемого раствора в стакане для титрования разбавляют небольшим количеством дистиллированной воды, погружают в раствор стеклянный электрод и электрод сравнения, включают мешалку и проводят ориентировочное титрование, прибавляя раствор титранта порциями по 1,00 см³. По показаниям рН-метра обнаруживают первый скачок, отвечающий оттитровыванию соляной кислоты. Затем поднимают электроды из раствора, прибавляют в стаканчик ~1 г маннита или 10 см³ глицерина, тщательно перемешивают до полного растворения. Погружают электроды в раствор и продолжают титрование до обнаружения второго скачка рН, соответствующего оттитровыванию маннит-борной или глицерин-борной кислоты.

Выполняют точное титрование новой аликвоты раствора в тех же условиях, прибавляя в области КТТ титрант порциями по 0,2—0,3 см³. Содержание соляной кислоты (г) находят по первому скачку рН (V_1); борной — вычитая объем V_1 из общего расхода титранта (V_2), отвечающего суммарному содержанию соляной и борной кислот.

По экспериментальным данным строят кривые титрования и графически находят эквивалентные объемы титранта, вычисляют содержание кислот в контрольной пробе.

Лабораторная работа 31

Определение соляной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии

Дифференцированное титрование смеси соляной и уксусной кислот в водном растворе невозможно провести с достаточной точностью из-за отсутствия заметного скачка потенциала в первой ТЭ, соответствующей содержанию соляной кислоты. Поэтому титруют две аликвоты анализируемого раствора: в первой — в водной среде — находят объем стандартного раствора щелочи, эквивалентный суммарному содержанию кислот; во второй — в водно-ацетоновой среде — определяют содержание соляной кислоты. Последнее становится возможным вследствие уменьшения степени диссоциации уксусной кислоты в присутствии ацетона.

Реагенты и аппаратура:

- гидроксид натрия, 0,1000 М стандартный раствор; ацетон;
- потенциометр (рН-метр), индикаторный электрод — стеклянный, электрод сравнения — хлоридсеребряный.

Ход определения

В стакан для титрования помещают аликвоту анализируемой смеси HCl и CH_3COOH , прибавляют 20–30 см³ дистиллированной воды.

Проводят ориентировочное титрование, обнаруживая два скачка рН: первый — небольшой и второй — основной.

При точном титровании в водной среде стандартный раствор щелочи прибавляют равными порциями по 6 капель вблизи первого скачка рН, обнаруженного при ориентировочном титровании.

Отсутствие заметного первого скачка потенциала не позволяет установить точный расход раствора щелочи на титрование соляной кислоты. Вблизи второго скачка титруют порциями раствора щелочи по две капли, тем самым устанавливают объем раствора титранта, соответствующий суммарному содержанию обеих кислот (V_2).

Содержание соляной кислоты определяют в водно-ацетоновой среде, прибавляя к аликвотной части испытуемого раствора двой-

ной объем ацетона и титруя стандартным раствором щелочи порциями по 6 капель в области первого скачка (V_1).

Содержание соляной кислоты (г) рассчитывают с учетом объема V_1 , а уксусной кислоты — по разности объемов титранта, затраченного на суммарное титрование обеих кислот в водной среде и на титрование соляной кислоты в водно-ацетоновой смеси.

Лабораторная работа 32 **Определение иодидов и хлоридов в растворе** **при совместном присутствии**

При потенциометрическом титровании раствора смеси галогенидов возможно их дифференцированное определение. Титрование проводят стандартным раствором нитрата серебра, измеряя потенциал гальванического элемента из серебряного индикаторного электрода и электрода сравнения, используя цепь с переносом. Соединительный мостик (электролитический ключ) заполняют насыщенным раствором нитрата либо сульфата калия (но не хлорида).

При титровании галогенидов возникает гетерогенная система, в результате чего потенциал устанавливается медленно. Поэтому при точном титровании вблизи КТТ новую порцию титранта добавляют лишь после установления более или менее постоянного потенциала (дрейф потенциала не превышает 5–10 мВ/мин).

Для предотвращения значительной адсорбции галогенид-ионов осадком AgI титрование проводят в присутствии сильного электролита — нитрата или ацетата аммония.

Реагенты и аппаратура:

- нитрат серебра, 0,0200–0,0500 М стандартный раствор;
- тиосульфат натрия, насыщенный раствор;
- азотная кислота, раствор (1:1);
- аммиак, 10%-й раствор;
- индикаторный электрод — серебряная проволока или стержень;
- электрод сравнения — хлоридсеребряный;
- электролитический ключ, заполненный насыщенным раствором KNO_3 (K_2SO_4) (одно колено соединительного мостика отмечено резиновым кольцом).

Выполнение определения. К аликвотной части испытуемого раствора в стакане для титрования добавляют равный объем раствора нитрата или ацетата бария. Перед началом каждого титрования поверхность индикаторного электрода очищают от пленки галогенидов серебра. Для этого электрод опускают в 10%-й раствор аммиака (или концентрированный раствор тиосульфата) и затем тщательно промывают дистиллированной водой. Погружают в испытуемый раствор индикаторный электрод и конец мостика, отмеченный резиновым кольцом, и проводят ориентировочное титрование, обнаруживая два скачка потенциала.

Выполняют точное титрование, прибавляя титрант по 0,2 см³ в области обоих скачков. Объем титранта V_1 соответствует первому скачку потенциала, и по нему рассчитывают содержание иодид-ионов в растворе. Общий расход титранта (V_2), установленный по второму скачку потенциала, соответствует суммарному содержанию хлорид- и иодид-ионов. Разность $V_2 - V_1$ отвечает содержанию хлорида в растворе.

Примечание.

1. Растворы с осадком солей серебра следует выливать в специальные сосуды для переработки.
2. После завершения работы колено соединительного мостика, которое было опущено в титруемый раствор, ополаскивают раствором тиосульфата натрия или аммиака, затем дистиллированной водой.

Лабораторная работа 33

Определение титруемой кислотности кисломолочных продуктов

Реагенты и аппаратура:

- гидроксид натрия, 0,1000 М стандартный раствор;
- потенциометр (рН-метр), индикаторный электрод — стеклянный, электрод сравнения — хлоридсеребряный.

Метод основан на нейтрализации кислот, содержащихся в продукте, 0,1 М раствором гидроксида натрия до заданного значения рН 8,9. Титруемая кислотность молока обусловлена наличием анионов фосфорной и лимонной кислот, белков и растворенного диоксида углерода. Кислотность выражается в градусах Тернера —

это объем в см^3 0,1 N раствора NaOH, затрачиваемого на нейтрализацию 100 см^3 молока, разбавленного вдвое водой.

Кислотность свежевыдоенного молока в среднем составляет $16\text{--}18^\circ\text{T}$. При хранении молока кислотность повышается по мере развития в нем микроорганизмов. Повышение кислотности вызывает нежелательные изменения свойств молока, например, снижение устойчивости при нагревании. Поэтому титруемая кислотность — это критерий оценки качества заготавливаемого молока.

Подготовка проб. Молоко, молоко с наполнителями, сливки, простокваша, ацидофильное молоко, кефир, кумыс и другие кисломолочные продукты анализируют без предварительной подготовки.

В стакан вместимостью 50 см^3 отмеривают 20 см^3 дистиллированной воды и 10 см^3 анализируемого продукта. Смесь тщательно перемешивают.

Для мороженого и сметаны в стакане взвешивают 5 г продукта. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой, постепенно добавляют 30 см^3 воды и затем проводят измерения. Для творога и творожных изделий в фарфоровую ступку вносят 5 г продукта, тщательно перемешивают и растирают продукт пестиком. Затем количественно переносят продукт в стакан для титрования вместимостью 100 см^3 , смывая его небольшими порциями воды, нагретой до $35\text{--}40^\circ\text{C}$. Общий объем воды равен 50 см^3 . Затем смесь перемешивают и проводят измерения.

Ход анализа

В стакан с пробой продукта помещают стержень магнитной мешалки и устанавливают стакан на магнитную мешалку. Включают двигатель мешалки и погружают электроды в стакан с продуктом. По каплям добавляют раствор гидроксида натрия до pH 8,9.

Кислотность в градусах Тернера находят умножением объема (мл) раствора гидроксида натрия, затраченного на нейтрализацию определенного объема продукта, на следующие коэффициенты:

10 — для молока, молока с наполнителями, сливок, простокваши, ацидофильного молока, кефира, кумыса и других кисломолочных продуктов;

20 — для мороженого, сметаны, творога, творожных изделий.

