

The background of the cover is a composite image. The upper portion features laboratory glassware, including a round-bottom flask with a blue liquid and a graduated cylinder with a red liquid. The lower portion shows a close-up of a pile of fresh red raspberries. The text is overlaid on these images.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ)

Учебно-методическое пособие

Иваново 2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
(КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ)**

Учебно-методическое пособие

Иваново 2017

УДК 543.06.(07)+543.2(07)

Авторы:

Н.М. Березина, Н.В. Чернявская, М.И. Базанов, В.В. Черников

Химические методы анализа (количественный анализ): учебно-методическое пособие/ [Н.М. Березина и др]; Иван.гос. хим. технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 130 с.

ISBN

Учебно-методическое пособие содержит 70 лабораторных работ по количественному химическому анализу. Работы по гравиметрии и по различным методам титриметрии являются многоуровневыми – от типовых до более сложных, предполагающих анализ многокомпонентных смесей. Приведены основные сведения об используемой химической посуде и химико-аналитическом оборудовании, приемах работы с ними, а также о технике выполнения химико-аналитических операций. Пособие в краткой форме знакомит студентов с теоретическим материалом, касающимся основных положений аналитической химии. Главная цель – способствовать активному изучению учебного материала по аналитической химии, выработке практических навыков и умения самостоятельно решать задачи химического анализа.

Предназначено для студентов дневной и заочной формы обучения бакалавриата.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор А.И. Вьюгин
(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

кандидат химических наук, доцент Д.Ф. Пырзу
(Ивановский государственный университет)

ISBN 978-5-9616-0526-6

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2017

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приёмы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества.

Предметом аналитической химии является разработка методов анализа, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов. Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы, такие как периодический закон Д.И. Менделеева, законы сохранения массы вещества и энергии, эквивалентов, действующих масс и т.д. Она является научной основой химического анализа.

Химический анализ – это получение опытным путём данных о составе и свойствах объектов. Впервые это понятие научно обосновал Роберт Бойль (1627–1691) в книге «Химик-скептик» (1661) и ввёл термин «анализ». Аналитическая химия базируется на знаниях, полученных при изучении курсов неорганической, органической, физической химии, физики и математики.

Цель изучения аналитической химии – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии.

Краткая история развития аналитической химии

История развития аналитической химии неотделима от истории развития химии и химической промышленности. Отдельные методы и приёмы химического анализа были известны с глубокой древности (распознавание веществ по запаху, цвету, вкусу, твердости). В IX–X вв. на Руси пользовались так называемым «пробирным анализом» (определение чистоты серебра, золота и руд). Так, сохранились записи Петра I о выполнении им «пробирного анализа» руд. При этом *качественный анализ* (определение качественного состава) всегда предшествовал *количественному анализу* (определение количественного соотношения компонентов).

Основоположником качественного анализа считают английского ученого *Роберта Бойля*, который впервые описал методы обнаружения SO_4^{2-} и Cl^- .

ионов с помощью Ba^{2+} - и Ag^+ -ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус). Однако аналитическая химия начала формироваться как наука после открытия Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711–1765) закона сохранения веса веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике. Таким образом, *М.В. Ломоносов* - основоположник количественного анализа.

Современник Ломоносова академик Товий Егорович Ловиц (1775–1804) установил взаимосвязь между формой кристаллов и их химическим составом: «микрористаллоскопический анализ». Первые классические работы по химическому анализу принадлежат академику Василию Михайловичу Севергину (1765–1826), опубликовавшему «Руководство по испытанию минеральных вод». В 1844 г. профессор Казанского университета Карл Карлович Клаус (1796–1864), анализируя «сырую платину», обнаружил новый элемент – рутений.

Переломным этапом в развитии аналитической химии, в становлении её как науки, было открытие периодического закона Д.И. Менделеевым (1869 г.). Труды Дмитрия Ивановича Менделеева (1834–1907) составили теоретический фундамент методов аналитической химии и определили основное направление её развития.

В 1871 г. вышло первое руководство по качественному и количественному анализу Николая Александровича Меншуткина «Аналитическая химия». Аналитическая химия создавалась трудами учёных многих стран. Неоценимый вклад в развитие аналитической химии внесли русские учёные: Александр Павлович Виноградов (1897–1975), Николай Александрович Тананаев (1878–1959), Иван Павлович Алимарин (1903–1989), Юрий Александрович Золотов (1932 р.), Анатолий Павлович Крешков (1905–1976), Лев Александрович Чугаев (1873–1922), Михаил Семенович Цвет (1872–1919), Евгений Александрович Божевольнов (1916-1975) и др.

2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1.1. Теоретические сведения

В методах осаждения определяемый компонент выделяют в виде малорастворимого соединения (иногда в виде самого элемента). Затем осадок фильтруют, промывают, высушивают (прокаливают) и взвешивают.

По массе полученного соединения вычисляют содержание определяемого компонента.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают, называют **формой осаждения**.

Размеры частиц осадка и их форма зависят от условий, в которых происходило осаждение, и от индивидуальных свойств осадка. Величину частиц осадка в значительной степени определяет *относительное пересыщение раствора (О.П.)*:

$$О.П. = \frac{Q - S}{S},$$

где Q - концентрация осаждаемого вещества; S - растворимость этого вещества.

