

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 04.05.2022 21:55:17

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fd456d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Курск 2017

УДК 543.24

Составитель: Н.А. Борщ

Рецензент
Кандидат химических наук, доцент кафедры
«Фундаментальная химия и химическая технология»
С.Д. Пожидаева

Титриметрический анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.
/Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Н.А. Борщ. Курск, 2017. 38 с.

Приведены основы теории и техники титриметрического анализа, а также лабораторные методики, закрепляющие полученные сведения на практике.

Предназначены для студентов 2 курса, обучающихся по направлению подготовки «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника очной формы обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать	Формат 60x84 1/16
Усл. печ. л. 1.65 Уч.-изд. л. 1.46	Тираж 30 экз. Заказ
Бесплатно.	
Юго-Западный государственный университет.	
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.	

Условия проведения лабораторных работ:

1. Предварительное ознакомление с правилами техники безопасности в химической лаборатории.
2. Предварительная защита теоретической части для получения допуска на выполнение работы.
3. Лабораторная работа оформляется в тетради для лабораторных работ.
4. Оформленные экспериментальные результаты лабораторной работы подтверждаются подписью преподавателя.
5. После проведения и оформления лабораторной работы обязательна ее защита.

1 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1 Основные положения

Методы титриметрического анализа классифицируют по типу химической реакции, лежащей в основе титрования. Различают четыре метода титриметрического анализа:

- 1) кислотно-основного титрования;
- 2) окислительно-восстановительного титрования;
- 3) комплексонометрического титрования;
- 4) осадительного титрования.

Так как в титриметрии используют стандартные растворы с точно известной концентрацией (титранты), важно твердо знать способы выражения концентраций и уметь делать пересчеты от одной концентрации к другой и расчеты, связанные с приготовлением стандартных растворов.

1.1.1. Способы выражения концентрации растворов и их взаимосвязь

В аналитической химии используют следующие способы выражения концентраций растворов.

Молярная концентрация: C_A , моль/л, показывает количество вещества A в молях, которое содержится в одном литре раствора:

$$C_A = \frac{n_A}{V_A} = \frac{m_A}{M_A V_A}$$

Молярная концентрация эквивалента: $C_{1/zA}$, моль/л, показывает количество эквивалентов вещества A в молях, которое содержится в одном литре раствора:

$$C_{1/zA} = \frac{m_{1/zA}}{V_A} = \frac{m_A}{M_{1/zA} V_A}$$

где $1/z$ – фактор эквивалентности, обозначающий, какую долю эквивалент составляет от моля вещества A. Фактор эквивалентности показывает, что 1 моль вещества соответствует z эквивалентам (z – число эквивалентности). Фактор эквивалентности является безразмерной величиной и определяется типом химической реакции и условиями титрования.

Растворы с молярной концентрацией называют *молярными* и для записи используют следующую форму – 0.1 М раствор вещества A (десимолярный раствор вещества A), а растворы с молярной концентрацией эквивалента называют *нормальными* и для записи используют следующую форму – 0.1 Н раствор вещества A (десинormalный раствор вещества A). Если фактор эквивалентности равен единице и численные значения молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента совпадают, то употребляют термин *молярный* (0.1 М раствор вещества A) и при этом не следует применять обозначение «Н», например, 0.1 М раствор HCl, но не 0.1 Н раствор HCl.

Титр T_A , г/мл, показывает массу вещества A в граммах, которая содержится в одном миллилитре раствора:

$$T_A = \frac{m_A}{V_A} = \frac{C_{1/zA} \cdot M_{1/zA}}{1000}$$

Титр по определяемому веществу $T_{A/B}$, г/мл, показывает массу определяемого вещества B в граммах, которая эквивалентна (соответствует) одному миллилитру раствора вещества A:

$$T_{A/B} = \frac{m_{A/B}}{V_A} = \frac{C_{1/zA} \cdot M_{1/zB}}{1000} = \frac{T_A \cdot M_{1/zB}}{M_{1/zA}}$$

Массовая доля ω_A , %, показывает массу вещества A в граммах, которая содержится в 100 граммах раствора:

$$\omega_A = \frac{m_A}{m_p} \cdot 100$$

Концентрацию титранта обычно выражают одним из первых четырех способов выражения концентраций растворов. Массовая доля используется при приготовлении растворов. Зная одну из концентраций, можно рассчитать любую другую.

1.1.2. Закон эквивалентов и фактор эквивалентности

В основе всех количественных расчетов результатов анализа лежит **закон эквивалентов**, по которому все вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах. Применительно к титриметрии следует, что число моль эквивалентов определяемого вещества равно числу моль эквивалентов титранта.

Очень важно правильно определить фактор эквивалентности веществ, реагирующих в процессе титрования. В реакциях кислотно-основного взаимодействия эквивалентом называют условную частицу, равноценную в данной реакции одному иону водорода. Таким образом, в реакциях кислотно-основного титрования фактор эквивалентности определяется протекающей при этом реакцией, которая соответствует условиями титрования, а именно, используемому индикатору.

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентом называют условную частицу эквивалентную одному электрону, участвующему в соответствующей полуреакции. При этом число эквивалентности z равно числу электронов, отдаваемых или принимаемых одной молекулой вещества в окислительно-восстановительной полуреакции.

1.1.3. Приготовление титрованных (рабочих) растворов

Для титриметрического определения необходимо знать точную концентрацию титранта. Титrant с известной концентрацией называют *стандартным раствором*. По способу приготовления различают *первичные* стандартные растворы (растворы с приготовленным титром) и *вторичные* стандартные растворы (растворы с установленным титром, стандартизованные).

Первичный стандартный раствор готовят растворением точной навески чистого вещества известного состава, взятой на аналитических весах, в мерной колбе известной вместимости.

Вторичный стандартный раствор получают следующим образом – готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, и определяют его точную концентрацию (стандартизуют) по подходящему первичному стандарту. Для приготовления стандартных растворов можно воспользоваться фиксаналами, которые представляют собой запаянную ампулу с точно известным количеством стандартного вещества или раствора. Для приготовления раствора с известной концентрацией следует количественно перенести содержимое ампулы в мерную колбу определенного объема и разбавить водой до метки.

1.1.4. Способы титрования – прямое, обратное (по остатку), по замещению

В объемном анализе используют следующие методы титрования:

- метод прямого титрования;
- метод обратного титрования (по остатку);
- метод заместительного титрования (по замещению).

В методе *прямого титрования* всегда используется один титрант А, который реагирует с определяемым веществом В в строго эквивалентных количествах. Закон эквивалентов в этом случае записывают следующим образом:

$$n_{1/zB} = n_{1/zA}$$

В методе *обратного титрования* используют два титранта, один из которых А (первый титрант) добавляют к определяемому веществу в точно известном избыточном количестве, а его избыток (остаток) оттитровывают другим титрантом С (второй титрант). Закон эквивалентов при этом записывают следующим образом:

$$n_{1/zA} = n_{1/zB} + n_{1/zC} \text{ или } n_{1/zB} = n_{1/zA} - n_{1/zC}$$

В *заместительном* (косвенном) титровании к определяемому веществу В добавляют избыточное количество какого-либо реагента, в результате чего образуется промежуточный продукт С в количестве, эквивалентном определяемому веществу. Затем промежуточный продукт оттитровывают титрантом А. Закон эквивалентов при этом записывают следующим образом:

$$n_{1/zB} = n_{1/zC} = n_{1/zA} \text{ или } n_{1/zB} = n_{1/zA}$$

В титриметрическом методе анализа используют два способа определения количества анализируемого вещества:

1. Титруют навеску определяемого вещества, растворенного непосредственно в воде, титрантом – *метод отдельных навесок*.