Лабораторная работа 34

Определение кислотности (pH) мяса

В течение первых суток после убоя развитие посмертного окоченения приводит к снижению pH от 6,5–7,0 до 5,5–5,6. В связи с отсутствием поступления кислорода в мясо начинается анаэробный распад гликогена, при котором образуется молочная кислота и глюкоза. Накопление молочной кислоты приводит к снижению величины pH, в результате чего возрастает устойчивость мяса к действию гнилостных микроорганизмов, снижается растворимость белков, уровень их гидратации, величина водосвязывающей способности и т. п.

Подготовка проб. Для определения pH мяса готовят водную вытяжку в соотношении 1:10, для чего навеску образца мяса массой $10,00 \pm 0,02$ г тщательно измельчают, помещают в химический стакан вместимостью 100 см³ и экстрагируют дистиллированной водой в течение 30 мин при температуре окружающей среды при периодическом перемешивании стеклянной палочкой. Полученный экстракт фильтруют через складчатый фильтр и используют для определения величины pH.

Измерения проводят на любом приборе: pH-метре, иономере, потенциометре. Перед определением правильность показаний прибора проверяют по буферным растворам, pH которых равен 1,68; 6,70; 9,18. При необходимости прибор настраивают по этим буферным растворам. Электроды должны свободно размещаться в стаканчике, не касаться дна сосуда, после каждого измерения электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой.

По выполненной работе оформляют отчет. В отчете должны содержаться ответы на контрольные вопросы.

Контрольные вопросы

1. Привести схему установки для потенциометрических измерений.
2. Какой вид имеет кривая потенциометрического титрования смеси KCl и KJ с одинаковыми концентрациями компонентов стандартным раствором AgNO₃? Какой индикаторный электрод целесообразно использовать при этом титровании?

3. Навеску лекарственного препарата массой m (г), содержащего амидопирин ($M = 231,3$ г/моль) и индифферентные примеси, растворили в безводной уксусной кислоте, добавили дихлорэтан и оттитровали 0,1 М ($K = 0,9109$) HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Вычислить массовую долю (%) основного вещества в препарате по следующим результатам потенциометрического титрования:

$I(\text{HClO}_4)$, см³ 3,80 4,00 4,20 4,40 4,60 4,80 5,00 5,20 Е, мВ

при

$m = 0,1260$ г 355 360 382 523 579 597 611 620 Е, мВ

при

$m = 0,1256$ г 344 357 381 516 587 604 617

Положение точки эквивалентности определить по методу Грана.

2.3. Кондуктометрия

Кондуктометрический анализ

Метод кондуктометрии основан на измерении электропроводности анализируемого раствора.

Электрической проводимостью называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Ее единицей измерения является сименс (См). Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется движением ионов. По закону Ома для растворов электролита напряжение (В) между электродами равно

$$E = IR = I \cdot \rho \cdot l / S,$$

где I — сила тока, А; R — сопротивление, Ом; ρ — удельное сопротивление, Ом · см; S — сечение, см²; l — расстояние между электродами, см.

Величина $1/\rho$, обратная удельному сопротивлению электролита, называется удельной электрической проводимостью.

Удельная электрическая проводимость равна электрической проводимости 1 см³ раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см² при расстоянии между ними 1 см; единицей измерения является См/см.

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами. Удельная и эквивалентная проводимости связаны соотношением

$$\lambda = 1000 \kappa / c, \text{ см}^2/\text{моль-экв} \cdot \text{Ом},$$

где c — эквивалентная концентрация, моль-экв/л.

Известно несколько видов кондуктометрического анализа: прямая кондуктометрия, кондуктометрическое титрование, высокочастотное титрование и др.

Метод прямой кондуктометрии широко используется для контроля производственных процессов. Это распространенный способ детектирования в жидкостной хроматографии. Поскольку электропроводность является универсальным свойством ионов, измерение электропроводности позволяет детектировать любые ионы, выходящие из хроматографической колонки.

Приборы и техника измерений

Электродный лабораторный кондуктометр КЭЛ-1М предназначен для измерения электрической проводимости водных и неводных растворов кислот, щелочей и солей в диапазоне от $10 \cdot 10^{-7}$ до $10 \cdot 10^{-1}$ См/м. В основу работы прибора положено измерение силы тока в цепи чувствительного элемента. Шкала микроамперметра проградуирована в единицах электрической проводимости (См/м).

Прибор состоит из трех блоков: преобразователя первичного, преобразователя температурного и преобразователя измерительного.

Кондуктометрическое титрование выполняется с помощью установки, в комплект которой входят ячейка с жестко закрепленными в ней двумя электродами (обычно платиновыми), бюретка для раствора титранта, магнитная мешалка и прибор для измерения электрической проводимости или сопротивления раствора (рис. 10).

На рис. 11 изображен высокочастотный лабораторный титратор ТВ-6Л1. Работа титратора основана на измерении падения напряжения на ячейке в зависимости от изменения электрической проводимости, которая, в свою очередь, зависит от концентрации раствора. Регистрируют показания микроамперметра, прямо пропорциональные величине сопротивления раствора в ячейке.

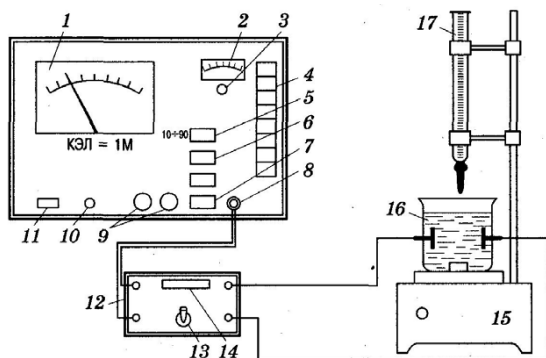


Рис. 10. Установка для кондуктометрического титрования:

- 1 — показывающий прибор; 2 — шкальное устройство корректора;
 3 — ручка корректора постоянной; 4 — переключатель диапазонов;
 5 — кнопка включения поддиапазона; 6 — кнопка корректора постоянной;
 7 — кнопка «Калибровка»; 8 — гнездо подключения калибровочной приставки;
 9 — регуляторы калибровки; 10 — индикатор включения прибора;
 11 — кнопка включения прибора в сеть; 12 — калибровочная приставка;
 13 — переключатель режимов «Калибровка» и «Работа»;
 14 — калибровочный резистор; 15 — магнитная мешалка;
 16 — ячейка с электродами; 17 — бюретка с раствором титранта

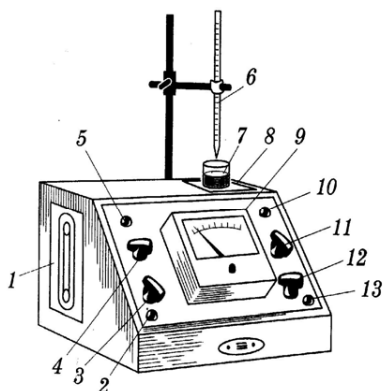


Рис. 11. Внешний вид высокочастотного титратора ТВ-6Л1:

- 1 — переключатель напряжения сети; 2 — тумблер включения мешалки;
 3 — ручка регулятора скорости перемешивания; 4 — ручка установки чувствительности; 5 — индикаторная лампа включения мешалки;
 6 — бюретка с раствором титранта; 7 — ячейка для титрования;
 8 — датчик; 9 — шкала микроамперметра; 10 — индикаторная лампа включения прибора; 11, 12 — ручки установки делений шкалы;
 13 — тумблер включения прибора

Кондуктометрическое титрование

При кондуктометрическом титровании эквивалентную точку определяют по изменению электропроводности раствора в процессе титрования.

Обычно изменение электропроводности в зависимости от количества прибавленного реагента наносят на график и по точке резкого изгиба кривой определяют эквивалентную точку. Представим себе, что электролит АВ титруется раствором электролита CD. Электролиты диссоциируют по схеме



Допустим, что ионы A^+ и D^- реагируют между собой, образуя практически слабо диссоциирующее или малорастворимое соединение AD. Электропроводность раствора будет изменяться в процессе титрования в основном по следующим причинам.

Ион A^+ , имеющий подвижность u_{A^+} , будет замещаться ионом C^+ с другой подвижностью u_{C^+} .

Степень диссоциации электролитов АВ, СВ и CD изменяется в процессе титрования.

С прибавлением раствора электролита CD изменяется суммарный объем раствора.

Выразить математически влияние всех трех факторов на величину электропроводности довольно трудно. В некоторых простых случаях можно иметь суждение о том, какого характера будет кривая изменения электропроводности в процессе титрования. Например, если электролиты АВ, CD и СВ диссоциированы полностью, а AD является практически недиссоциированным соединением, то при некоторых упрощениях можно показать, что изменение удельной электропроводности в зависимости от объема прибавляемого реагента может быть представлено в виде прямых линий, пересекающихся в эквивалентной точке.