Если *О.П.* мало, в растворе образуется сравнительно мало центров кристаллизации. В таких условиях можно ожидать получения больших и правильных кристаллов. Если *О.П.* велико, в растворе будет много центров кристаллизации, осадок образуется быстро и получается мелкокристаллическим.

Для уменьшения *О.П.* следует уменьшить Q и увеличить S , то есть осаждение надо вести из разбавленных растворов (малая величина Q), а реагент - осадитель добавлять медленно, не применяя большого избытка его, при интенсивном перемешивании раствора. Для увеличения значения S осаждение необходимо вести при высокой температуре с добавлением посторонних солей.

Образование осадка сопровождается процессами адсорбции, окклюзии и другими, вызывающими загрязнение осадков.

Адсорбция – это процесс поглощения вещества поверхностью твердого тела.

Окклюзия – это захват примесей внутрь осадка.

Адсорбция уменьшается при повышении температуры раствора и понижении концентрации осадителя и других электролитов.

Большую роль в получении чистых осадков играет процесс *настаивания*, который состоит в том, что осадок на некоторое время оставляют в соприкосновении с раствором. При настаивании происходит рост кристаллов, так как мелкие кристаллы имеют большую растворимость, чем крупные, и поэтому растворяются, а крупные за счет этого растут.

В случае очень загрязненных осадков производят *переосаждение*, т.е. полученный осадок фильтруют, промывают и переводят в раствор. Вторичное осаждение происходит уже при минимальной концентрации посторонних ионов, захваченных осадком при первом осаждении.

Итак, для получения *крупнокристаллических осадков* осаждение необходимо вести из нагретых, разбавленных растворов в присутствии посторонних солей, медленно добавляя осадитель при перемешивании. Затем надо провести настаивание осадка.

Осадок после настаивания фильтруют через беззольный бумажный или пористый стеклянный фильтр и промывают подходящей промывной жидкостью для удаления примесей из осадка.

Аморфные осадки следует получать в других условиях. Осаждение аморфных осадков проводят при энергичном перемешивании и нагревании из концентрированных растворов, концентрированным раствором осадителя. Перед осаждением аморфного осадка в раствор добавляют электролит (обычно соли аммония), вызывающий коагуляцию. По окончании осаждения осадки немедленно фильтруют и промывают.

Промытые осадки (кристаллические или аморфные) переводят в гравиметрическую форму.

Гравиметрическая форма – это соединение, в виде которого определяемый элемент взвешивают.

Гравиметрическую форму получают из формы осаждения, либо высушиванием осадка до постоянной массы на фильтре с пористым дном, либо прокаливанием осадка до постоянной массы в фарфоровом тигле (или тигле из другого материала, если это оговорено в методике).

Пример:	Форма осаждения	Гравиметрическая форма
	BaSO_4	BaSO_4
	$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3
	MgNH_4PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	AgCl	AgCl
	H_2SiO_3	SiO_2

К гравиметрической форме предъявляются следующие *требования*:

- 1) гравиметрическая форма должна иметь состав, точно отвечающий химической формуле;
- 2) гравиметрическая форма должна получаться при невысокой температуре (800–900 °C) и быть устойчивой в широком интервале температур;
- 3) практически не реагировать с компонентами атмосферы;
- 4) содержание определяемого элемента в гравиметрической форме должно быть малым.

Заключительной стадией анализа является расчет результатов.

Если, например, при определении магния получили гравиметрическую форму $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой $m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$, то результат анализа может быть рассчитан из пропорции:

$$\begin{aligned} M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) - 2M(\text{Mg}); \\ m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) - m(\text{Mg}); \end{aligned}$$

$$m(\text{Mg}) = m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)},$$

где $M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ и $M(\text{Mg})$ – молярные массы $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и Mg соответственно.

Отношение молекулярных масс $\frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = F$ называют фактором пересчета или гравиметрическим фактором. Как видно, число атомов определяемого элемента в числителе и знаменателе фактора должно быть одинаковым. Численные значения факторов пересчета приводятся в справочнике по аналитической химии.

2.1.2. Подготовка посуды для анализа

При выполнении гравиметрического анализа требуется следующая химическая посуда: *стеклянный бюкс* (весовой стаканчик) для взвешивания твердых и жидких веществ; *фарфоровые тигли* для озоления фильтров и прокаливания осадков; тонкостенные *химические стаканы* вместимостью 100, 200 и 400 мл для осаждения, растворения веществ и т.д.; *часовые стекла*; *стеклянные палочки* с резиновыми наконечниками и без них - для фильтрования, перемешивания, собирания частиц осадка со стенок стакана; *промывалка*; *воронка* для фильтрования осадков и *эксикатор* для охлаждения и хранения осадков.

Стеклянная посуда должна быть тщательно вымыта, так как от чистоты ее в значительной степени зависят результаты анализа. Сначала посуду промывают водопроводной водой до тех пор, пока не будут удалены все механические загрязнения. При наличии несмываемых водой налетов рекомендуется посоветоваться с преподавателем о способе их химического удаления.

Затем внутренние стенки посуды обрабатывают для обезжиривания горячим насыщенным раствором соды (Na_2CO_3), при этом раствор соды возвращают в сосуд, из которого он был взят.