2. Титруют аликвотную (равную) часть раствора определяемого вещества титрантом. Этот метод предполагает доведение раствора вещества до определенного объема в мерной колбе и взятие для титрования аналитической пипеткой равной (аликвотной) его части. Метод называется *методом пипетирования* или *методом аликвотных частей* и чаще используется в анализе. При расчете результата анализа следует учитывать взятую аликвотную часть.

В лабораторной практике используется теоретический фактор пересчета концентрации титранта (K) или поправочный коэффициент. Он показывает во сколько раз теоретическая величина концентрации титранта отличается от практической, используемой в анализе. При расчетах с использованием поправочного коэффициента во всех формулах вместо теоретической величины используют практическую, то есть

$$C_{\text{практ}} = C_{\text{теор}} \cdot K.$$

2 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

2.1 Кислотно-основное титрование

2.1.1 Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте

Сущность работы. Благодаря большому скачку pH на кривой титрования и тому, что точка эквивалентности соответствует pH 7, сильные кислоты можно титровать сильными основаниями с индикаторами, значения показателя титрования (рT) которых лежат в широком диапазоне pH.

Реактивы. Соляная кислота, HCl, 0.1000 М стандартный раствор. Гидроксид натрия, NaOH, 0.1 М раствор. Индикаторы: метиловый оранжевый, 0.1 %ный водный раствор; фенолфталеин, 0.1 %ный раствор в 60 % этианоле.

Посуда. Колба коническая (250 мл); пипетка (10 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша.

Ход работы.

1. Титрование с метиловым оранжевым. В тщательно вымытую и ополоснутую раствором гидроксида натрия бюретку наливают раствор гидроксида натрия и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. Ополоснув пипетку раствором HCl, отбирают пипеткой 10.0 мл этого раствора и переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют мерным цилиндром 20 мл дистиллированной воды, 1 каплю метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из красной через оранжевую в чисто желтую. Титруют не менее трех раз. Результаты трех титрований должны отличаться друг от друга не более чем на 0.10 мл.

2. Титрование с фенолфталеином. В колбу для титрования помещают пипеткой 10.0 мл стандартного раствора HCl, 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Титровать нужно по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором CO₂ из воздуха.

Молярную концентрацию гидроксида натрия определяют по уравнению:

$$C_{NaOH} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl.\text{экв}}}{V_{NaOH}}$$

где C_{HCl} – концентрация титранта, М; V_{NaOH} – объем аликовты гидроксида натрия, мл; V_{HCl.экв} – среднее значение эквивалентного объема HCl, пошедшего на титрование, мл.

По результатам определения рассчитывают поправочный коэффициент K = C_{NaOH}·0.1.

2.1.2 Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов при совместном присутствии

Реактивы. Соляная кислота, HCl, 0.1000 М стандартный раствор. Индикаторы: метиловый оранжевый, 0.1 % водный раствор; фенолфталеин, 0.1 % раствор в 60 % этаноле.

Посуда. Колба мерная (50 мл); колба коническая (250 мл); пипетка (10 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша.

Ход работы.

1. *Определение карбонат-ионов.* Раствор смеси CO_3^{2-} и HCO_3^- в мерной колбе вместимостью 50 мл разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Пипеткой отбирают 10.0 мл раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 200-250 мл, прибавляют 20 мл воды, 5 капель фенолфталеина и титруют из бюретки раствором HCl до обесцвечивания от одной капли титранта. Измеряют эквивалентный объем HCl ($V_{\text{экв.1}}$). Раствор не выливают, а продолжают анализ по п. 2.

2. *Определение гидрокарбонат-ионов.* В оттитрованный по фенолфталеину раствор вводят 2 капли метилового оранжевого и титруют раствором HCl до изменения окраски из чисто желтой в оранжевую. Измеряют эквивалентный объем HCl ($V_{\text{экв.2}}$). Рассчитывают содержание ионов (г) по формулам:

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{V_{\text{экв.1}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{CO}_3^{2-}}}{1000} \quad \text{и} \quad m_{\text{HCO}_3^-} = \frac{(V_{\text{экв.2}} - V_{\text{экв.1}}) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCO}_3^-}}{1000}$$

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

Сущность работы. При титровании смеси сильной и слабой кислот встречаются два случая:

- 1) константа кислотности слабой кислоты очень мала ($< 1 \cdot 10^{-7}$);
- 2) константа кислотности слабой кислоты близка к $1 \cdot 10^{-5}$.

В последнем случае ионизация слабой кислоты начинается задолго до точки эквивалентности, соответствующей оттитрованности сильной кислоты. Оттитровать раздельно такие кислоты в водном растворе невозможно. Напротив, когда титруют смесь сильной и слабой кислот с константой кислотности (K_a) около 10^{-7} , то до начала титрования концентрация ионов водорода будет практически равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии ионизация слабой кислоты будет практически полностью подавлена. Поэтому вначале будет оттитрована практически вся сильная кислота, а затем будет оттитровываться и слабая кислота. Борная кислота является очень слабой кислотой ($K_a = 6.4 \cdot 10^{-10}$), непосредственно ее оттитровать нельзя. Но если в раствор добавить некоторые органические вещества (маннит,

глицерин), то они образуют с борной кислотой более сильные комплексные кислоты, которые уже можно титровать с таким индикатором, как фенолфталеин.

Реактивы. Гидроксид натрия, 0.1000 М стандартный раствор. Глицерин (предварительно нейтрализованный по фенолфталеину). Индикаторы: метиловый оранжевый, 0.1 %ный водный раствор; фенолфталеин, 0.1 %ный раствор в 60 %ном этаноле.

Посуда. Колба мерная (50 мл); колба коническая (250 мл); пипетка (10 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша.

Ход работы

В бюретку наливают стандартный раствор гидроксида натрия и закрывают трубкой с натронной известью. Раствор, содержащий соляную и борную кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Затем пипеткой отбирают 10.0 мл этого раствора, переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из красной в чисто желтую. Отмечают объем раствора гидроксида натрия ($V_{NaOH.1}$), пошедшего на титрование соляной кислоты. Затем в титруемый раствор добавляют 10 мл глицерина, хорошо перемешивают, добавляют 6-7 капель фенолфталеина и продолжают титрование раствором гидроксида натрия до изменения окраски из желтой в оранжево-красную. Добавляют еще 5 мл глицерина и, если оранжево-красная окраска исчезла, продолжают титрование раствором гидроксида натрия до появления оранжево-красной окраски. Объем раствора гидроксида натрия ($V_{NaOH.2}$), пошедшего на титрование в присутствии фенолфталеина, соответствует содержанию борной кислоты в аликвотной порции.

Концентрации соляной и борной кислоты (М) в анализируемом растворе рассчитывают по формулам:

$$C_{HCl} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH.1}}{V_p} \text{ и } C_{H_3BO_3} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH.2}}{V_p},$$

где V_p – объем аликвоты анализируемого раствора, мл.

2.1.4 Определение солей аммония методом замещения

Сущность работы. Одним из самых точных методов определения солей аммония является формальдегидный. Он основан на реакции:



Образующуюся в результате реакции кислоту титруют раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Этот индикатор необходимо применять потому, что точка эквивалентности находится при $\text{pH} > 7$, так как в результате приведенной выше реакции образуется слабое основание гексаметилентетраамин (уротропин). Кроме того, формальдегид часто загрязнен муравьиной кислотой, которая также оттитровывается раствором щелочи.

Реактивы. Гидроксид натрия, 0.1000 М стандартный раствор. Формальдегид, 20 % раствор. Индикатор: фенолфталеин, 0.1 % раствор в 60 %ном этаноле.

Посуда. Колба мерная (100 мл); колбы конические (250-300 мл); бюретка (25 мл); пипетка (10 мл); цилиндр мерный (50 мл); резиновая груша.

Ход работы

Отбирают пипеткой 10.0 мл анализируемого раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют туда же из бюретки 5.0 мл раствора формальдегида и оставляют на 12 мин, затем добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Отмечают объем раствора гидроксида натрия ($V_{\text{NaOH.1}}$), пошедший на титрование. Титрование проводят 3 раза.