Рассмотрим сначала, как будет изменяться удельная электропроводность раствора при приближении к эквивалентной точке. До эквивалентной точки в растворе будут присутствовать ионы A^+ , B^- и C^+ . Если раствор будет разбавленным, то с некоторым приближением удельная электропроводность раствора может быть вычислена из уравнения

$$\kappa = 10^{-3}(u_A c_A + u_B c_B + u_C c_C), \quad (1)$$

где κ — удельная электропроводность раствора; u_A, u_B, u_C — подвижность ионов; c_A, c_B, c_D — концентрация ионов.

Если обозначить через c_1 и c_2 начальные концентрации АВ и CD, выраженные в моль-эquiv/л, а через w и v соответственно — начальный объем раствора и объем прибавляемого реагента,

то

$$C_A = c_1 w - c_2 v / (w + v), \quad C_B = c_1 w / (w + v), \quad C_C = c_2 v / (w + v). \quad (2)$$

Подставив эти выражения в уравнение (1), после преобразований получим:

$$\kappa_1 1000 = c_1 w (u_A + u_B) / (w + v) + c_2 v (u_C - u_A) / (w + v). \quad (3)$$

Уравнение (3) может быть также записано в виде:

$$\kappa_1 10^3 = \kappa_0 10^3 w / (w + v) + c_2 v (u_C - u_A) / (w + v), \quad (4)$$

где κ_0 — удельная электропроводность раствора АВ до начала титрования.

Электропроводность раствора при дальнейшем прибавлении реагента CD будет обусловлена ионами C^+, B^- и D^- , так как концентрация ионов A^+ будет практически равна нулю. Удельную электропроводность можно будет вычислить из уравнения:

$$\kappa_2 1000 = c_1 w (u_B - u_D) / (w + v) + c_2 v (u_C + u_D) / (w + v), \quad (5)$$

где v — объем прибавленного раствора CD.

Уравнения (4) и (5) выражают зависимость удельной электропроводности от объема прибавленного раствора CD в первой и второй стадиях титрования и являются уравнениями кривых. Эквивалентную точку находят путем экстраполяции обеих линий до их пересечения.

Кондуктометрический метод особенно актуален в тех случаях, когда приходится титровать окрашенные и мутные растворы, в которых цвет индикатора замаскирован. Он может быть с успехом применен при изучении реакции нейтрализации или замещения в очень разбавленных растворах, в особенности для веществ, степень диссоциации которых очень мала. При благоприятных условиях кондуктометрическим титрованием можно получать данные с точностью до 1–2 %.

Лабораторная работа 35

Стандартизация раствора щелочи

Необходимые реактивы и оборудование

Раствор 0,1000 М соляной кислоты.

Исследуемый раствор щелочи (NaOH или KOH).

Химическая посуда: бюретка, пипетка на 10,00 см³, стакан на 100 см³.

Кондуктометр.

Ход работы

Исследуемый раствор (10,00 см³) наливают в стакан и разбавляют в 4–5 раз, в который погружают электроды. Отмечают начальное значение величины удельной электропроводности. Затем из бюретки при перемешивании прибавляют в исследуемый раствор титрант 0,1000 М HCl по 1,00 см³. По мере прибавления титранта измеряют удельную электропроводность (или сопротивление) раствора. Результаты титрования представляются в виде таблицы по форме

№ пробы	Титруемый раствор	Объем титранта, см ³	Величина удельной электропроводности, См/см

По полученным данным строят график зависимости удельной электропроводности раствора от объема прибавляемого реагента. Графически находят эквивалентную точку, рассчитывают концентрацию щелочи N_2 , моль-экв/дм³, по формуле

$$N_2 = N_1 \cdot V_1 / V_2,$$

где N_1 — концентрация титранта, моль-экв/дм³; V_1 — эквивалентный объем титранта, см³; V_2 — объем щелочи, взятой для титрования, см³.

Лабораторная работа 36

Анализ смеси серной кислоты и сульфата меди

Необходимые реактивы и оборудование

Раствор 0,1000 М соляной кислоты.

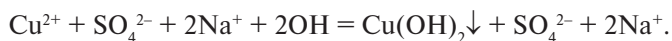
Раствор ~0,1 М NaOH.

Исследуемый раствор, содержащий сульфат меди и серную кислоту.

Химическая посуда: бюретка, пипетка на 10,00 см³, стакан на 100 см³.

Кондуктометр.

При титровании смеси серной кислоты и сульфата меди едким натром на кривой титрования будут два излома; до достижения первой точки эквивалентности (соответствующей нейтрализации серной кислоты) электропроводность будет уменьшаться. При дальнейшем прибавлении раствора едкого натра электропроводность практически изменяться не будет, так как ионы меди в растворе замещаются ионами натрия по реакции



Как только закончится реакция осаждения гидроксида меди, дальнейшее прибавление раствора едкого натра приведет к значительному возрастанию электропроводности раствора.

Анализ смеси серной кислоты и сульфата меди. Предварительно стандартизуют раствор едкого натра. Затем 10,00 см³ раствора, содержащего смесь серной кислоты и сульфата меди, наливают в сосуд для титрования, разбавляют водой до 30–40 см³ и титруют при перемешивании раствором едкого натра; после прибавления каждой порции титранта измеряют величину удельной электропроводности. Результаты заносят в таблицу (см. лабораторную работу 1). По полученным данным строят графическую зависимость электропроводности от объема раствора щелочи. Определяют точки эквивалентности титрования кислоты и ионов меди, после чего рассчитывают содержание H₂SO₄ и CuSO₄ в смеси.

Лабораторная работа 37

Определение соляной и уксусной кислот при совместном присутствии

Необходимые реактивы и оборудование

Раствор 0,1000 М соляной кислоты.

Раствор ~0,1 М NaOH.

Исследуемый раствор, содержащий хлороводородную и уксусную кислоты.

Химическая посуда: бюретка, пипетка на 10,00 см³, стакан на 100 см³.

Кондуктометр.

Реактивы: HCl, 0,05 N раствор; примерно 1 N NH₄OH раствор; CH₃COOH, 0,1 N раствор.

Определение основано на последовательном взаимодействии с раствором основания кислот, отличающихся друг от друга степенью ионизации. В первую очередь со щелочью взаимодействует сильная кислота, что вызывает резкое понижение электропроводности раствора вследствие связывания высокоподвижных водородных ионов.

При титровании слабой кислоты проводимость обычно возрастает, так как вместо слабого электролита образуется хорошо диссоциирующая соль. После точки эквивалентности проводимость резко возрастает благодаря появлению в растворе гидроксильных ионов, обладающих высокой подвижностью (рис. 12).

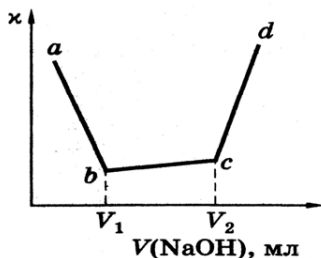


Рис. 12. Кривая кондуктометрического титрования смеси уксусной и хлороводородной кислот: V_1 — объем щелочи, пошедший на титрование HCl, объем V_2 — на титрование суммы HCl и CH₃COOH

Предварительно стандартизируют раствор едкого натра (см. лабораторную работу 35). 10,00 см³ раствора, содержащего смесь хлороводородной и уксусной кислот, наливают в сосуд для титрования, разбавляют водой до 30–40 см³ и титруют при перемешивании раствором едкого натра; после прибавления очередной порции титранта измеряют величину удельной электропроводности. Результаты заносят в таблицу (см. лабораторную работу 35). По полученным данным строят графическую зависимость электропроводности от объема раствора щелочи. Определяют точки эквивалентности титрования соляной и уксусной кислот, по полученным данным рассчитывают содержание HCl и CH₃COOH в смеси.

Ход определения смеси соляной и уксусной кислот. 100 см³ исследуемого раствора титруют кондуктометрически. Точка конца титрования соляной кислоты соответствует возрастанию электропроводности после ее закономерного уменьшения. Точка конца титрования уксусной кислоты отвечает излому на кривой титрования, соответствующему переходу к более резкому возрастанию значений электропроводности. Определение ведут аналогично (п. 1).

Лабораторная работа 38

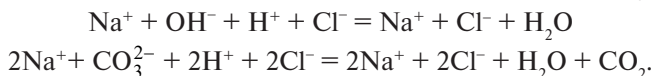
Определение соды и щелочи при совместном присутствии

Необходимые реактивы и оборудование

Раствор 0,1000 М соляной кислоты; исследуемый раствор, содержащий карбонат натрия и гидроксид натрия.

Химическая посуда: бюретка, пипетка на 10,00 см³, стакан на 100 см³. Кондуктометр.