После обработки содой посуда не менее 10 раз ополаскивается водопроводной водой, а затем 3 раза малым (около 5 мл) объемом дистиллированной воды.

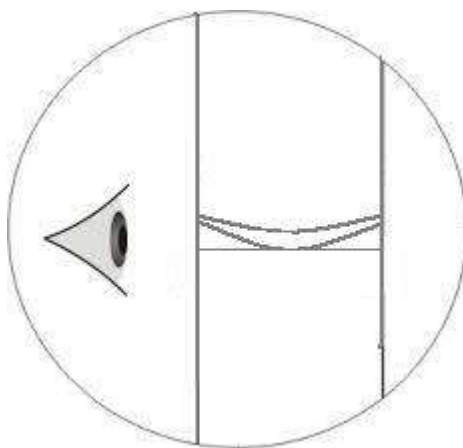
Посуда может считаться чистой, если на внутренних стенках не будет наблюдаться зависающих капель, и вода будет стекать ровным слоем. В случае если посуда не удовлетворяет этому условию, ее моют повторно.

Фарфоровые тигли перед озолением в них фильтров с осадками прокаливают несколько раз до постоянной массы, определяемой взвешиванием на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001\text{г}$. Расхождение двух последних взвешиваний не должно превышать $\pm 0,0003\text{г}$.

2.1.3. Калибрование мерной посуды

Действительная вместимость мерной посуды может несколько отличаться от номинальной величины. Поэтому перед употреблением мерной колбы и пипетки следует установить их действительную вместимость.

Калибрование мерной колбы производят взвешиванием вмещающегося в ней количества воды. Колбу тщательно моют и высушивают сначала в сушильном шкафу, а затем при помощи резиновой груши. Охлажденную сухую колбу взвешивают на аналитических весах. Заполняют колбу **до метки** дистиллированной, имеющей температуру окружающего воздуха, и снова взвешивают. Колба должна быть сухая снаружи и не иметь капель воды на внутренней поверхности выше метки.



Разность между массой колбы с водой и массой сухой колбы соответствует массе воды, которую вмещает колба при данной температуре. Разделив массу воды, которую вмещает колба, на ее плотность, находят вместимость колбы V_k при температуре измерения. Плотность воды при данной температуре приводится в таблицах справочника [2]. Взвешивание колбы с водой производят несколько раз, отливая каждый раз небольшое количество воды из колбы, измеряя температуру воды в ней, и снова заполняя колбу до метки. Температуру воды целесообразно измерять перед каждым взвешиванием. Расхождение между параллельными взвешиваниями не должно превышать 0,03г. Результаты взвешивания и измерения температуры записываются в таблицу 1.

Таблица 1

Калибрование мерной колбы

Результаты взвешивания, г		Температура воды, °С	Плотность воды, г/мл	Объем колбы V _к , мл
Масса колбы, наполненной до метки водой	139,4507	21,6	0,9969	99,7592/ 0,9969 =100,07
Масса сухой колбы	39,6915			
Масса воды в объеме колбы	99,7592			
Масса колбы, наполненной до метки водой	139,4768	21,8	0,9968	99,7853/ 0,9968 =100,11
Масса сухой колбы	39,6915			
Масса воды в объеме колбы	99,7853			
V _{среднее} = 100.09 мл				

Калибрование пипетки производят взвешиванием выливаемой из пипетки воды. Коническую колбу вместимостью 100 мл, закрытую пробкой, взвешивают на аналитических весах. Дистиллированную воду набирают в пипетку до метки и переносят во взвешенную колбу, которую закрывают пробкой и взвешивают. Разность последней массы и предыдущей дает массу воды в объеме пипетки.

Таблица 2

Калибрование пипетки

Результаты взвешивания, г		Температура воды, °С	Плотность воды, г/мл	Объем колбы V _к , мл
Масса колбы, наполненной до метки водой	56,8236	21,5	0,9968	20,0268/ 0,9969 =20,09
Масса сухой колбы	36,7948			
Масса воды в объеме колбы	20,0268			
Масса колбы, наполненной до метки водой	76,8385	21,5	0,9968	20,0149/ 0,9968 =20,08
Масса сухой колбы	59,8236			
Масса воды в объеме колбы	20,0149			
V _{среднее} = 20.09 мл				

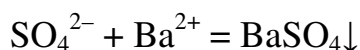
Вливают в ту же колбу вторую порцию воды из пипетки и вновь взвешивают.

Температуру воды измеряют перед каждым взвешиванием в том сосуде, из которого вода набирается в пипетку. Результаты измерений записывают в таблицу 2. Если расхождение между отдельными взвешиваниями не превышает 0,01-0,02г, то из полученных значений берут среднюю величину. Вместимость пипетки V_n вычисляют так же, как вычисляли вместимость мерной колбы.

2.2. Практические работы

Работа 2.2.1. Определение сульфат-ионов

Сущность работы. Определение основано на осаждении SO_4^{2-} - ионов раствором BaCl_2 :



Сульфат бария является формой осаждения и гравиметрической формой.

Реактивы, посуда:

Хлорид бария BaCl_2 – раствор с массовой долей 10%.

Хлороводородная кислота HCl – разбавленный (1:1) раствор.

Хлорид аммония NH_4Cl – раствор с массовой долей 10%.