Примечание. В результаты титрования нужно внести поправку на содержание в формальдегиде муравьиной кислоты. Для этого в колбу для титрования приливают из бюретки 10.0 мл раствора формальдегида, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия. Полученный объем ($V_{\text{NaOH.2}}$) делят на два и вычитают из объема, пошедшего на титрование исследуемого раствора.

Содержание хлорида аммония в растворе в г рассчитывают по формуле:

$$m_{NH_4Cl} = \frac{(V_{NaOH.1} - V_{NaOH.2}/2) \cdot C_{NaOH} \cdot M_{NH_4Cl}}{1000}$$

2.1.5 Вопросы при защите лабораторных работ по кислотно-основному титрованию

1. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым в титриметрическом анализе?
2. В чем заключается сущность операции титрования?
3. Конечная точка титрования и точка эквивалентности. Какова между ними разница?
4. Какова погрешность титриметрического определения?
5. Какие титрованные растворы называются приготовленными, а какие установленными?
6. Требования к веществам, исходным для установки титров всех других веществ?
7. Способы выполнения титриметрических анализов (метод пипетирования и метод отдельных навесок). Их достоинства и недостатки.
8. Что называется эквивалентом вещества? Как вычисляется молярная масса эквивалента? Как определяют фактор эквивалентности в реакциях нейтрализации?
9. Что такое нормальность. Почему в титриметрическом анализе удобно использовать нормальную концентрацию.
10. Что такое титрованный раствор? Какие концентрации титрованных растворов обычно используют в методе кислотно-основного титрования?
11. Что называется кривой титрования?
12. Что называется кислотой и что называется основанием с позиций теории а) электролитической диссоциации; б) протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури.
13. Дифференцирующий и нивелирующий эффекты растворителя.
14. pH водных растворов сильных и слабых электролитов.
15. Концентрации каких веществ можно определять, пользуясь методом кислотно-основного титрования?

16. Что такое точка эквивалентности? В какой области рН (нейтральной, кислой, щелочной) лежит точка эквивалентности при титровании раствора а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой? Приведите примеры из лабораторной работы.

17. Что называется скачком титрования?

18. Какие факторы влияют на а) положение точки эквивалентности; б) величину и положение скачка титрования.

19. Как практически фиксируется точка эквивалентности?

20. Какие вещества называются кислотно-основными индикаторами?

21. Какие соединения используются в качестве кислотно-основных индикаторов?

26. Как объясняется изменение окраски индикаторов с точки зрения ионно-хромофорной теории?

27. Назовите основные характеристики кислотно-основных индикаторов.

28. Что называют показателем титрования рТ и интервалом перехода индикатора?

29. Какая связь существует между константой диссоциации и интервалом перехода индикатора?

30. Каким способом подбирают индикаторы при титровании по методу нейтрализации?

31. Назвать типы индикаторных ошибок.

32. При каком условии можно провести ступенчатое титрование многоосновных кислот или смеси кислот?

33. Назвать основные установочные вещества для определения нормальности а) кислоты; б) щелочи.

34. Привести примеры титрований а) прямого; б) обратного и в) заместительного в титриметрии.

35. Какими способами определяют содержание а) аммиака в солях аммония; б) карбонатов в щелочи.

2.2 Окислительно-восстановительное титрование

2.2.1 Стандартизация раствора перманганата калия

Сущность работы. Стандартизация раствора KMnO_4 основана на титровании точной навески оксалата натрия или аликовты стандартного раствора оксалата натрия раствором

перманганата калия. Стандартный раствор перманганата калия готовят по навеске кристаллического KMnO_4 .

Реактивы. Перманганат калия, KMnO_4 , кристаллический. Оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, кристаллический. Серная кислота, 20 % раствор.

Посуда и оборудование. Колба мерная (100, 500 мл); пипетка (20 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (100, 500 мл); колба коническая (250-300 мл); стеклянный фильтр; весовой стаканчик (бюкс); воронка стеклянная; стакан стеклянный. Водяная баня.

Ход работы

Рассчитывают навеску KMnO_4 , необходимую для приготовления 500 мл 0.1 Н (1/5 KMnO_4) раствора. Навеску препарата взвешивают на технических весах. Отмеряют мерным цилиндром 500 мл дистиллированной воды для растворения навески. Часть отмеренной воды нагревают почти до кипения и небольшими порциями обрабатывают навеску KMnO_4 в стакане. Осторожно сливают жидкость с кристаллов через воронку в мерную колбу. Ополаскивают стакан холодной водой. По окончании растворения соли и охлаждения доводят раствор до метки оставшейся частью воды и тщательно перемешивают. Раствор оставляют на 7-10 дней в темноте и затем фильтруют через стеклянный фильтр или сифоном сливают жидкость над осадком MnO_2 . В качестве стандартного вещества чаще всего используют оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

1. *Стандартизация методом отдельных навесок.* Рассчитывают навеску оксалата натрия, на титрование которой будет израсходовано 20 мл 0.1 Н (1/5 KMnO_4) раствора перманганата калия. На аналитических весах берут три навески оксалата натрия методом отсыпания; расхождение между вычисленной и взвешенной массой не должно превышать ± 0.02 г. Каждую навеску растворяют в конической колбе в 20-25 мл воды, прибавляют 15-20 мл раствора 20 % серной кислоты и нагревают на водяной бане до $60-70^{\circ}\text{C}$. Устанавливают уровень перманганата калия в бюретке на нуль по верхней границе раствора.

Нагретый раствор оксалата натрия титруют перманганатом калия до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты. Первые капли перманганата реагируют очень медленно,

поэтому титрование, вначале, нужно вести очень осторожно, прибавляя перманганат по каплям по мере обесцвечивания раствора.

Рассчитывают концентрацию (H) раствора перманганата калия:

$$C_{1/5KMnO_4} = \frac{m_{окс} \cdot 1000}{M_{1/2\text{окс}} \cdot V_{KMnO_4}},$$

где $m_{окс}$ - масса навески оксалата натрия, г; $M_{1/2\text{окс}}$ - масса эквивалента оксалата натрия, г; V_{KMnO_4} - объем раствора $KMnO_4$, пошедший на титрование, мл.

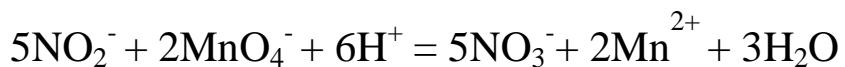
2. Стандартизация методом пипетирования. Рассчитывают навеску оксалата натрия, необходимую для приготовления 100 мл 0.1 Н ($1/2 Na_2C_2O_4$) раствора. На аналитических весах взвешивают навеску, приблизительно равную вычисленной (± 0.05 г). Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве воды и объем раствора доводят до метки. Отбирают пипеткой (20 мл) пробу раствора оксалата в коническую колбу для титрования, прибавляют 15-20 мл 20 % серной кислоты и нагревают на водяной бане до $60-70^{\circ}\text{C}$. Нагревать раствор до кипения не следует, так как может произойти частичное разложение щавелевой кислоты. Нагретую пробу титруют перманганатом до бледно-розовой окраски.

Рассчитывают концентрацию (H) раствора перманганата калия:

$$C_{1/5KMnO_4} = \frac{m_{окс} \cdot 1000}{5 \cdot M_{1/2\text{окс}} \cdot V_{KMnO_4}}.$$

2.2.2 Определение содержания нитрит-ионов

Сущность работы. Определение нитритов основано на реакции



Во избежание разложения нитрита в кислой среде, протекающего по уравнению



кислый раствор перманганата калия титруют нейтральным раствором нитрита.

Реактивы. Перманганат калия, KMnO_4 , 0.1 М (1/5 KMnO_4) стандартный раствор. Серная кислота, 20 % раствор.