Определение основано на последовательном титровании сильной кислотой (HCl) сильного основания и соли слабой кислоты и сильного основания (Na₂CO₃). При взаимодействии с HCl сначала реагирует сильное основание NaOH, а затем – более слабое Na₂CO₃:



Кривая титрования смеси соды со щелочью дает два излома. Объем титранта V_1 соответствует нейтрализации NaOH, объем $(V_2 - V_1)$ – нейтрализации Na₂CO₃. При нейтрализации щелочи электрическая проводимость линейно понижается, так как уменьшается

концентрация подвижных ионов OH^- . При взаимодействии кислоты с Na_2CO_3 электрическая проводимость практически не изменяется, так как при протонировании CO_3^{2-} в раствор вводится 2 моль Cl^- . Избыток кислоты после оттитровывания Na_2CO_3 вызывает резкое увеличение электрической проводимости раствора (рис. 13).

Ход работы

Исследуемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью $50,0\text{ см}^3$, доводят до метки водой и перемешивают. Пипеткой переносят $10,00\text{ см}^3$ полученного раствора для титрования и добавляют дистиллированную воду до полного погружения электродов. Проводят титрование исследуемого раствора, добавляя из бюретки по $0,5\text{ см}^3$ титранта и измеряя электропроводность. Результаты заносят в таблицу (лабораторная работа 35). Титрование прекращают после того, как обнаружат два излома на кривой титрования. По полученным данным строят график в координатах электрическая проводимость — объем титранта, по которому находят значения V_1 и V_2 . Далее рассчитывают массу NaOH и Na_2CO_3 в исследуемом растворе.

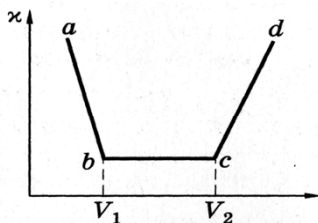


Рис. 13. Кривая кондуктометрического титрования смеси щелочи и соды

Лабораторная работа 39

Определение *n*-фенилендиамина в среде ацетона

Необходимые реактивы и оборудование

Ацетон CH_3COCH_3 .

n-толуолсульфиновая кислота $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_2$, 0,3 М раствор в ацетоне, приготовленный по точной навеске кислоты.

Химическая посуда: бюретка, мерная колба вместимостью $50,00\text{ см}^3$, пипетка на $10,00\text{ см}^3$, стакан на 100 см^3 .

Кондуктометр.

Определение *n*-фенилендиамина (ПФДА) основано на взаимодействии его с *n*-толуолсульфиновой кислотой (ПТСК) в среде ацетона. Взаимодействие происходит ступенчато: при титровании до первой точки эквивалентности электрическая проводимость раствора повышается, а до второй — понижается. После второй точки эквивалентности проводимость раствора снова повышается за счет избытка титранта. В соответствии с этим кривая титрования ПФДА раствором ПТСК имеет вид, изображенный на рис. 14.

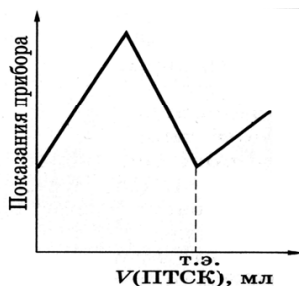


Рис. 14. Кривая кондуктометрического титрования *n*-фенилендиамина *n*-толуолсульфиновой кислотой в среде ацетона

Ход работы

Собирают установку для титрования. Бюретку заполняют раствором титранта. Навеску ПФДА массой 0,05–0,15 г, взятой на аналитических весах, растворяют в 30 см³ ацетона и переносят в электролитическую ячейку. Если необходимо, добавляют ацетон до погружения электродов в раствор. Ячейку закрывают крышкой и выполняют титрование в соответствии с указаниями, приведенными в лабораторной работе 35. Титрант приливают порциями по 0,20 см³ до тех пор, пока не обнаружат два излома на кривой титрования. После этого добавляют еще 4–5 порций титранта и заканчивают титрование. Результаты записывают в таблицу, строят кривую титрования в координатах показания прибора — объем титранта, находят объем, соответствующий второй точке эквивалентности, и рассчитывают массу ПФДА в анализируемой пробе.

По завершении работ оформляется отчет, который содержит титульный лист, указываются цель и задачи работы, дается крат-

кое описание сущности метода и краткое описание хода работы; результаты представляются в таблицах, приводятся графики и соответствующие расчеты, выводы. Ответы на контрольные вопросы оформляются на отдельном листе.

Контрольные вопросы

1. Определите удельную и эквивалентную электропроводность 1 М раствора хлорида калия в ячейке с электродами площадью $2,0 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними 15 мм, если сопротивление раствора составляет 50 Ом.

1. Навеску $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1406 г растворили в воде, и раствор довели до метки в мерной колбе вместимостью $50,00 \text{ см}^3$. При высокочастотном титровании $10,00 \text{ см}^3$ полученного раствора раствором ЭДТА получили следующие результаты:

$V_{\text{ЭДТА}}$, см^3 2,00 4,00 6,00 8,00 10,00 12,00 14,00 16,00

Показания прибора 53,0 43,5 34,5 26,0 17,0 20,0 21,5 23,0

Построить кривую титрования и вычислить титр раствора ЭДТА по никелю.

2. Для определения концентрации HF используют зависимость удельной электрической проводимости от содержания кислоты в растворе:

C_{HF} , моль/ дм^3 0,004 0,007 0,015 0,030 0,060 0,121 0,243

10^4 , См/см 2,5 3,8 5,0 8,0 12,3 21,0 36,3

Построить по этим данным калибровочный график в координатах $\lg(-\lg c_{\text{HF}})$ и с его помощью определить концентрацию фтороводородной кислоты, если ее удельная электрическая проводимость (10^4 , См/см) равна: 1) 3,2; 2) 9,2; 3) 14,4; 4) 20,1; 5) 28,2.

3. При титровании 50 см^3 соляной кислоты 1 N раствором гидроксида калия получены следующие результаты:

Объем 1 N раствора КОН, V , см^3	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
Удельная электропроводность, κ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3,20	2,50	1,85	1,65	2,35	2,95

Постройте калибровочный график и вычислите нормальность раствора соляной кислоты.

4. Анализируемую смесь HCl и CH_3COOH поместили в мерную колбу вместимостью $50,00 \text{ см}^3$ и довели водой до метки. При титровании $10,00 \text{ см}^3$ раствора $0,1 \text{ М NaOH}$ ($K = 1,104$) получили следующие результаты для трех вариантов смеси:

$V(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00
$\kappa \cdot 10^3 \text{ См, для раствора 1}$	2,50	2,20	1,90	1,93	1,96
$\kappa \cdot 10^3 \text{ См, для раствора 2}$	2,62	2,35	2,08	1,96	2,00
$\kappa \cdot 10^3 \text{ См, для раствора 3}$	2,66	2,39	2,12	2,02	2,04
$V(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
$\kappa \cdot 10^3 \text{ См, для раствора 1}$	2,00	2,20	2,50	2,85	3,20
$\kappa \cdot 10^3 \text{ См, для раствора 2}$	2,03	2,06	2,38	2,74	3,10
$\kappa \cdot 10^3 \text{ См, для раствора 3}$	2,08	2,11	2,25	2,60	2,96

Постройте кривую титрования и определите содержание кислот в исследуемом образце.

5. Навеску технического фенола массой m (г) перенесли в колбу вместимостью $50,00 \text{ см}^3$, растворили и довели до метки. При высокочастотном титровании $10,00 \text{ см}^3$ раствора $0,05 \text{ М}$ раствором NaOH ($K = 1,413$) получили следующие результаты:

$V(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	Показания прибора для вариантов		
	1	2	3
	$m = 0,2012 \text{ г}$	$m = 0,2108 \text{ г}$	$m = 0,1998 \text{ г}$
1,00	46	87	72,0
2,00	48	84	69,0
3,00	39	80	66,0
4,00	36	77	62,5
5,00	32	74	59,5
6,00	28	71	56,5
7,00	22	66	51,5
8,00	17	61	46,5
9,00	11	57	41,5
10,00	5	52	36,5

Построить кривую титрования и вычислить массовую долю (%) фенола в образце.

2.4. Рефрактометрия

Сущность метода и область его применения

Рефракцией называют явление преломления световых лучей на границе раздела двух различных по своей природе оптических сред. Слово «рефрактометрия» означает измерение преломления света. Так как преломление света оценивается по величине так называемого показателя преломления, то под рефрактометрией понимают измерение показателя преломления.

Рефрактометрическим анализом называют метод анализа, основанный на зависимости показателя преломления от состава системы. Эта зависимость устанавливается экспериментально путем определения показателя преломления для ряда стандартных систем известного состава.