Нитрат серебра AgNO_3 – раствор с массовой долей 1%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 300-400 мл.

Стакан вместимостью 100 мл.

Стеклянная палочка с резиновым наконечником.

Воронка.

Фильтр синяя лента.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий не более 0,5г сульфат-ионов, помещают в колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Для анализа пипеткой отбирают аликвоту раствора объемом 20 мл и переносят в стакан вместимостью 300-400 мл. Перед отбором пробы пипетку следует промыть исследуемым раствором.

Раствор в стакане разбавляют водой до 150-200 мл, подкисляют 0,5 мл (10-12 капель) концентрированной HCl и прибавляют 10-15 мл раствора NH_4Cl с массовой долей 10%. В другом стакане (вместимостью 100 мл) готовят раствор осадителя (7-8 мл раствора хлорида бария с массовой долей 10% разбавляют 20 мл воды). Анализируемый раствор и раствор осадителя нагревают почти до кипения на асбестовой сетке над газовой горелкой или на электроплитке с терморегулятором. Снимают стакан и медленно производят осаждение, приливая по стеклянной палочке отдельными каплями раствор осадителя при постоянном перемешивании раствора; 1-2 мл раствора осадителя необходимо сохранить для проверки полноты осаждения. Растворы оставляют стоять, пока жидкость над осадком не станет прозрачной. Для проверки полноты осаждения приставляют к стенке стакана палочку так, чтобы нижний конец ее касался стенки стакана немного выше уровня жидкости, и приливают несколько капель оставшегося осадителя, следя за тем, не будет ли помутнения в прозрачном слое жидкости над осадком. Если помутнение не наблюдается, то осаждение закончено. В противном случае дополнительно по каплям вводят осадитель, продолжая нагревать и все время, перемешивая раствор.

Осадку дают отстояться не менее двух часов при комнатной температуре.

Перед началом фильтрования подходящий по пористости и размеру фильтр складывают, помещают в воронку и разворачивают таким образом, чтобы образовался конус (рис. 1, 1-5). Фильтр смачивают дистиллированной водой и плотно прижимают его к стенкам воронки. Край фильтра должен находиться ниже края воронки на 5-8 мм. Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива так, чтобы носик воронки был на 5-10 мм ниже верхнего края стакана, в который собирают фильтрат и промывные воды, и касался внутренней поверхности стакана.

После этого фильтруют через фильтр с синей лентой.

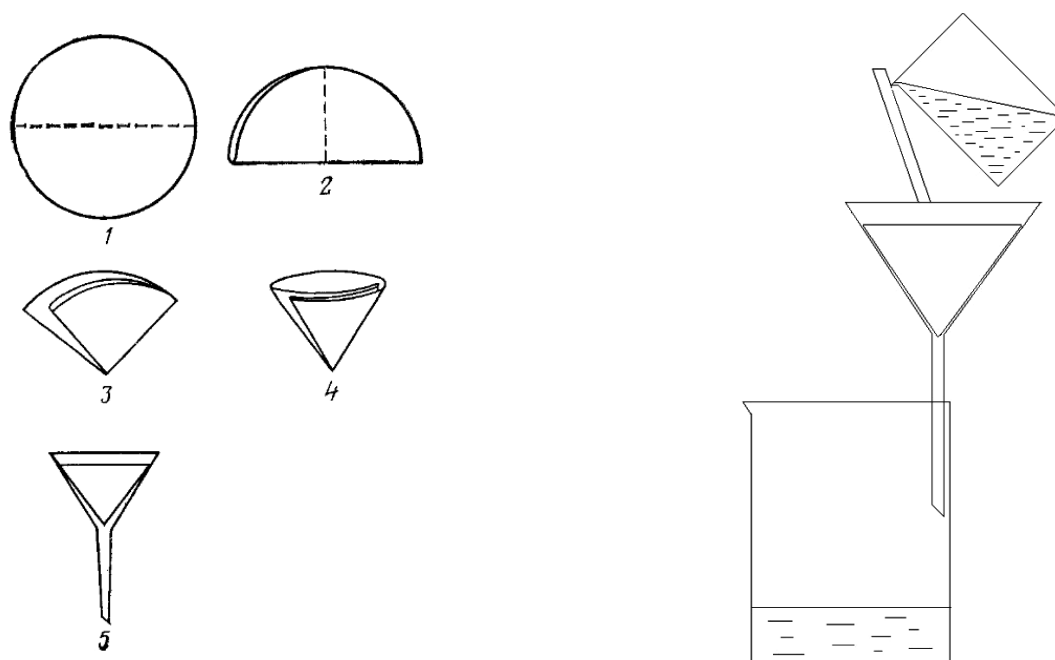


Рис. 1. Складывание фильтра (1–5), фильтрование и промывание осадка.

Осадок промывают на фильтре несколько раз дистиллированной водой, сосредоточив его в конусе фильтра, и затем делают пробу на полноту отмытия от хлорид-ионов (капля фильтрата не должна показывать помутнения с раствором AgNO_3 , подкисленным азотной кислотой, или с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$).

Воронку закрывают чистой бумагой (столбик воды из носика нужно удалить) и ставят в сушильный шкаф на 15-20 минут.