Посуда и оборудование. Колба мерная (100 мл); бюретка (25 мл); пипетка (20 мл); колба коническая (250 мл); стаканчик весовой (бюкс); цилиндр мерный (20 мл). Плитка электрическая.

Ход работы

На аналитических весах взвешивают навеску анализируемого вещества, содержащего нитрит-ионы. Навеску из весового стаканчика количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Этим раствором заполняют бюретку.

В колбу для титрования помещают 20 мл стандартного раствора перманганата калия, прибавляют 15-20 мл 20 % раствора серной кислоты, смесь слегка подогревают и титруют раствором нитрита до обесцвечивания. По бюретке фиксируют расход раствора нитрита на титрование. Пошедший на титрование объем раствора, содержащего нитрит-ионы ($V_{\text{нит}}$), определяют как среднее из трех параллельных измерений.

Концентрацию нитрит-ионов в растворе определяют по формуле:

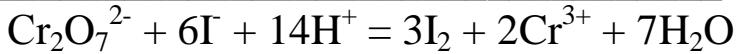
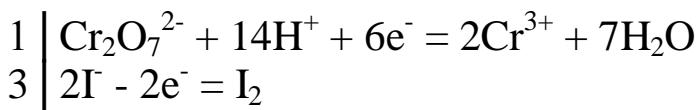
$$C_{\text{нит}} = \frac{V_{Mn_{\text{ср}}} \cdot C_{1/5Mn}}{V_{\text{нит.ср}}} = \frac{20 \cdot C_{1/5Mn}}{V_{\text{нит.ср}}}$$

2.2.3 Стандартизация раствора тиосульфата по дихромату калия

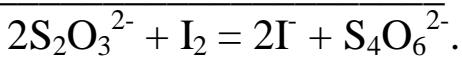
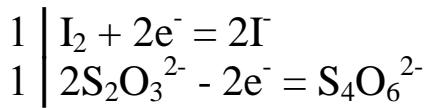
Сущность работы. Для стандартизации приготовленного раствора тиосульфата натрия в качестве установочного вещества используют дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Прямое титрование дихромата калия раствором тиосульфата натрия невозможно из-за нестехиометричности реакции. Поэтому используют метод замещения:

- дихромат калия взаимодействует с избытком йодида калия:



- выделившийся в эквивалентном количестве свободный йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Расчет точной концентрации раствора тиосульфата натрия основан на равенстве количества эквивалентов дихромата калия, выделившегося свободного йода и тиосульфата, пошедшего на его титрование:

$$n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2 \text{ I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Дихромат калия легко получается перекристаллизацией из водного раствора соли и высушиванием при 150 - 180 °C. Соль не содержит кристаллизационной воды и не изменяет состава при хранении.

Иодид калия берется в 3 - 4- кратном избытке по отношению к эквивалентному количеству.

Как видно из уравнения реакции взаимодействия дихромата калия с избытком иодида, для получения точных результатов существенное значение имеет установление оптимальной кислотности. С одной стороны, возрастание концентрации ионов водорода увеличивает окислительный потенциал дихромата, а значит, облегчает восстановление хрома (III) до хрома (VI). Но, с другой стороны, с увеличением кислотности возрастает скорость реакции окисления йодида калия кислородом воздуха. Оба этих момента учитываются при экспериментальном установлении оптимальной кислотности.

При проведении титрования необходимо также учитывать, что прибавление раствора тиосульфата чрезмерно большими порциями и отсутствие перемешивания может привести к появлению ошибки за счет побочной реакции взаимодействия тиосульфата с серной кислотой:



Скорость этой реакции несопоставимо меньше по сравнению с основной реакцией окисления тиосульфата йодом, поэтому интенсивное перемешивание в ходе титрования исключает ее влияние на результаты.

Индикатором в иодометрии является раствор *крахмала*. Водная суспензия крахмала образует с раствором трийодид-иона интенсивно окрашенное в синий цвет адсорбционное соединение. Молекулярный йод не дает окрашивания с крахмалом, поэтому в растворе обязательно должен содержаться избыток йодида калия. Чувствительность реакции с крахмалом уменьшается при повышении температуры. Следовательно, титровать надо только холодные растворы. Кроме того, вводить крахмал в раствор надо только перед самым концом реакции, когда анализируемый раствор из бурого станет по цвету соломенно-желтым. В противном случае результаты будут искажены за счет окисления крахмала йодом. Эта побочная реакция по сравнению с основной реакцией протекает медленно и может повлиять на результаты определения только при длительном контакте йода с крахмалом.

Реактивы. Тиосульфат натрия, кристаллический или фиксанал: ампула стандарт-титра; дихромат калия, кристаллический; дистиллированная вода, предварительно прокипяченная; йодид калия, кристаллический; 3 М раствор хлороводородной кислоты; раствор крахмала.

Посуда и оборудование. Колба мерная (50, 100, 1000 мл); пипетка (20 мл); бюретка (25 мл); колба коническая (250-300 мл); весовой стаканчик (бюкс); воронка стеклянная; часовое стекло.

Ход работы

Для приготовления рабочего раствора тиосульфата натрия из фиксанала, ампулы стандарт-титра в горло мерной колбы вместимостью 1000 мл вставить воронку, всыпать через нее в колбу небольшое количество карбоната натрия (примерно 0.1 г) и вложить в воронку стеклянный боек. Ампулу фиксанала обмыть снаружи дистиллированной водой, обтереть фильтровальной бумагой и, поместив ее в воронку, разбить дно ампулы о боек. Затем пробить отверстие в верхней части ампулы заостренной стеклянной палочкой и дать содержимому полностью высыпаться

в колбу. Ампулу тщательно обмыть из промывалки водой над воронкой, обмыть воронку в колбу, вынуть ее и довести раствор в колбе до метки водой, перемешать. Для приготовления раствора использовать прокипяченную дистиллированную воду. Для стабилизации титра раствора оставить приготовленный раствор до следующего занятия.

Стандартизация приготовленного раствора тиосульфата натрия с помощью раствора первичного стандарта дихромата калия проводят методом пипетирования. Для этого навеску дихромата калия массой 1.2000 г растворяют в дистиллированной воде и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 4 аликвотные части по 10 мл в конические колбы для титрования. В колбы добавляют по 2 г кристаллического йодида калия KI. В первую колбу добавляют 10 мл хлороводородной кислоты с концентрацией 3 моль/л, закрывают колбу часовым стеклом и убирают в темноту на 5 минут. Затем добавляют в колбу 100 мл дистиллированной воды и титруют рабочим раствором тиосульфата натрия при интенсивном перемешивании до перехода темно-буровой окраски раствора в соломенно-желтую. Добавляют в раствор 3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до перехода чисто синей окраски в светло-салатную окраску солей хрома (III). Заканчивать титрование нужно очень осторожно, перемешивая раствор после каждой прибавленной капли тиосульфата натрия. Находят среднее значение объема тиосульфата натрия, пошедшего на титрование из 4 проб.

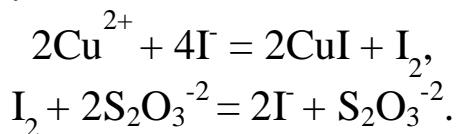
Результат титрования рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{тио}} = \frac{m_{\text{дихр}} \cdot 1000}{10 \cdot M_{1/6\text{дихр}} \cdot V_{\text{тио}_{\text{ср}}}}$$

где $C_{\text{тио}}$ - молярная концентрация тиосульфата натрия; $m_{\text{дихр}}$ - масса, г; $M_{1/6\text{дихр}}$ - молярная масса эквивалента, г/моль; $V_{\text{тио}_{\text{ср}}}$ - средний объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование аликвоты раствора дихромата калия, мл.