На основании полученных данных вычерчивают калибровочный график в координатах: состав смеси — показатель преломления. При этом по оси составов откладывают содержание одного из компонентов в смеси. Имея такой график, можно определить показатель преломления смеси неизвестного состава и установить ее состав.

Преимуществами рефрактометрического метода анализа являются простота, точность, быстрота, возможность производить анализ, располагая весьма малым количеством вещества (0,05–0,5 г), возможность производить анализ без отбора пробы, пользуясь приспособлениями, вделанными в стенки реакторов, или применяя погружные рефрактометры.

Рефрактометрия широко применяется для количественного анализа различных бинарных систем. Обычными объектами анализа являются растворы спиртов, сахара, глицерина, кислот, оснований, солей.

Рефрактометрический метод может быть применен и для анализа тройных систем. Однако в этом случае необходимо установление зависимости от состава еще одного фактора (плотности, температуры кипения, вязкости, поверхностного натяжения и т. д.).

Большое значение имеет рефрактометрический метод для анализа разнообразных сложных систем. Сюда относятся различные

биологические и пищевые продукты, горючие и смазочные материалы, лекарственные препараты и др. Во многих случаях анализ таких систем упрощается за счет того, что часть компонентов смеси находится практически в постоянном соотношении. В этом случае оказывается возможным отдельное определение содержания только тех компонентов, концентрация которых является переменной, и суммарное определение всех остальных. Определение показателя преломления широко используется для установления степени чистоты вещества. Показатель преломления является одной из важнейших индивидуальных констант вещества, и присутствие примесей может заметно повлиять на его значение. Содержание примесей может быть установлено количественно.

Определение величины показателя преломления оказывает большую помощь при идентификации — установлении природы вещества, распознавании, с каким веществом имеет дело исследователь.

Как и при определении степени чистоты вещества, здесь трудно обойтись определением величины одного только показателя преломления — приходится также находить температуру кипения, плотность и т. д.

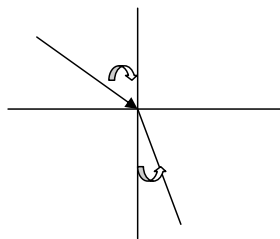
Затем найденные величины сравниваются с табличными, и таким образом устанавливается природа вещества. Рефрактометрические измерения имеют не только прикладной характер, а являются также важнейшим инструментом научного исследования и широко применяются, например, при определении строения органических и неорганических соединений, при исследовании растворов.

Теоретические основы рефрактометрического анализа

1. Показатель преломления. Явление преломления света, т. е. отклонение световых лучей от первоначального направления, происходящее на границе раздела двух сред, связано с различием в скорости распространения света в различных средах. Абсолютным показателем преломления света N для данного прозрачного вещества является отношение скорости света в вакууме $V_{\text{в}}$ к скорости распространения света в среде (в данном веществе) $V_{\text{с}}$:

$$N = V_{\text{в}} / V_{\text{с}}.$$

Так как скорость света в вакууме является предельной, то показатели преломления для всех веществ и любых сред будут больше единицы. Может быть доказано, что при всех обстоятельствах имеет место равенство $V_{\text{в}}/V_{\text{с}} = \sin \alpha / \sin \beta$, и следовательно, $N = \sin \alpha / \sin \beta$.



Исходя из того, что $N > 1$, следует, что $\sin \alpha > \sin \beta$ и $\angle \alpha > \angle \beta$.

Когда говорят о показателях преломления твердых и жидких тел, то обычно имеют в виду их относительные показатели преломления по отношению к воздуху. Эти величины обозначаются буквой n и называются просто показателем преломления.

Практически показатель преломления вещества относительно воздуха можно считать равным его абсолютному показателю преломления.

Величина показателя преломления зависит от природы вещества, длины волны падающего света, температуры и давления (влияние давления обычно учитывается только для газообразных веществ).

Зависимость показателя преломления от длины волны падающего света называют дисперсией.

Табличные значения показателей преломления чаще всего приводятся для желтой линии (линии D) в спектрах натрия и обозначаются n_D . Длина волны, соответствующая этой линии, $\lambda_D = 5893 \text{ \AA}$.

Так как показатель преломления для светового луча с любой длиной волны зависит и от природы вещества, то и дисперсия при прохождении света через различные вещества будет различной. Чем больше разница в показателях преломления для двух волн какой-либо длины λ_1 и λ_2 , тем, следовательно, больше дисперсия — рассеяние света данным веществом. Поэтому разность $(n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2})$ — так называемая частная дисперсия — может служить мерой дисперсии вещества.

Следует отметить, что вещества с весьма близкими показателями преломления могут иметь совершенно разную дисперсию. Поэтому определение дисперсии может помочь избежать ошибки при установлении природы вещества. И наоборот, совпадающие значения и показателя преломления, и дисперсии служат подтверждением правильности сделанного вывода.

При рефрактометрических измерениях должна быть учтена зависимость показателя преломления от температуры. При анализе измерения показателей преломления должны производиться при одной и той же температуре. Современные рефрактометры имеют приспособления для термостатирования, позволяющие делать измерения при данной заданной температуре.

2. *Молекулярная рефракция.* Показатель преломления вещества связан с его плотностью. Увеличение плотности вещества, которое может явиться следствием увеличения давления для газовых сред или следствием перекристаллизации твердого тела при переходе из одной аллотропической модификации в другую, ведет, как правило, к увеличению показателя преломления. Связь между показателем преломления и плотностью (ρ , г/см³) в самом общем виде может быть выражена следующим образом: $f(n) = r \cdot \rho$, где r — коэффициент пропорциональности, называемый удельной рефракцией.

Функция $f(n)$ имеет вид:

$$f(n) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2);$$

тогда $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = r \cdot \rho$, откуда

$$r = \rho \cdot (n^2 - 1)/(n^2 + 2), \text{ г/см}^3.$$

Поляризация вещества связана со смещением (деформацией) электронных оболочек атома относительно его положительно заряженного ядра. В результате электрические «центры тяжести» положительного и отрицательного электричества уже не совпадают в одной точке, и составленная из атомов молекула поляризуется, следовательно, и вещество в целом. Преломление света, т. е. рефракция, связано с поляризацией молекул вещества в электромагнитном поле видимого света, в результате которой поток световых частиц — фотонов отклоняется от первоначального направления.

Умножение удельной рефракции на молекулярный вес дает величину молярной рефракции вещества, см³/моль (формула Лоренца — Лорентца):

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

Величины удельной и молекулярной рефракции определяются только интенсивностью поляризации частиц вещества в электромаг-

нитном поле падающего света и зависят от способности этих частиц поляризоваться, что определяется только природой вещества и не зависит от внешних условий, температуры, давления и агрегатного состояния вещества. Таким образом, молекулярную рефракцию можно рассматривать как среднюю меру поляризуемости молекул. Удельная рефракция $r = \frac{R}{M}$ — это рефракция одного грамма вещества.

В связи с тем, что поляризация молекулы есть суммарный эффект поляризации входящих в ее состав атомов, численное значение молекулярной рефракции должно быть *суммой атомных рефракций*. Поэтому молекулярная рефракция является аддитивным свойством. Так, например, молекулярная рефракция этана C_2H_6 может быть представлена как сумма атомных рефракций углерода и водорода следующим образом:

$$R_{C_2H_6} = 2R_C + 6R_H.$$

Исходя из тех же соображений, молекулярная и удельная рефракции смеси веществ аддитивны и слагаются из соответствующих рефракций компонентов с учетом их количества в смеси. Так, например, для смеси бензола и толуола молекулярная рефракция будет равна

$$R_{(C_6H_6 + C_6H_5CH_3)} = R_{C_6H_6} \cdot N_{C_6H_6} + R_{C_6H_5CH_3} \cdot N_{C_6H_5CH_3},$$

где $N_{C_6H_6}$, $N_{C_6H_5CH_3}$ — мольные доли этих веществ в смеси.

В табл. 15 представлены атомные рефракции. Для экспериментального определения молекулярной рефракции необходимо измерить показатель преломления вещества и его плотность. Значение R вычисляется затем по формуле Лоренца — Лорентца. Полученные результаты могут быть сравнены со значением молекулярной рефракции, найденным как сумма атомных рефракций и рефракций связей по табличным данным в соответствии с гипотетической формулой исследуемого вещества. Достаточно удовлетворительное совпадение найденных в том и другом случае значений рефракций может служить подтверждением правильности представлений о составе и строении исследуемого вещества, составленных на основании данных химического анализа и изучении химических свойств. Допустимыми расхождениями могут считаться расхождения в 0,2–0,4 г/моль и для не очень сложных соединений 0,1–0,2 г/моль.