Высушенный фильтр с осадком осторожно вынимают из воронки, загибая края фильтра так, чтобы осадок оказался со всех сторон окруженным бумагой, и помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы тигель.

Тигель с осадком прокаливают в муфельной печи при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60-70 мин., а затем охлаждают в эксикаторе 30-40 минут и взвешивают на аналитических весах. Прокаливание тигля с осадком повторяют до постоянной массы (допускается расхождение при последовательных взвешиваниях не более чем на 0,0002 г).

Масса SO_4^{2-} в граммах в анализируемом растворе рассчитывается по формуле:

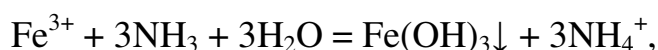
$$m(\text{SO}_3) = m(\text{BaSO}_4) F \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

где $m(\text{BaSO}_4)$ – масса осадка; $F = \frac{M(\text{SO}_3)}{M(\text{BaSO}_4)}$ – фактор пересчета; V_k , V_n –

объемы колбы и пипетки, соответственно.

Работа 2.2.2. Отделение железа от магния и определение железа

Сущность работы. Отделение железа от магния основано на установлении определенного значения pH раствора (pH=5), при котором железо количественно осаждается в виде гидроксида:



а магний остается в растворе.

Форма осаждения - $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Гравиметрическая форма - Fe_2O_3 .

Реактивы, посуда:

Аммиак NH_3 – раствор с массовой долей 10%.

Метиловый оранжевый – раствор с массовой долей 0,1%.

Нитрат аммония NH_4NO_3 – раствор с массовой долей 2%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Стакан вместимостью 300-400 мл.

Стакан вместимостью 100 мл.

Стеклянная палочка с резиновым наконечником.

Воронка.

Фильтр синяя лента.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий не более 0,4 г железа, в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки, перемешивают и пипеткой отбирают пробу в стакан вместимостью 300-400 мл. Раствор осторожно нагревают, не давая кипеть жидкости. К горячему раствору прибавляют при перемешивании раствор аммиака с массовой долей 10%, приливая его по каплям до слабого запаха.

Капля метилового оранжевого, введенная в раствор над осадком, в конце осаждения должна окраситься в желтый цвет. Содержимое стакана разбавляют 100 мл горячей воды, перемешивают и оставляют стоять на 3-5 минут на горячей водяной бане для коагуляции осадка гидроксида железа(III), затем быстро фильтруют через фильтр с красной лентой.

Фильтр на воронке предварительно прогревают смачиванием горячей водой. После этого прозрачный раствор сливают по палочке на фильтр, не взмучивая осадка. Затем количественно переносят осадок на фильтр; приставшие к стакану и палочке частицы снимают кусочком беззольного фильтра (поместить его затем внутрь фильтра с осадком) и обмывают стенки и дно стакана горячей водой.

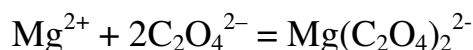
Затем осадок на фильтре промывают раствором нитрата аммония с массовой долей 2%, содержащим 3 капли аммиака на 100 мл раствора, до полного удаления хлорид-иона, что устанавливают пробой с нитратом серебра. Электролит-коагулятор вводят в промывную жидкость, чтобы не допустить пептизации осадка; добавка аммиака служит для увеличения pH, предотвращая растворимость осадка. Промытый осадок высушивают в сушильном шкафу при температуре около 100 °С в течение часа (не вынимая фильтра из воронки). Затем помещают свернутый фильтр в тигель и прокаливают на горелке или в муфельной печи до постоянной массы.

Массу железа рассчитывают по формуле:

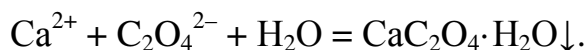
$$m(Fe) = m(Fe_2O_3)F \frac{V_k}{V_n}; F = \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)}.$$

Работа 2.2.3. Отделение кальция от магния и определение кальция

Сущность работы. Отделение кальция от магния производят действием избытка раствора оксалата аммония, который полностью осаждает ионы кальция, но не осаждает ионы магния, образующие с ионами $C_2O_4^{2-}$ комплексное соединение:



В основе определения кальция лежит реакция осаждения:



Форма осаждения $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Поскольку осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ обычно бывает загрязнен оксалатом магния, производят переосаждение. Гравиметрическая форма $CaSO_4$.

Реактивы, посуда:

Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ - раствор с массовой долей 4,5% и 0,1%.

Хлороводородная кислота - $\text{HCl}_{\text{конц}}$.

Аммиак NH_3 - раствор с массовой долей 2,5%.

Метиловый оранжевый - раствор с массовой долей 0,1%.

Нитрат серебра AgNO_3 - раствор с массовой долей 1%.

Серная кислота - $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц}}$.

Нитрат аммония NH_4NO_3 - раствор с массовой долей 2%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Стакан вместимостью 300-400 мл.

Стакан вместимостью 100 мл.

Стеклянная палочка с резиновым наконечником.

Асбестовая сетка.

Воронка.

Фильтр белая лента.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий не более 0,2г кальция, в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют до метки водой и перемешивают. Аликвоту раствора пипеткой на 20 мл переносят в стакан вместимостью 300 мл, разбавляют водой до 150-200 мл, прибавляют 1 каплю метилового оранжевого, 5 мл концентрированной соляной кислоты и 50 мл раствора оксалата аммония с массовой долей 4,5%. Нагревают почти до кипения и медленно, по каплям, при перемешивании добавляют раствор аммиака с массовой долей 2,5% до перехода розовой окраски в желтую. Стакан с осадком помещают в сосуд для бани, наполненный холодной водой (воду в сосуде меняют несколько раз).