2.2.4 Определение содержания меди

Сущность работы. Йодометрическое определение меди основано на реакциях:



Для протекания первой реакции необходимо создать в растворе слабокислую среду для предотвращения образования гидрокомплексов меди (II) (для повышения потенциала системы $\text{Cu}^{2+}/\text{I}^-$) и брать большой избыток иодида (для понижения потенциала системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$ и растворения йода).

Реактивы. Тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.0500 М стандартный раствор. Йодид калия, KI , 20 % раствор. Серная кислота, H_2SO_4 , 1 М раствор. Крахмал, 1 % раствор, свежеприготовленный.

Посуда. Колба коническая (250-300 мл); пипетка (2, 10 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (50 мл); груша резиновая.

Ход работы

Заполняют бюретку раствором тиосульфата натрия и закрывают трубкой с натронной известью. В колбу для титрования вместимостью 250 мл вносят пипеткой 10 мл раствора соли меди, 2 мл раствора серной кислоты, 30 мл раствора йодида калия и титруют раствором тиосульфата натрия до желтой окраски суспензии. Добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать при перемешивании до тех пор, пока суспензия не станет белой. Пошедший на титрование объем тиосульфата натрия определяют как среднее из трех параллельных измерений.

Концентрацию меди (II) в растворе определяют по формуле:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{V_{\text{тио}_{\text{ср}}} \cdot C_{\text{тио}}}{V_{\text{Cu}}} = \frac{0.05 \cdot V_{\text{тио}_{\text{ср}}}}{10} = 0.005 \cdot V_{\text{тио}_{\text{ср}}}.$$

где V_{Cu} - объем аликовты раствора меди (II), мл; $V_{\text{тио}_{\text{ср}}}$ - средний объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование аликовты раствора меди (II), мл; $C_{\text{тио}}$ - концентрация стандартного раствора тиосульфата натрия, М.

2.2.5 Вопросы при защите лабораторных работ по окислительно-восстановительному титрованию

1. Каким требованиям должны удовлетворять реакции окисления-восстановления, чтобы их можно было использовать для количественного анализа? Приведите примеры реакций, используемых в методах.
2. От каких факторов зависит величина потенциала данной окислительно-восстановительной системы?
3. В каких случаях кривая титрования в методах окислительно-восстановительного титрования асимметрична относительно точки эквивалентности в каких случаях симметрична?
4. Дайте краткую характеристику (основное уравнение реакции, рабочие растворы, индикаторы, области применения) методов окисления восстановления:
 - а) перманганатометрии; б) хроматометрии;
 - в) иодометрии; г) нитритометрии;
 - д) бихроматометрии; е) иодидометрии; ж) цериметрии.
5. Перечислить основные окислительно-восстановительные методы объемного анализа. Какие рабочие растворы и индикаторы применяются в каждом из этих методов?
6. Чем объясняется то, что первые капли раствора KMnO_4 при титровании оксалатов обесцвечиваются медленно, а последующие мгновенно?
7. Почему перманганатометрическое определение железа (II) в солянокислой среде необходимо проводить в присутствии смеси Циммермана-Рейнгарда?
8. Приведите примеры окислительно-восстановительных индикаторов и объясните механизм их действия.
9. Какие вещества используются в качестве первичных стандартов различных методов окислительно-восстановительного титрования?
10. Какие достоинства дихроматометрического метода определения железа (II) перед перманганатометрическим?
11. Какие причины обуславливают неустойчивость раствора тиосульфата? Как приготовить стандартный раствор тиосульфата?
12. Как определяется фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента в реакциях окисления-восстановления?

13. Почему для йодометрических определений окислителей применяется большой избыток йодистого калия?

14. Почему перед титрованием кислых растворов тиосульфатом необходимо значительное их разбавление?

15. Перечислите возможные источники ошибок при окислительно-восстановительном титровании.

16. Какие требования предъявляют к окислительно-восстановительным реакциям, используемым в объемном анализе?

17. Перечислите основные окислительно-восстановительные методы объемного анализа. Какие рабочие растворы и индикаторы применяются в каждом из этих методов?

18. Как определяется фактор эквивалентности в реакциях окисления восстановления?

19. В каких координатах строятся кривые титрования в редоксиметрии?

20. От каких факторов зависит величина скачка титрования в редоксиметрии?

21. Указать способы фиксирования точки эквивалентности в методах окисления-восстановления.

22. Какие индикаторы используются в редоксиметрии?

23. Объяснить принцип действия редоксиндикаторов. Указать наиболее распространенные из них.

24. Назвать основные характеристики редоксиндикаторов.

25. Что называется интервалом перехода редоксиндикатора? Чему он равен?

26. Как подбираются редоксиндикаторы окислительно-восстановительного титрования?

27. От каких факторов зависит скорость реакции окисления-восстановления?

28. Какие реакции называются автокаталитическими?

29. Какие реакции называются индуцированными? Как объясняются реакции сопряженного окисления?

30. Можно ли по точной навеске KMnO_4 приготовить его титрованный раствор?

31. Написать уравнения реакций возможного разложения перманганата калия в водном растворе. Что способствует протеканию этих реакций?

32. Какие вещества используют для установления титра перманганата калия?

33. Каковы условия (температура, рН, скорость добавления титранта) титрования оксалата натрия перманганатом калия?

34. Почему при титровании щавелевой кислоты перманганатом калия первые капли обесцвечиваются медленно, но затем обесцвечивание происходит практически мгновенно?

35. Чему равен фактор эквивалентности перманганата калия при проведении реакции в кислой и нейтральной средах? Записать соответствующие уравнения реакций.

36. Привести примеры титрований: прямого, обратного и по методу замещения в методе перманганатометрии.

37. Как приготовить титрованный раствор бихромата калия?

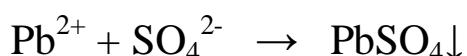
38. Как приготовить рабочие растворы иода и тиосульфата натрия и установить их нормальность?

39. За счет каких процессов происходит изменение титра растворов тиосульфата натрия и иода при их хранении?

2.3 Осадительное титрование

2.3.1 Определение сульфат-ионов методом прямого титрования

Сущность работы. В основе метода лежит реакция:



В воде PbSO_4 практически нерастворим ($\text{ПР} = 1.6 \cdot 10^{-8}$). Поэтому для определения сульфат-ионов можно использовать метод прямого титрования растворов, содержащих сульфат-ион, растворимыми солями свинца (II) в отсутствие анионов, образующих с ним малорастворимые соединения (фосфат-, сульфит-, сульфид-, тиосульфат-ионы и др.).

Завершение протекания этой реакции фиксируют по появлению в системе свободных Pb^{2+} катионов, которые в ничтожно малых количествах образуют с дитизоном окрашенный хелатный комплекс с переходом окраски из зеленой в пурпурную.

Реактивы. Бромфеноловый синий, 0.1 % раствор; ацетат (нитрат) свинца, титрованный раствор (0.02-0.06 моль/л, титр устанавливают по стандартному раствору сульфата натрия или калия); дитизон, растворяют 50 мг дитизона в 100 мл ацетона. Раствор готовят перед самым определением. Ацетон не должен содер-

жать примеси, реагирующие с дитизоном. Уксусная кислота, разбавленная. К 90 мл воды прибавляют 10 мл концентрированной уксусной кислоты. Разбавленные растворы аммиака, азотной кислоты (0.01-0.03 М).

Посуда. Колба коническая (250-300 мл); пипетка (2, 10 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (50 мл); груша резиновая.

Ход работы

Отбирают 10 мл водного раствора, содержащего сульфат-ионы и прибавляют 1 каплю раствора бромфенолового синего. Полученный раствор нейтрализуют в зависимости от кислотности разбавленным раствором аммиака или сильно разбавленной азотной кислотой до получения бледно-зеленой окраски. Затем прибавляют 0.5 мл разбавленной уксусной кислоты, 5 мл ацетона, 1 мл дитизона и титруют раствором соли свинца до получения пурпурной окраски. Пошедший на титрование объем тиосульфата натрия определяют как среднее из трех параллельных измерений.