Аппаратура для рефрактометрических измерений

Для измерения показателя преломления применяют приборы — рефрактометры. Прибор имеет стационарную измерительную призму с острым преломляющим углом в 60° . Главным узлом для рефрактометров является призмный блок, состоящий из измерительной и осветительной призм. Тонкий слой жидкости при работе прибора находится между плотно прижатыми друг к другу гипотенузными гранями обеих призм. Поверхность гипотенузной грани осветительной призмы делается шероховатой.

Свет, входящий в слой исследуемой жидкости через осветительную призму, рассеивается этой поверхностью. Луч света поэтому пронизывает слой жидкости в разных направлениях. Часть лучей направляются почти параллельно плоскости соприкосновения призм. Однако, освещая жидкость таким образом, нельзя получить лучи, которые скользили бы строго вдоль гипотенузных граней призм. Поэтому лучи, направление которых в наибольшей степени совпадает с плоскостью раздела сред, все же преломляются под углом несколько меньшим предельного.

Предельным лучом видимое в зрительную трубу поле делится на светлую и темную части, граница между которыми при измерениях совмещается с перекрестьем. Однако граница эта, вследствие дисперсии белого света при прохождении через измерительную призму, оказывается нечеткой, размытой и окрашенной во все цвета радуги. Такое положение делало бы производство точных измерений совершенно невозможным, если бы не применение специального устройства — компенсатора дисперсии, главными деталями которого являются две призмы Амичи. Это так называемая *призма прямого видения, или призма Амичи*, состоящая из трех призм, склеенных вместе. Оптические характеристики их подобраны таким образом, что только желтые лучи, соответствующие по длине волны линии D в спектре натрия, входят и выходят из этой призмы, не меняя направления. Голубые и красные лучи отклоняются от этого направления на определенные углы, которые равны и пропорциональны по знаку тем углам, которые соответствуют отклонению лучей этих же цветов измерительной призмой рефрактометра. В результате суммирования равных и противоположных отклонений дисперсия

сводится к нулю, т. е. пучок лучей разного цвета после прохождения компенсатора собирается в один белый луч. Это позволяет получить резкую и четкую границу между светлой и темной половинами поля зрения. Направления луча, вышедшего из призмы, будет такое же, как и луча D . Измеренная величина показателя преломления будет соответствовать этому лучу, (n_D) несмотря на то, что для освещения применялся не монохроматический свет.

Лабораторная работа 40

Определение концентрации сахара в растворе

Определение концентрации сахара в растворе рефрактометрическим методом производят с помощью градуировочного графика.

Ход определения

1. Построение градуировочного графика. В стаканчиках по 50 см³ отвешивают на технических весах с точностью до 10⁻² г 1, 2, 3, 4, 8, 16, 25 г сахара, количественно переносят навески в мерные колбочки на 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Полученные растворы тщательно перемешивают. Затем на рефрактометре определяют показатель преломления, соответствующий каждому раствору.

2. По полученным данным строят калибровочную кривую в координатах: концентрация сахара г/л — по оси абсцисс, показатель — по оси ординат.

3. Производят измерения показателя преломления исследуемого раствора (выдается преподавателем). По найденному значению с помощью калибровочного графика определяют концентрацию сахара в исследуемом растворе.

Лабораторная работа 41

Определение содержания спирта в водном растворе

Ход определения

1. Построение калибровочной кривой. Приготавливают ряд стандартных растворов этилового спирта, отмеривая пипеткой (или точной бюреткой) в снабженные пробками пробирки следующие объемы этих жидкостей:

Спирт (см ³)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Вода (см ³)	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0

Определяют показатель преломления исследуемого раствора (выдается преподавателем) и затем по графику — количество содержащегося в нем спирта.

Аналогично определяется состав смеси двух органических жидкостей.

Лабораторная работа 42

Определение влаги в растительном масле

Сущность метода. Навеска исследуемого масла взбалтывается с определенным количеством глицерина. Затем смесь центрифугируется. Глицерин, поглотивший во время взбалтывания влагу из масла, отбирается для определения его коэффициента преломления. По разности значений коэффициента преломления глицерина до и после взбалтывания с маслом определяется процентное содержание влаги в масле.

Ход определения

Исследуемое масло в количестве 10–15 г отвешивают в сухую предварительно взвешенную пробирку. Туда же добавляют 1–2 г дистиллированного глицерина. Закрывают пробирку пробкой и смесь взбалтывают в течение 5 минут путем многократных опрокидываний пробирки. Затем пробирку помещают в центрифугу и производят центрифугирование.

После вторичного двухминутного взбалтывания смесь вновь центрифугируют в течение 2 минут. После разделения слоев определяют показатель преломления глицерина, отбирая его пипеткой на трех разных уровнях, и из полученных значений показателя пре-

ломления находят среднее. При измерениях должна соблюдаться постоянная температура.

Содержание влаги в процентах находят по следующей формуле:

$$x = 0,03 + \frac{760(n_0 - n)p}{m},$$

где n_0 — показатель преломления исходного глицерина; n — показатель преломления глицерина после взбалтывания с исследуемым маслом; p — навеска глицерина; m — навеска масла; 0,03 — поправка на остаточную равновесную влажность масла; 760 — фактор, значение которого было выведено в соответствии с тем, что при прибавлении 0,00076 г воды к 1 г глицерина коэффициент преломления последнего изменяется на единицу в четвертом десятичном знаке:

$$\frac{(n_0 - n)p \cdot 0,00076 \cdot 10^4 \cdot 100}{m} = \frac{760(n_0 - n)p}{m}.$$

Лабораторная работа 43 **Определение сахара в мороженом**

Сущность метода. Некоторое количество мороженого обрабатывают при нагревании 4%-м раствором хлористого кальция. При этом происходит осаждение белков. Определение производят по показателю преломления выделенной путем фильтрования сыворотки, в которой и содержится сахар. Концентрацию сахара находят по имеющимся для каждого сорта мороженого таблицам. Таблицы составлены на основании экспериментальных определений показателей преломления для сыворотки, выделенной из мороженого данного сорта, с различным содержанием сахара (табл. 13, 14).

Ход определения

На технических весах (с точностью до 0,01 г) отвешивают в широкой пробирке 10 г мороженого. К пробе приливают 1 см³ 4%-го раствора хлористого кальция и 10 см³ дистиллированной воды. Содержимое пробирки перемешивают и закрывают резиновой пробкой, в которую предварительно вставляется стеклянная трубка длиной 20–25 см диаметром 4–5 мм.

Пробирку опускают в стакан с кипящей водой так, чтобы в воде находилась вся пробирка. Кипячение длится 8–10 минут. Затем пробирку охлаждают в холодной воде до 20 °С.

Капли сконденсировавшейся на стенках воды смешивают с выделившейся сывороткой, и содержимое пробирки отфильтровывают через обыкновенный фильтр в чистый сухой стаканчик или пробирку. Затем определяют коэффициент преломления прозрачной сыворотки. По найденному значению n_D , пользуясь табл. 13 и 14, определяют процентное содержание сахарозы. Точность метода $\pm 0,3$ %.

Таблица 13

Содержание сахара в молочном мороженом

n_D	% сахара	n_D	% сахара	n_D	% сахара
1,3441	10,0	1,3467	13,4	1,3494	17,0
42	10,2	69	13,6	96	17,2
43	10,4	70	13,8	97	17,4
45	10,6	71	14,0	99	17,6
47	10,8	73	14,2	1,3500	17,8
48	11,0	75	14,4	02	18,0
50	11,2	76	14,6	04	18,2
51	11,4	77	14,8	05	18,4
53	11,6	79	15,0	07	18,6
54	11,8	81	15,2	08	18,8
56	12,0	82	15,4	10	19,0
58	12,2	83	15,6	12	19,2
59	12,4	85	15,8	13	19,4
61	12,6	87	16,0	15	19,6
62	12,8	88	16,2	16	19,8
64	13,0	89	16,4	18	20,0
65	13,2	91	16,6	—	—
—	—	93	16,8	—	—

Таблица 14

Содержание сахара в сливочном мороженом

n_D	% сахара	n_D	% сахара	n_D	% сахара
1,3443	10,0	1,3470	13,4	1,3496	16,8
45	10,2	71	13,6	97	17,0
47	10,4	73	13,8	99	17,2
48	10,6	75	14,0	1,3500	17,4
50	10,8	76	14,2	02	17,6
51	11,0	77	14,4	04	17,8
53	11,2	79	14,6	05	18,0
54	11,4	81	14,8	07	18,2
56	11,6	82	15,0	08	18,4
58	11,8	83	15,2	10	18,6
59	12,0	85	15,4	12	18,8
61	12,2	87	15,6	13	19,0
62	12,4	88	15,8	15	19,2
64	12,6	89	16,0	16	19,4
65	12,8	91	16,2	18	19,6
67	13,0	93	16,4	20	19,8
69	13,2	94	16,6	21	20,0

Лабораторная работа 44
Определение молекулярной рефракции
растворенного вещества

Сущность работы. Основываясь на аддитивности рефракции, можно определить рефракцию растворенного вещества по найденному на опыте значению рефракции раствора и известной или также установленной опытным путем рефракции растворителя. Такая методика часто применяется для определения рефракции твердых веществ. Однако необходимо иметь в виду, что для сильных электролитов могут иметь место отклонения от аддитивности вследствие поляризуемости ионов.