После часового стояния декантируют прозрачную жидкость через фильтр с белой лентой. Затем 2-3 раза промывают осадок методом декантации на фильтре и промывают на фильтре 2-3 раза тем же раствором оксалата аммония до отрицательной реакции на хлорид-ион (проба с нитратом серебра, подкисленным азотной кислотой).

Полученный осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переосаждают. Для этого промытый осадок растворяют в 50 мл горячей разбавленной (1:100) соляной кислоты; раствор разбавляют до 200 мл и добавляют к нему 1 г оксалата аммония, растворенного в небольшом объеме горячей воды; смесь нагревают почти до кипения и снова осаждают кальций, нейтрализуя кислый раствор аммиаком, как и в первом осаждении. Осадок тщательно промывают раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с массовой долей 0,1% и высушивают, затем вместе с фильтром

помещают в тигель и после озоления фильтра прокаливают до полного удаления углерода.

К осадку, состоящему из CaCO_3 и CaO , после охлаждения тигля добавляют 2-3 капли воды и 5-7 капель концентрированной серной кислоты. Воду и кислоту приливают к осадку медленно по стенке тигля, удерживая его в наклонном положении, выжидая некоторое время после прибавления каждой капли, пока тигель не остынет. Затем тигель устанавливают на фарфоровом треугольнике, укрепленном на некотором расстоянии над асбестовой сеткой. Под сетку подводят горелку и осторожно нагревают до полного прекращения выделения паров серной кислоты. (Под тягой!). После этого сетку убирают и прокаливают тигель с CaSO_4 до постоянной массы на открытом пламени горелки или в муфельной печи.

Массу CaO рассчитывают по формуле:

$$m(\text{CaO}) = m(\text{CaSO}_4) F \frac{V_{\kappa}}{V_n}, F = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaSO}_4)}.$$

Работа 2.2.4. Разделение и определение меди и никеля методом электрогравиметрии

Сущность работы. Разделение и последовательное определение меди и никеля в растворе основано на различии в потенциалах выделения этих металлов. При напряжении $\sim 2\text{В}$ медь полностью осаждается из кислых растворов; осаждение никеля в этих условиях не происходит. Для полного выделения никеля из раствора, оставшегося после выделения меди, необходимо повысить напряжение до 3-4 В и существенно понизить концентрацию ионов водорода добавлением аммиака. В этих условиях ионы водорода не разряжаются и не мешают определению никеля на катоде.

Реактивы, посуда:

Установка для электроосаждения.

Стакан вместимостью 300 мл.

Азотная кислота HNO_3 - 2М раствор.

Азотная кислота HNO_3 - разбавленный раствор (1:1).

Серная кислота H_2SO_4 - разбавленный раствор (1:4).

Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Ацетат натрия CH_3COONa - 0,025М раствор.

Гексацианоферрат калия $K_4Fe(CN)_6$ - раствор с массовой долей 0,1%.

Аммиак NH_3 - раствор с массовой долей 25%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Выполнение работы

В стакан вместимостью 300 мл переносят анализируемый раствор, содержащий не более чем по 0,1г меди и никеля, приливают 14-16 мл 2М раствора азотной кислоты и 6 мл разбавленного (1:1) раствора серной кислоты. Стакан с раствором помещают на кольцо штатива и погружают в него электроды. Электроды предварительно очищают и высушивают; катод взвешивают на аналитических весах.

Сетчатый катод закрепляют так, чтобы он не касался дна и стенок стакана и находился на одинаковом расстоянии от них. Анод закрепляют в центре сетчатого катода (рис.2).