Концентрацию сульфат-иона в растворе (М) определяют по формуле:

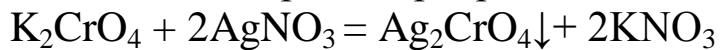
$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{V_{Pb_{cp.}} \cdot C_{Pb}}{V_{SO_4^{2-}}}$$

где $V_{SO_4^{2-}}$ – объем аликовоты раствора, содержащего сульфат-ионы, мл; $V_{Pb_{cp.}}$ – средний объем раствора соли свинца, пошедший на титрование аликовоты раствора, содержащего сульфат-ионы, мл; C_{Pb} – концентрация стандартного раствора соли свинца, М.

2.3.2 Определение ионов хлора по методу Мора

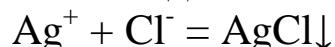
Метод Мора основан на использовании в качестве индикатора хромата калия K_2CrO_4 . Этот метод предназначен для определения хлоридов и бромидов в нейтральной или слабощелочной среде ($pH = 6.5-10$). Иодиды и тиоцианаты этим методом не определяют, так как осадки способны адсорбировать индикатор хромат калия, поэтому они окрашиваются до точки эквивалентности и имеют нечеткую окраску.

Определение ионов хлора основано на прямом титровании навески анализируемого вещества или его раствора стандартным раствором AgNO_3 в присутствии индикатора хромата калия или адсорбционного индикатора. Хромат калия с нитратом серебра образует кирпично-красный осадок хромата серебра, более растворимый, чем осадок хлорида серебра:



Титрование проводят в нейтральном растворе, так как Ag_2CrO_4 растворим в кислотах.

После выпадения белого осадка в момент эквивалентности:



избыточная капля титранта образует с ионами CrO_4^{2-} осадок, который и окрашивает содержимое колбы в кирпично-красный цвет.

Реактивы. Нитрат серебра, 0.05 н титрованный раствор; хлорид натрия, 0.1 Н титрованный раствор; 5 % раствор хромата калия.

Посуда. Колба коническая (250-300 мл); пипетка (10 мл); бюrette (25 мл); колба мерная (100 мл); цилиндр мерный (25 мл); груша резиновая.

Ход работы

Рассчитанную навеску хлорида или его раствор переносят в мерную колбу, доводят объем до метки и перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой аликовотную часть полученного раствора (5-10 мл), раствор немного разбавляют водой (примерно до 10 мл). К раствору прибавляют 35 капель 5 % раствора хромата калия и титруют при энергичном перемешивании раствором до тех пор, пока не появится первое неисчезающее окрашивание суспензии в слабый красновато-коричневый цвет (до перехода окраски содержимого колбы от лимонно-желтой окраски до темно-розовой).

Титрование повторяют 3 раза.

Концентрацию хлорид-иона в растворе (М) определяют по формуле:

$$C_{Cl^-} = \frac{V_{Ag_{cp.}} \cdot C_{Ag}}{V_{Cl^-}}$$

где V_{Cl^-} – объем аликовты раствора, содержащего хлорид-ионы, мл; $V_{Ag_{cp.}}$ – средний объем раствора $AgNO_3$, пошедший на титрование аликовты раствора, содержащего хлорид-ионы, мл; C_{Ag} – концентрация стандартного раствора $AgNO_3$, М.

2.3.3 Вопросы при защите лабораторных работ по осадительному титрованию

1. Какие реакции лежат в основе метода осаждения? Какие требования к ним предъявляются?
2. Какие типы индикаторов применяются в осадительном титровании? Какие реакции лежит в основе методов Мора, Фаянса, Фольгарда?
3. Характеристика методов осаждения и применяемых для этого химических реакций.
4. Как влияет концентрация индикатора K_2CrO_4 на точность анализа по методу Мора?
5. Кривые титрования по методу Мора. Зависимость величины скачка на кривой титрования от концентрации, температуры и растворимости осаждаемого вещества.
6. Почему нельзя проводить количественное определение по методу мора а) в кислой среде; б) в щелочной среде?
7. В чем сущность тиоцианометрического (роданометрического) метода определения серебра и галогенидов? Какие реакции лежат в основе этого метода?
8. В какой среде проводят титрование по методу Фольгарда?
9. Почему при прибавлении ионов к раствору, содержащему и, ионы сначала реагируют с ионами серебра и лишь затем с ионами железа?
10. Какой индикатор следует использовать при определении хлоридов методом аргентометрии в присутствии ионов ?
11. Почему при определении галогенидов по методу Мора должны отсутствовать такие катионы как Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и другие, в то время как при определении по методу Фольгарда они не мешают?
12. Можно ли титровать по методу Мора бромид- и иодид-ионы?
13. В каких случаях содержание хлоридов нельзя определять методом аргентометрии?

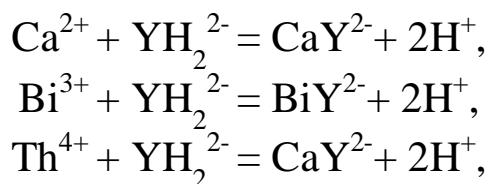
14. Как установить нормальность и титр рабочего раствора?
15. Какой вид будет иметь кривая титрования смеси иодида и хлорида калия нитратом серебра с серебряным индикаторным электродом?
16. От каких факторов зависит величина скачка потенциала на потенциометрической кривой?
17. Как влияют температура, рН, добавление одноименных ионов и посторонних электролитов на растворимость малорастворимых соединений?
18. Однакова ли растворимость MgF_2 и $BaCO_3$, если известно, что их произведения растворимости близки между собой?
19. Какой осадок будет выпадать первым при постепенном прибавлении раствора к раствору, содержащему хлорид- и бромид-ионы одинаковой концентрации?
20. В какой последовательности будут выпадать осадки сульфатов, если к раствору, содержащему одинаковые количества ионов Ba^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} , постепенно добавлять H_2SO_4 ?
21. В каком растворе растворимость гидроксида магния больше: с рН 7 или рН 10?
22. Какой из сульфатов $PbSO_4$, $BaSO_4$ или $SrSO_4$ полнее превращается в карбонат при нагревании с раствором соды одной и той же концентрации?
23. Какой из сульфидов ZnS или MnS осаждается сероводородом при более низком значении рН?
24. При каком рН (2.0; 8.0; 7.0; 9.0) растворимость CoS наибольшая? При каком наименьшая?
25. Почему $CaCO_3$ легко растворяется, а CaC_2O_4 не растворяется в разбавленной уксусной кислоте, хотя оба соединения имеют близкие значения ПР?
26. Привести примеры реакций титрования, основанных на образовании осадка.
27. Какие требования предъявляются к реакциям в методах осаждения?

2.4 Комплексонометрическое титрование

Комплексонометрическое титрование основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбоновыми

кислотами (комплексонами). Из многочисленных аминополикарбоновых кислот наиболее часто используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (H_4Y). Вследствие низкой растворимости в воде сама кислота не подходит для приготовления титранта. Для этого используют дигидрат ее двунатриевой соли (ЭДТА, Трилон Б). Для приготовления раствора ЭДТА используют коммерческий препарат, а затем раствор стандартизируют. Можно также использовать фиксанал ЭДТА.

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе можно представить уравнениями:



Видно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1. Следовательно, молярные массы эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молекулярным массам.

Степень протекания реакции зависит от рН и константы устойчивости комплексоната. Катионы, образующие устойчивые комплексонаты, могут быть оттитрованы в кислых растворах. Ионы, образующие сравнительно менее устойчивые комплексонаты, титруют при рН 9 и выше.

Конечную точку титрования определяют с помощью металлиндикаторов хромофорных органических веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы.

2.4.1 Определение никеля в растворе

Сущность работы. Определение основано на титровании раствора соли никеля стандартным раствором ЭДТА с индикатором мурексидом – в среде аммонийного буферного раствора.

