

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 знать способы выражения концентраций и уметь переходить от одной концентрации к другой.

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 А 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 А 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 А. 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 А (децимолярный раствор вещества А), а растворы с молярной концентрацией эквивалента называют *нормальными* и для записи используют следующую форму – 0.1 Н раствор вещества А (децинормальный раствор вещества А). Если фактор эквивалентности равен единице и численные значения молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента совпадают, то употребляют термин *молярный* (0.1 М раствор вещества А) 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 А 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 В в граммах, которая эквивалентна (соответствует) одному миллилитру раствора вещества А:

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

Массовая доля ω_A , %, показывает массу вещества А 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. 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. Титрант 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 (стандартизируют) 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 рН на кривой титрования и тому, что точка эквивалентности соответствует рН 7, сильные кислоты можно титровать сильными основаниями с индикаторами, значения показателя титрования (рТ) которых лежат в широком диапазоне рН.

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 % этаноле.

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:

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

где C_{HCl} – концентрация титранта, М; V_{NaOH} – объем аликвоты 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 CO₃⁻² и HCO₃⁻ 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 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 ($V_{NaOH.1}$), 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 ($V_{NaOH.2}$) 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 позиции теории а) электролитической диссоциации; б) протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

13. Дифференцирующий и нивелирующий эффекты растворителя.

14. рН 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 pT 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.

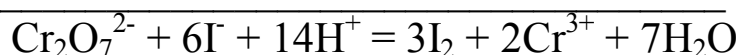
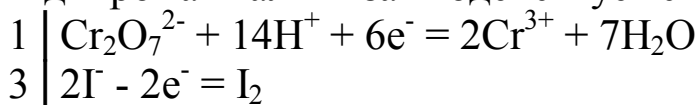
2.2 Окислительно-восстановительное титрование

2.2.1 Стандартизация раствора тиосульфата по дихромату калия

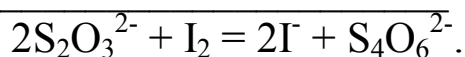
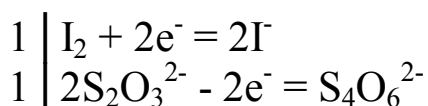
Сущность работы. Для стандартизации приготовленного раствора тиосульфата натрия в качестве установочного вещества используют дихромат калия $K_2Cr_2O_7$.

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:

$$n(1/6 K_2Cr_2O_7) = n(1/2 I_2) = n(Na_2S_2O_3).$$

Дихромат калия легко получается перекристаллизацией из водного раствора соли и высушиванием при 150 - 180 °С. 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-бурой 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.

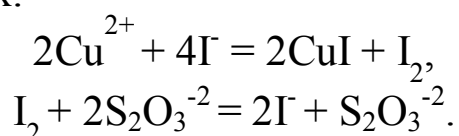
Результат титрования рассчитывают по формуле:

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

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

2.2.2 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:

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

где V_{Cu} - объем аликвоты раствора меди (II), мл; $V_{\text{тиоср.}}$ - средний объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование аликвоты 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?

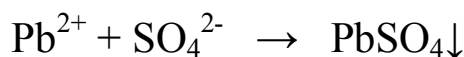
21. Указать способы фиксирования точки эквивалентности в методах окисления-восстановления.

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, pH, 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 йода и тиосульфата натрия и установить их нормальность?
39. За счет каких процессов происходит изменение титра растворов тиосульфата натрия и йода 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 содержать 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 аликвоты раствора, содержащего сульфат-ионы, мл; $V_{Pb_{cp.}}$ – средний объем раствора соли свинца, пошедший на титрование аликвоты раствора, содержащего сульфат-ионы, мл; C_{Pb} – концентрация стандартного раствора соли свинца, М.

2.3.2 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 лежат 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 argentометрии 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, pH, добавление одноименных ионов и посторонних электролитов на растворимость малорастворимых соединений?

18. Одинакова 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 pH 7 или pH 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 pH?

24. При каком pH (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?

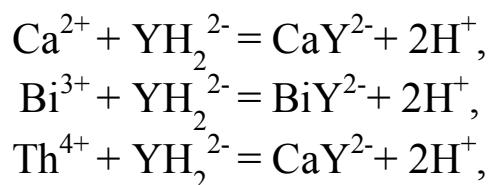
26. Привести примеры реакций титрования, основанных на образовании осадка.

27. Какие требования предъявляются к реакциям в методах осаждения?

2.4 Комплексометрическое титрование

Комплексометрическое титрование основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбонowymi кислотами (комплексонами). Из многочисленных аминополикарбонowych кислот наиболее часто используют этилентетрауксусную кислоту (H_4Y). Вследствие низкой растворимости в воде сама кислота не подходит для приготовления титранта. Для этого используют дигидрат ее двуназриевой соли (ЭДТА, Трилон Б). Для приготовления раствора ЭДТА используют коммерческий препарат, а затем раствор стандартизируют. Можно также использовать фиксагал 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 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 устраняемая 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 рН 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. 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 рН 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:

$$Ж_{общ} = \frac{V_{ЭДТА_{ср.}} \cdot C_{ЭДТА} \cdot 1000}{V_{аликв}}$$

2.4.3 Вопросы при защите лабораторных работ по комплексометрическому титрованию

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

2. Какие органические реактивы 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 комплексометрическом 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-, трех-, 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-основное равновесие в водных растворах индикатора. Оптимальные условия при титровании по ЭХТ.

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

23. Как зависит величина скачка титрования в комплексометрии 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 комплексометрическое 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 комплексометрического титрования в кислой среде?

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