В этом определении при расчете удобнее пользоваться значениями удельных рефракций:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}.$$

Значение удельной рефракции соответствует, таким образом, одному грамму вещества. Если в растворе содержится g_p граммов растворителя и g_b граммов растворенного вещества, то рефракции, соответствующие данным их количествам, определяются следующими выражениями:

$$g_p \cdot r_p = \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \cdot \frac{g_p}{d_p} \quad \text{и} \quad g_b \cdot r_b = \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \cdot \frac{g_b}{d_b},$$

где r_p и r_b , n_p и n_b , d_p и d_b — удельные рефракции, показатели преломления и удельные веса соответственно растворителя и растворенного вещества.

Вес раствора составит $g = (g_p + g_b)$ г.

Тогда рефракция раствора будет равна

$$g \cdot r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{g}{d},$$

где n — показатель преломления раствора; d — его удельный вес.

В соответствии с правилом аддитивности

$$g \cdot r = \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \cdot \frac{g_p}{d_p} + \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \cdot \frac{g_b}{d_b}.$$

При замене весовых количеств растворенного вещества весовыми процентами получим:

$$g \cdot r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{100}{d} = \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \cdot \frac{(100 - a)}{d_p} + \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \cdot \frac{a}{d_b},$$

где a — содержание растворенного вещества в весовых процентах.

В соответствии с этим удельная рефракция растворенного вещества может быть найдена по выражению

$$r_b = \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_b} = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{100}{d} - \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \cdot \frac{100 - a}{d_p} \right] \cdot \frac{1}{a}.$$

Значение молекулярной рефракции очевидно определится из выражения

$$R = Mr_{\text{в}},$$

где M — молекулярная масса растворенного вещества.

Ход определения

Приготовить водный раствор исследуемого вещества (по заданию преподавателя) определенной весовой концентрации. Определяют плотность раствора и показатель преломления. Измерение производят при 20 °С. Далее в соответствии с найденными значениями и величинами плотности (0,9982) и показателя преломления (1,3330) воды рассчитывают рефракцию растворенного вещества.

Лабораторная работа 45

Определение процентного состава смеси двух органических жидкостей по значениям рефракций смеси и компонентов

Сущность работы. Зная качественный состав смеси, можно определить ее весовой состав по значениям рефракции смеси и ее компонентов. Рефракция смеси определяется опытным путем. Рефракции компонентов могут быть также рассчитаны на основании табличных значений показателей преломления и плотностей, составляющих смесь веществ (А и В). Если обозначить через x процентное содержание одной из жидкостей в смеси, то эта величина может быть найдена следующим образом:

$$100r_{(A+B)} = r_A(100 - x) + r_B \cdot x, \quad 100r_{(A+B)} = 100r_A - xr_A + xr_B,$$

$$100 \cdot [r_{(A+B)} - r_A] = x(r_B - r_A), \quad x = \frac{r_{(A+B)} - r_A}{r_B - r_A} \cdot 100.$$

Причем $r_B > r_A$, где $r_{(A+B)}$ и r_A, r_B — удельные рефракции смеси и компонентов.

Ход определения

Определяют показатель преломления и плотность исследуемой смеси при температуре, соответствующей табличным значениям этих величин для компонентов. Вычисляют значения удельных

рефракций. По найденным величинам рассчитывают процентный состав смеси.

Лабораторная работа 46

Идентификация вещества по значению его показателя преломления и молекулярной рефракции

Сущность работы. Величина молекулярной рефракции находится в прямой зависимости от природы и строения вещества. Если определить показатель преломления какого-либо вещества (органическая жидкость), а также его плотность, то по этим опытным данным, пользуясь таблицей свойств органических соединений, можно ориентировочно установить, какое соединение исследовалось. Если вычислить затем величину молекулярной рефракции по выражению

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

а также по сумме атомных рефракций и рефракций связей, то совпадение найденных численных значений послужит подтверждением правильности сделанных относительно природы вещества выводов. В табл. 15 приведены значения рефракций некоторых атомов и связей.

Таблица 15

Атомные рефракции и рефракции связей

C	2,418	N (первичные амины)	2,322
H	1,100	N (вторичные амины)	2,449
O" (карбонил)	2,211	N (третичные амины)	2,840
O < (эфиры)	1,643	S (меркаптаны)	7,69
O' (гидроксил)	1,525	CN (группа)	5,459
Cl	5,967	(двойная связь) > C = C <	1,733
Br	8,865	(тройная связь) > C ≡ C <	2,398
I	13,900		

Величины атомных рефракций приведены для желтой линии в спектре натрия.

Ход определения

А. Определение плотности жидкости. Плотность жидкости определяется пикнометрически. Пикнометр (мерная колбочка объемом 1—5 см³) тщательно промывают, высушивают и взвешивают вместе с притертой пробкой на аналитических весах. Затем пикнометр наполняют дистиллированной водой до кольцевой метки на его узком и высоком горлышке. Наполненный водой пикнометр выдерживают в термостате (можно в водяной бане) в течение 5—10 мин при той же температуре, при которой будет производиться определение показателя преломления. После этого пикнометр взвешивают. Таким же образом производят взвешивание пикнометра, наполненного исследуемой жидкостью. По разности в весе пикнометра, наполненного водой g_1 , и пустого пикнометра g_0 , отнеся разницу к плотности воды при данной температуре $d_{\text{H}_2\text{O}}$, которую находят по таблицам, устанавливают объем пикнометра:

$$v = \frac{g_1 - g_0}{d_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ см}^3.$$

Плотность исследуемой жидкости d_x будет равна

$$d_x = \frac{g_2 - g_0}{v} \text{ г/см}^3, \text{ т. е. } d_x = \frac{g_2 - g_0}{g_1 - g_0} d_{\text{H}_2\text{O}},$$

где g_2 — вес пикнометра с исследуемой жидкостью.

По этому выражению и производят вычисление плотности исследуемой жидкости.

Б. Определение показателя преломления. Для определения показателя преломления рефрактометр необходимо термостатировать. Воду при температуре 20 °С пропускают перед определением через камеры призмленного блока в течение 10 мин. После этого производят отсчет величины показателя преломления для исследуемого образца.

В. Расчет. Находят величину молекулярной рефракции по формуле Лоренца — Лорентца и сравнивают полученные значения с величиной, найденной по сумме атомных рефракций.

Контрольные задания

1. Сущность рефрактометрического метода анализа, области его применения.
2. Проведите математическую обработку данных, которые получены для построения калибровочного графика. Найдите доверительный интервал, в котором может находиться результат отдельного определения при доверительной вероятности $P = 0,95$ (применить критерий Стьюдента для малых выборок).
3. Вычислите мольную рефракцию бензола, $n_D = 1,5204$, $\rho = 0,869$ г/см³.
4. В чем заключается аддитивность атомной и мольной рефракций?
5. Поясните, от каких факторов зависит показатель преломления вещества.
6. Охарактеризуйте способы количественного анализа в рефрактометрии.