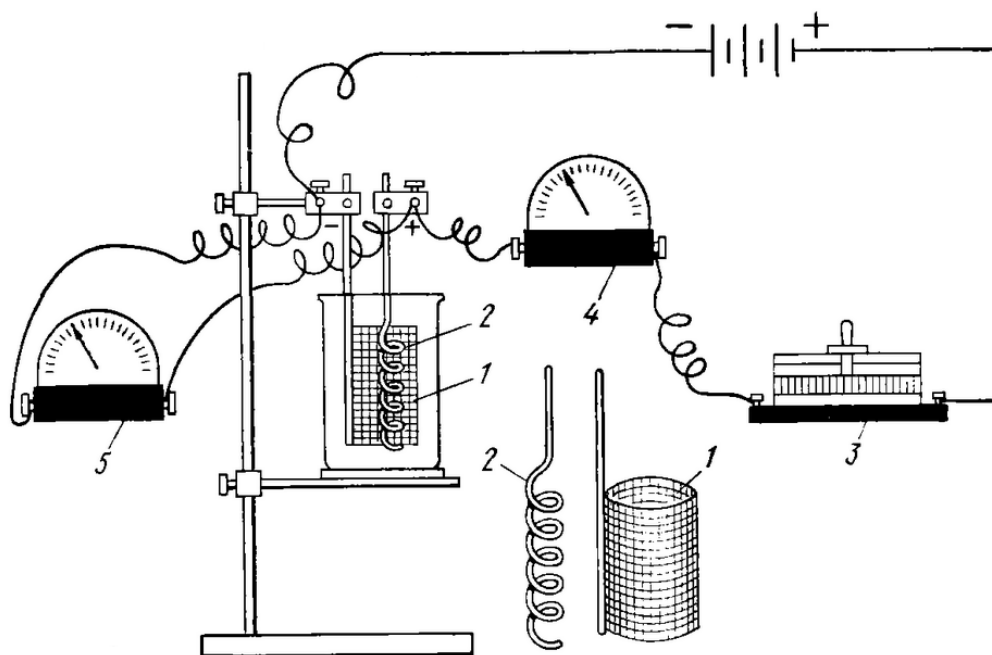


Рис. 2. Установка для электрогравиметрического анализа: 1 - платиновая сетка (катод); 2 - платиновая спираль (анод); 3 - реостат; 4 - амперметр; 5 - вольтметр.

Исследуемый раствор разбавляют таким объемом дистиллированной воды, чтобы уровень жидкости в стакане приблизительно на 1 см не доходил до верхнего края платиновой сетки. С помощью реостата устанавливают напряжение - 2В. Электролиз продолжают до полного обесцвечивания раствора (на что требуется около 1 часа), после чего делают пробу на полноту осаждения

меди. Для этого добавляют в стакан столько дистиллированной воды, чтобы уровень жидкости поднялся на 2-3 мм, и снова приблизительно 10 мин продолжают электролиз. Если при этом на вновь погруженной части электрода не появляется золотистый налет металлической меди, берут каплю исследуемого раствора на капельную пластинку и, добавив к ней 2-3 капли раствора ацетата натрия, действуют каплей раствора $K_4Fe(CN)_6$. Осаждение меди можно считать практически полным, если красновато-бурая окраска раствора не появляется.

В противном случае в стакан добавляют еще дистиллированной воды и продолжают электролиз до тех пор, пока проба на полноту осаждения меди не даст отрицательного результата.

Добившись полного осаждения меди, приступают к промыванию электродов. При этом выключать источник тока нельзя, так как иначе выделенная на катоде медь начнет растворяться.

Промывание электрода проводят следующим образом: поднимают горизонтальный стержень штатива, несущий клеммы с укрепленными на них электродами, вынимают из штатива стакан с раствором, быстро заменяют другим стаканом и сейчас же тщательно промывают электрод струей дистиллированной воды из промывалки.

После того как промывание закончено, выключают ток и вынимают электроды из клеммы. Катод помещают на листок фильтровальной бумаги, чтобы с него стекла вода, затем промывают катод спиртом, высушивают и взвешивают.

Разность масс катода после электролиза и до него равна массе выделенной меди.

Оставшийся после выделения меди раствор вместе с порцией промывных вод выпаривают для удаления азотной кислоты на песчаной бане в вытяжном шкафу до появления белого «дыма» SO_3 . С этой целью раствор переливают в фарфоровую чашку, ополаскивая стенки стакана дистиллированной водой, и нагревают так, чтобы раствор испарялся, но не кипел, так как при этом неизбежно разбрызгивание.

После выпаривания практически досуха содержимое чашки охлаждают, осторожно растворяют в 25-40 мл дистиллированной воды и нагревают до полного растворения всех солей. Раствор переносят в стакан для электролиза, ополаскивая чашку 2-3 раза 10 мл воды, которую собирают в тот же стакан.

Раствор в стакане нейтрализуют раствором аммиака с массовой долей 25%, прибавляя его до перехода зеленой окраски раствора в синюю (ионы $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ имеют синий цвет). Затем добавляют еще 20 мл аммиака и разбавляют раствор до 150 мл дистиллированной водой.

Приступая к электрогравиметрическому выделению никеля из раствора, вновь готовят электроды, обрабатывая их горячей, разбавленной азотной кислотой, промывая, высушивая и взвешивая их как при определении меди.

Собрав установку, подают на электроды напряжение 3,5÷4В и проводят электролиз как обычно.

Оставлять часть катода выше уровня жидкости в этом случае не следует, так как выделяющийся никель по внешнему виду мало отличается от платины и проверять полноту осаждения, как это делалось при определении меди, здесь не удастся. За окончанием электролиза следят по обесцвечиванию раствора. После полного обесцвечивания раствора электролиз продолжают еще 5 минут, затем берут на капельную пластинку каплю раствора и действуют на нее каплей раствора сульфида аммония. Если побурения, вызванного образованием NiS , не происходит, то электролиз продолжают еще 5 минут, после чего электрод промывают и взвешивают.

Увеличивать продолжительность электролиза не следует, так как при этом может начаться растворение платинового анода, а перешедшая в раствор платина осаждается на катоде, вследствие чего результат анализа окажется завышенным.

По окончании определения осажденный на катоде никель растворяют при кипячении в течение 15 минут в разбавленном (1:1) растворе азотной кислоты.

Если при растворении осажденного на катоде металла в растворе азотной кислоты появляются черные хлопья, это указывает на выделение вместе с никелем платины в результате частичного растворения платинового анода. В таком случае определение приходится считать неудавшимся и необходимо его повторить, следя за тем, чтобы электролиз продолжался не более, чем следует.