Реактивы. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный 0.1 М раствор. Мурексид (кристаллический) (смесь с хлоридом натрия 1:100). Аммиак, 10 % раствор.

Посуда. Колба мерная (100 мл); колба коническая (250 мл); пипетка (20 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша.

Ход работы

Анализируемый раствор, содержащий никель, в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки и перемешивают. Пипеткой переносят 20 мл раствора в коническую колбу для титрования, прибавляют 70-80 мл дистиллированной воды, 10 мл 10 % раствора аммиака и несколько кристаллов индикатора мурексида до желтой окраски. Титруют 0.01 М раствором ЭДТА до перехода желтой окраски в сиренево-фиолетовую. Рассчитывают концентрацию никеля в растворе как среднюю из 3 параллельных определений по формуле:

$$C_{Ni} = \frac{V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}} \cdot C_{\text{ЭДТА}}}{V_{Ni}}$$

где V_{Ni} – объем аликвоты раствора, содержащего никель, мл; $V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}}$ – средний объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование аликвоты раствора, содержащего никель, мл; $C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация стандартного раствора ЭДТА, М.

2.4.2 Определение кобальта в растворе

Сущность работы. Определение основано на титровании раствора соли кобальта стандартным раствором ЭДТА с индикатором мурексидом – в среде аммонийного буферного раствора.

Реактивы. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный 0.1 М раствор. Мурексид (кристаллический) (смесь с хлоридом натрия 1:100). Аммиак, 10 % раствор.

Посуда. Колба мерная (100 мл); колба коническая (250 мл); пипетка (20 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша.

Ход работы

Анализируемый раствор, содержащий кобальт, в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки и

перемешивают. Пипеткой переносят 20 мл раствора в коническую колбу для титрования, прибавляют 70-80 мл дистиллированной воды, 10 мл 10 % раствора аммиака и несколько кристаллов индикатора мурексида до желтой окраски. Титруют 0.01 М раствором ЭДТА до перехода желтой окраски в сиренево-фиолетовую. Рассчитывают концентрацию кобальта в растворе как среднюю из 3 параллельных определений по формуле:

$$C_{Co} = \frac{V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}} \cdot C_{\text{ЭДТА}}}{V_{Co}}$$

где V_{Co} – объем аликвоты раствора, содержащего кобальт, мл; $V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}}$ – средний объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование аликвоты раствора, содержащего кобальт, мл; $C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация стандартного раствора ЭДТА, М.

2.4.3 Определение цинка комплексонометрическим титрованием

Реактивы. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный, 0.1 М раствор. Металлоиндикатор эриохромовый черный Т (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100). Аммонийный буферный раствор с pH 10 (67 г NH₄Cl и 570 мл 25 % NH₃ в 1 л раствора).

Посуда. Колба мерная (250 мл); колба коническая (250 мл); пипетка (10 мл); бюrette (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша.

Ход работы

Анализируемый раствор, содержащий цинк, в мерной колбе вместимостью 250 мл разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Аликвотную часть раствора (10 мл) пипеткой переносят в коническую колбу для титрования, прибавляют цилиндром 20 мл воды, 5 мл буферного раствора и на кончике шпателя 20-30 мг индикаторной смеси. После растворения титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из вино-красной в голубую или синюю. Определяют концентрацию цинка в растворе как среднюю из 3 параллельных измерений по формуле:

$$C_{Zn} = \frac{V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}} \cdot C_{\text{ЭДТА}}}{V_{Zn}}$$

где V_{Zn} – объем аликвоты раствора, содержащего цинк, мл; $V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}}$ – средний объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование аликвоты раствора, содержащего цинк, мл; $C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация стандартного раствора ЭДТА, М.

2.4.4 Определение меди комплексонометрическим титрованием

Реактивы. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный, 0.1 М раствор. Мурексид (кристаллический) (смесь с хлоридом натрия 1:100). Аммонийный буферный раствор с pH 10 (67 г NH_4Cl и 570 мл 25 % NH_3 в 1 л раствора). Аммиак, 10 % раствор.

Посуда. Колба мерная (100 мл); колба коническая (100 мл); пипетка (10, 20 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша.

Ход работы

Анализируемый раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл. После перемешивания отбирают пипеткой 10 мл раствора в коническую колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 20 мл дистиллированной воды, 5 мл 10 % раствора аммиака, на кончике шпателя 20-30 мг индикаторной смеси, растворяют ее и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски в чисто фиолетовую. Измеряют объем ЭДТА и вводят 12 мл аммонийного буферного раствора (или 1 каплю 2 М раствора аммиака). 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.

Определяют концентрацию меди в растворе как среднюю из 3 параллельных измерений по формуле:

$$C_{Cu} = \frac{V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}} \cdot C_{\text{ЭДТА}}}{V_{Cu}}$$

где V_{Cu} – объем аликвоты раствора, содержащего медь, мл; $V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}}$ – средний объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование аликвоты раствора, содержащего медь, мл; $C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация стандартного раствора ЭДТА, М.

2.4.5 Определение содержания железа

Реактивы. Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный, 0.10 М раствор. Сульфосалициловая кислота, 1 % водный раствор. Соляная кислота, HCl, 1 М, 2 М растворы, концентрированная, $\rho = 1,17$ г/см. Аммиак,, 10 % раствор. Азотная кислота, концентрированная, $\rho = 1,4$ г/см.

Посуда и оборудование. Колба коническая (250 мл); пипетка (20 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша. Плитка электрическая.

Ход работы

Аликвотную часть анализируемого раствора (10 мл) пипеткой переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл. Для окисления железа (II) прибавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл концентрированной азотной кислоты, накрывают часовым стеклом, помещают на электрическую плитку и нагревают до кипения. Раствор кипятят 35 мин, не допуская бурного кипения. После этого колбу снимают с плитки, ополаскивают над колбой часовое стекло водой и охлаждают. Раствор нейтрализуют раствором аммиака до появления легкой оранжевой мути, которую растворяют в нескольких каплях 2 М соляной кислоты. В раствор вводят 1 мл 1 М соляной кислоты, разбавляют водой до 50 мл, нагревают почти до кипения, вводят 5-10 капель раствора сульфосалициловой кислоты и горячий раствор (50-60 °C) титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из вишневой или фиолетовой в желтую или зеленовато-желтую от одной капли титранта.

Определяют концентрацию железа в растворе как среднюю из 3 параллельных измерений по формуле:

$$C_{Fe} = \frac{V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}} \cdot C_{\text{ЭДТА}}}{V_{Fe}}$$

где V_{Fe} – объем аликовоты раствора, содержащего железо, мл; $V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}}$ – средний объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование аликовоты раствора, содержащего железо, мл; $C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация стандартного раствора ЭДТА, М.

2.4.6 Определение общей жесткости воды

Жесткость воды - это свойство природной воды, зависящее от присутствия в ней солей ряда двухвалентных металлов, прежде всего кальция и магния. При кипячении жесткая вода образует накипь за счет осаждения труднорастворимых солей кальция, магния и железа (III). В жесткой воде мыльная пена не образуется до тех пор, пока эти ионы не будут связаны в нерастворимый осадок. Жесткая вода не пригодна для питания паровых котлов, поскольку на их поверхности отлагается накипь, что приводит к уменьшению теплопроводности металла и, как следствие, к перерасходу топлива и перегреву котлов. Жесткая вода не пригодна для использования в химической технологии, в текстильной промышленности при обработке тканей, а также для других технических целей. Поэтому перед использованием воды, поступающей из различных природных источников, для питания паровых котлов и для различных технологических процессов, необходимо определить ее жесткость и на основании данных анализа выбрать комплекс мер ее обработки.

Различают жесткость: *устранимую* (или *временную*), которую можно устранить кипячением воды, и *постоянную*, которая не устраняется кипячением. Сумма временной и постоянной жесткости составляет *общую жесткость*.