Библиографический список

1. Валова (Копылова), В.Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : практикум для бакалавров [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Д. Валова (Копылова). — М. : Дашков и К, 2017. — 200 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/94016>. — Загл. с экрана.
2. Золотов, Ю.А. Введение в аналитическую химию [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Ю.А. Золотов. — М. : Лаборатория знаний, 2016. — 266 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/84079>. — Загл. с экрана.
3. Решение задач по аналитической химии. [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Г.Н. Шрайбман [и др.]. — Кемерово : КемГУ, 2015. — 208 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/69992>. — Загл. с экрана.
4. Валова, В.Д. Физико-химические методы анализа : практикум [Электронный ресурс] / В.Д. Валова, Л.Т. Абесадзе. — М. : Дашков и К, 2016. — 224 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/72385>. — Загл. с экрана.
5. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе : практикум для студентов вузов / В.П. Гуськова [и др.]. — 2-е изд., испр. и доп. — Кемерово : Кемеров. технол. ин-т пищевой промышленности, 2010. — 123 с.
6. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. для студ. вузов, обуч. по химико-технол. направлениям и спец. В 2 т. Т 2 / Н.В. Алов [и др.] ; под ред. А.А. Ищенко. — М. : Академия, 2010. — 412 с.
7. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа : учеб. для вузов по фармац. и нехим. спец. / Ю.Я. Харитонов. — 4-е изд., стер. — М. : Высш. шк., 2008. — 559 с.
8. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа: электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия, термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод — РЦА. Теория и практика. Ч. II [Электронный ресурс] :

- учеб.-метод. пособие / А.П. Нечипоренко [и др.]. — СПб. : НИУ ИТМО, 2016. — 181 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/91315>. — Загл. с экрана.
9. Практическое руководство к лабораторным работам по физико-химическим методам анализа: хроматографические, электрохимические, спектральные. Теория и практика. Ч. I [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.П. Нечипоренко [и др.]. — СПб. : НИУ ИТМО, 2016. — 187 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/91316>. — Загл. с экрана.
10. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа : учеб. для вузов / И.Г. Зенкевич [и др.] ; под ред. Л.Н. Москвина. — М. : Академия, 2008. — 300 с.
11. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе : практикум для студентов вузов / В.П. Гуськова [и др.]. — 2-е изд., испр. и доп. — Кемерово : Кемеров. технол. ин-т пищевой промышленности, 2010. — 123 с.
12. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. — М. : Химия, 1979. — 480 с.

Формулы для расчета $[H_3O^+]$ в кислотно-основном титровании

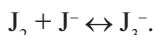
Участки кривой титрования	Титруемое вещество		
	Сильная кислота	Сильное основание	Слабая кислота
До начала титрования	$[H_3O^+] \sim C_{HA}$	$[H_3O^+] = K_w / C_{MOH}$	$\sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}} = [H_3O^+]$
До точки эквивалентности	$[H_3O^+] = \frac{(V_{HA} - V_{MOH})C_{HA}}{V_{HA} + V_{MOH}}$ или $[H_3O^+] = C_{HA}(1 - \tau)$	$[H_3O^+] = \frac{K_w(V_{MOH} + V_{HA})}{(V_{MOH} - V_{HA})C_{MOH}}$ или $[H_3O^+] = K_w / [C_{MOH}(1 - \tau)]$	$[H_3O^+] = K_{HA}C_{HA} / C_{MA}$ или $[H_3O^+] = K_{HA}(1 - \tau) / \tau$
В точке эквивалентности	$[H_3O^+] = 10^{-7}$	$[H_3O^+] = 10^{-14} / C_{MOH}$	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}}{C_{MA}}}$
После точки эквивалентности	$[H_3O^+] = \frac{K_w(V_{HA} + V_{MOH})}{V_{MOH(изб)}C_{MOH}}$ или $[H_3O^+] = K_w / [C_{MOH}(\tau - 1)]$	$[H_3O^+] = \frac{K_w(V_{HA} + V_{MOH})}{V_{MOH(изб)}C_{MOH}}$ или $[H_3O^+] = C_{HA}(\tau - 1)$	$[H_3O^+] = \frac{K_w(V_{HA} + V_{MOH})}{V_{MOH(изб)}C_{MOH}}$ или $[H_3O^+] = K_w / [C_{MOH}(\tau - 1)]$
Участки кривой титрования	Слабое основание	Соль слабой кислоты и сильного основания	Соль слабого основания и сильной кислоты
До начала титрования	$[H_3O^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{MOH}C_{MOH}}}$	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{HA}}{C_{MA}}}$	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w C_{MA}}{K_{MOH}}}$
До точки эквивалентности	$[H_3O^+] = \frac{K_w C_{MA}}{K_{MOH}C_{MOH}}$ или $[H_3O^+] = K_w \tau / [K_{MOH}(1 - \tau)]$	$[H_3O^+] = \frac{K_{HA}C_{HA}}{C_{MA}}$	$[H_3O^+] = \frac{K_w C_{MA}}{K_{MOH}C_{MOH}}$
В точке эквивалентности	$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w C_{MA}}{K_{MOH}}}$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}}$	$[H_3O^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{MOH}C_{MOH}}}$
После точки эквивалентности	$[H_3O^+] = \frac{V_{HA(изб)}C_{HA}}{V_{p-pa}}$ $[H_3O^+] = C_{HA}(\tau - 1)$	$[H_3O^+] = \frac{V_{HA(изб)}C_{HA}}{V_{p-pa}}$	$[H_3O^+] = \frac{K_w V_{p-pa}}{V_{MOH(изб)}C_{MOH}}$

**Формулы для расчета кривой
окислительно-восстановительного титрования**

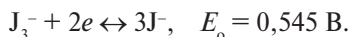
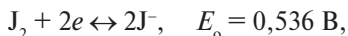
Участок кривой титрования	Титруемое вещество	
	восстановитель	окислитель
До точки эквивалентности	$E = E_1^0 + 0,059 \lg \frac{\left(\frac{\tau}{1-\tau} \right)}{a}$	$E = E_1^0 + 0,059 \lg \frac{\left(\frac{1-\tau}{\tau} \right)}{a}$
После точки эквивалентности	$E = E_2^0 + 0,059 \lg \frac{(\tau-1)}{b}$	$E = E_2^0 + 0,059 \lg \frac{\left(\frac{1}{\tau-1} \right)}{b}$

Иодометрия

Реакции с участием иода осложняются его низкой растворимостью в воде ($1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 20 °С), поэтому обычно применяют раствор иода в КJ, в котором иод связан в комплексное соединение:



Методы окислительно-восстановительного титрования, основанные на полуреакциях, делят на две группы:



В одной из них титруют раствором иода в КJ; такие методы называют иодометрическими. Вторая группа методов, называемых иодометрическими, используется для косвенного определения многих веществ, восстанавливающихся иодидом калия. При этом выделяется масса J_2 , эквивалентная массе анализируемого компонента. Выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия.

Таблица 2

Иодометрическое титрование

Определяемое вещество	Способ титрования	Уравнение полуреакции	Дополнительные условия
H_3AsO_4	Титрование заместителя	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	HCl (конц.)
JO_4^-	Титрование заместителя	$\text{JO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e \rightarrow 1/2\text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	pH < 5
Cl_2	Титрование заместителя	$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	
NO_2^-	Титрование заместителя	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Титрование заместителя	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	
Cu^{2+}	Титрование заместителя	$\text{Cu}^{2+} + \text{J}^- + e \rightarrow \text{CuJ}\downarrow$	Осаждение CuJ
O_3	Титрование заместителя	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Нейтральный раствор
H_2O_2	Титрование заместителя	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Катализатор MnO_4^{2-}
MnO_2	Титрование заместителя	а) $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ б) $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	
HCl	Косвенное	$\text{JO}_3^- + 5\text{J}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Вторичный стандарт – KJO_3
Органические соединения	Косвенное	$\text{RCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$	

Осадительное титрование

Методы осадительного титрования основаны на реакциях осаждения. Эти реакции протекают, как правило, на холоде с достаточной скоростью и практически необратимы. В ходе титрования к анализируемому раствору вещества X_c исходной концентрацией C_o добавляют титрант-осадитель А. В результате реакции образуется осадок АХ с произведением растворимости PP_{AX} . Кривая титрования строится в координатах $pX - \tau$ ($pX = -\lg C_x$, $\tau = C/C_o$, где C – концентрация добавленного титранта).

Таблица 1

Формулы для расчета кривой титрования

Участок кривой титрования	Расчетная формула
До точки эквивалентности	$C_x = \frac{1}{2}(C_o - C) + [(C_o - C)^2 + 4PP_{AX}]^{1/2}$ (без учета разбавления)
В точке эквивалентности	$C_x = \sqrt{PP_{AX}}$
После точки эквивалентности	$C_{x+} = PP_{AX}/(C_o\tau - C_o)$

Аргентометрия

Таблица 2

Способы фиксирования точки эквивалентности

Метод	Индикатор	Принцип действия индикатора	Определяемые ионы
Гей-Люссака	Безындикаторный	Титрование до просветления, когда новая порция осадителя не вызывает помутнения раствора	Br^-
Мора	K_2CrO_4	Появление осадка Ag_2CrO_4 оранжевой окраски	Cl^- , Br^-
Фольгарда	$FeCl_3$	Появление красного окрашивания $Fe(SCN)^{2+}$ от капли избытка SCN^-	Ag^+ (прямое титрование роданид-ионами) Cl^- , CN^- , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др. (обратное титрование)
Фаянса	Адсорбционные индикаторы (эозин, флуоресцеин)	Изменение заряда осадка, адсорбирующего ионы Ag^+ после точки эквивалентности и окраски индикатора	Cl^- , Br^- , I^- , SeO_3^{2-}