Временная жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, и поэтому ее называют *карбонатной жесткостью*. Она почти полностью устраняется при кипячении в результате разложения гидрокарбонатов.

Карбонатную жесткость можно определить методом кислотно-основного титрования с использованием рабочего раствора хлороводородной кислоты в присутствии метилового оранжевого.

Постоянная жесткость, не устранимая кипячением, вызвана присутствием в воде сульфатов (а также хлоридов) кальция и магния.

Она называется также *некарбонатной жесткостью воды*. Общую жесткость воды, представляющую собой сумму карбонатной и некарбонатной жесткости воды, можно определить методом комплексонометрического титрования.

Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния и выражают в ммоль/л.

Реактивы. ЭДТА, 0.0500 М стандартный раствор. Аммонийный буферный раствор с pH 10 (67 г NH₄Cl и 570 мл 25 % NH₃ в 1 л раствора). NaOH или KOH, 2 М растворы. Металлиндикаторы: эриохромовый черный Т; мурексид; флуорексон; кальцион (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Посуда. Колба мерная (100 мл); колба коническая (250 мл); пипетка (20 мл); бюrette (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша.

Ход работы

1. Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого на общую жесткость раствора ($V_{аликв}$) в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, прибавляют 25 мл буферного раствора с pH 10, 15 мл 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 виннокрасной в голубую. Измеряют объем ЭДТА, пошедший на титрование, $V_{ЭДТА}$, мл.

Определяют общую жесткость воды как среднее из 3 параллельных измерений по формулам:

$$\text{Ж}_{\text{общ}} = \frac{V_{\text{ЭДТА}_{\text{ср}}} \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot 1000}{V_{\text{аликв}}}$$

2.4.7 Определение содержания кальция и магния при их совместном присутствии

Сущность работы. Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния различаются на 2 порядка (логарифмы констант устойчивости равны 10.7 и 8.7 для кальция и магния соответственно при 20 °C и ионной силе, равной

0.1). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать раздельно, используя только различие в константах устойчивости комплексонатов. При $\text{pH}_{\text{опт}} \approx 10$ в качестве металлиндикаторов используют эриохромовый черный Т. При этих условиях определяют сумму кальция и магния.

В другой аликовой части создают $\text{pH} > 12$, вводя NaOH , при этом магний осаждается в виде гидроксида, его не отфильтровывают, а в растворе определяют комплексонометрически кальций в присутствии мурексида, флуорексона или кальциона, являющихся металлиндикаторами на кальций. Магний определяют по разности.

Реактивы. ЭДТА, 0.0500 М стандартный раствор. Аммонийный буферный раствор с $\text{pH} 10$ (67 г NH_4Cl и 570 мл 25 % NH_3 в 1 л раствора). NaOH или KOH , 2 М растворы. Металлиндикаторы: эриохромовый черный Т; мурексид; флуорексон; кальцион (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Посуда. Колба мерная (100 мл); колба коническая (250 мл); пипетка (20 мл); бюретка (25 мл); цилиндр мерный (100 мл); резиновая груша.

Ход работы

1. *Определение суммы кальция и магния.* Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора из мерной колбы вместимостью 100 мл ($V_{\text{аликв}}$) в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, прибавляют 25 мл буферного раствора с $\text{pH} 10$, 15 мл 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 виннокрасной в голубую. Измеряют объем ЭДТА, пошедший на титрование, $V_{\text{сум}}$, мл.

2. *Определение кальция.* Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора ($V_{\text{аликв}}$) в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 23 мл раствора NaOH или KOH , разбавляют водой примерно до 25 мл, вводят 20-30 мг индикаторной смеси мурексида, флуорексона или кальциона с хлоридом натрия и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от одной капли. Измеряют объем ЭДТА, пошедший на титрование, V_{Ca} , мл.

Изменение окраски в конечной точке титрования зависит от выбранного металлиндикатора. 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.

Определяют содержание кальция и магния в растворе как среднее из 3 параллельных измерений по формулам:

$$C_{Ca} = \frac{V_{Ca_{cp}} \cdot C_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{аликв}}}$$

$$C_{Mg} = \frac{(V_{\text{сум}} - V_{Ca_{cp}}) \cdot C_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{аликв}}}$$

где $V_{\text{аликв}}$ – объем аликовты раствора, содержащего кальций и магний, мл; $V_{Ca_{cp}}$ – средний объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование кальция, мл; $V_{\text{сум}}$ - средний объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование кальция и магния, $C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация стандартного раствора ЭДТА, М.

2.4.8 Вопросы при защите лабораторных работ по комплексонометрическому титрованию

1. Какой метод титрования называется комплексонометрическим? Какие вещества можно определять этим методом?

2. Какие органические реагенты называются комплексонами? Требования к веществам, применяемым в качестве титрантов. Какие группы в комплексонах определяют их способность образовывать комплексы? Какой тип комплексных соединений образуется в данном случае? От чего зависит их устойчивость?

3. Что такое трилон Б? какими характерными свойствами обладают комплексные соединения катионов металлов с ЭДТА?

4. Какие ионизированные формы ЭДТА могут существовать в растворах?

5. Какая ионизированная форма ЭДТА взаимодействует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} при определении жесткости воды?

6. Какие индикаторы применяют в комплексонометрическом титровании? На чем основано их действие?

7. Как подбирают индикаторы для комплексонометрического титрования?

8. Почему значительные количества железа могут мешать определению общей жесткости воды? Каким образом можно устранить это явление?

9. Какое значение имеет кислотность при комплексонометрических определениях?

10. Для чего рассчитывается условная константа устойчивости и как она определяется?

11. Какие требования предъявляются к реакциям в методе комплексонометрии?

12. Охарактеризуйте приемы титрования комплексонометрического метода. Приведите примеры.

13. Какими факторами определяется устойчивость комплексных соединений?

14. Что такое комплексоны? К какому классу соединений они относятся и каковы их свойства?

15. В чем сущность метода комплексонометрии? Назвать рабочие растворы, индикаторы. Записать основное уравнение определения Mg^{2+} .

16. Реакции комплексообразования, применяемые в титриметрии и требования к ним. В чем преимущество полидентантных лигандов по сравнению с монодентантными?

17. Как приготовить рабочий раствор трилона Б и установить его нормальность?

18. Приведите схему взаимодействия комплексона с двух, трехи четырехвалентными катионами. Какова структура образующихся комплексонатов? От чего зависит прочность образующихся комплексонатов?

19. Какие металлохромные индикаторы вы знаете? Каков механизм их действия?

20. Какие требования предъявляются к металлохромным индикаторам?

21. Индикатор эриохром черный Т. Кислотно-основные равновесия в водных растворах индикатора. Оптимальные условия при титровании по ЭХЧТ.

22. Индикатор мурексид. Кислотно-основные равновесия в водных растворах индикатора. Оптимальные условия при титровании по мурексиду.

23. Как зависит величина скачка титрования в комплексонометрии от температуры, константы устойчивости комплексного соединения, концентрации растворов, pH среды?

24. В каком случае величина скачка титрования окажется наибольшей и в каком наименьшей, если титруют раствором трилона Б: а) 0.01 М растворы $MgSO_4$, $CoSO_4$, $ZnSO_4$; б) 0.1 М и 0.01 М растворы $ZnSO_4$? Почему?

25. Почему комплексонометрическое определение ионов Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} проводят в щелочной среде? Какой аналитический прием используют для предупреждения образования осадков гидроокисей металлов в этом случае?

26. Какие ионы определяются с помощью комплексонометрического титрования в кислой среде?

27. Жесткость воды. Как определить жесткость воды с помощью трилона Б? Привести расчетную формулу. Указать индикаторы.

28. Какие вещества определяют комплексонометрически методами прямого, обратного титрования и по замещению?