Массу меди и никеля в исследуемом растворе вычисляют по формулам:

$$m'_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}}, \quad m'_{\text{Ni}} = m_{\text{Ni}} \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}},$$

где m_{Cu} - масса меди, выделившейся на катоде; m_{Ni} - масса никеля, выделившегося на катоде при продолжении электролиза в аммиачной среде.

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

3.1. Теоретические сведения

Титриметрический анализ основан на точном измерении объема стандартного раствора (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Реакции, применяемые в титриметрическом анализе, должны удовлетворять следующим основным *требованиям*:

- 1) реакция должна протекать количественно, то есть константа равновесия должна быть достаточно велика;
- 2) реакция должна протекать с большой скоростью;
- 3) реакция не должна осложняться протеканием побочных процессов, требующих дополнительного расхода стандартного раствора;
- 4) должен существовать способ определения окончания реакции (индикация точки эквивалентности).

Если реакция не удовлетворяет этим требованиям, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

Раствор титранта должен быть стандартизирован. Под *стандартизацией* раствора титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1\%$.

Основной операцией титриметрического анализа является *титрование*. Установление объема титранта данной концентрации, соответствующего эквивалентному количеству определяемого вещества, производится с помощью индикатора. Для обоснованного выбора индикатора строят кривые титрования, показывающие графическую зависимость логарифма равновесной концентрации одного из участников реакции титрования (определяемого вещества или титранта) от объема добавленного стандартного раствора (или степени оттитрованности). В случае реакции окисления-восстановления вместо логарифма концентрации на ординате откладывают величину окислительно-восстановительного потенциала системы.

В области точки эквивалентности на кривой титрования наблюдается «скачок титрования», отражающий резкое изменение (на несколько порядков)

концентрации вещества в этой области. Резкое изменение концентрации или потенциала вызывает визуально наблюдаемый эффект индикации – появление, изменение или исчезновение окраски раствора, образование осадка и т.д. Вполне понятно, что индикатор реагирует на изменение концентрации независимо от того, достигнута или не достигнута точка эквивалентности. Задача аналитика состоит в подборе такого индикатора, который давал бы визуально наблюдаемый эффект индикации в области точки эквивалентности. Так, например, при проведении кислотно-основного титрования необходимо, чтобы интервал перехода индикатора (область значений pH, где индикатор меняет свой цвет) полностью или частично совпадал со скачком титрования.

Расчет результатов титриметрического анализа основан на принципе эквивалентности, в соответствии с которым вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Если известна, например, молярная концентрация $c(\text{NaOH})$ и объем раствора щелочи $V(\text{NaOH})$, израсходованный на титрование бензойной кислоты, то количество щелочи в молях, затраченное на реакцию, будет равно:

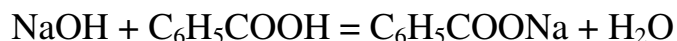
$$n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{1000}.$$

В точке эквивалентности число моль щелочи, израсходованное на реакцию, будет точно равно числу моль бензойной кислоты (т.к. факторы эквивалентности обоих реагирующих веществ равны единице), следовательно:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}).$$

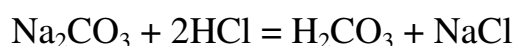
Фактор эквивалентности показывает, какая доля реальной или условной частицы соответствует одному протону или другому однозарядному иону в данной реакции.

$$M_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(\text{A})$$



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = 1;$$

$$M_{\text{ЭКВ}} = 1 \cdot M(\text{NaOH}) = 39,997.$$



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2;$$

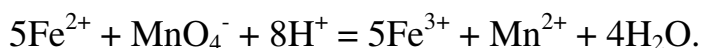
$$M_{\text{ЭКВ}} = 1/2 \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53.$$

$$\text{Отсюда: } n(C_6H_5COOH) = \frac{c(NaOH)V(NaOH)}{1000}.$$

Масса C_6H_5COOH в анализируемом растворе рассчитывается по формуле:

$$m(C_6H_5COOH) = n(C_6H_5COOH)M(C_6H_5COOH) = \frac{c(NaOH)V(NaOH)}{1000} M(C_6H_5COOH).$$

Аналогично рассчитываются результаты анализа в методах окислительно – восстановительного титрования. Например, железо часто определяют перманганатометрическим методом в соответствии с уравнением реакции титрования:



Количество $KMnO_4$, израсходованное на титрование, будет равно:

$$n\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) = \frac{c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right)V(KMnO_4)}{1000},$$

где $c(1/5 KMnO_4)$ - молярная концентрация $1/5 KMnO_4$ (нормальная концентрация $KMnO_4$ ($f_{экв}=1/5$), $V(KMnO_4)$ - объем $KMnO_4$.

В соответствии с законом эквивалентности $n(Fe^{2+}) = n(1/5MnO_4^-)$ и, следовательно, масса железа в анализируемом растворе рассчитывается по уравнению:

$$m(Fe) = \frac{c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right)V(KMnO_4)}{1000} M(Fe).$$

Приемы титриметрического анализа

Известны следующие основные приемы титриметрического анализа:

- 1) прямое титрование;
- 2) обратное титрование (или титрование по остатку);
- 3) титрование по замещению.

В методах прямого титрования определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Типичным примером прямого титрования является титрование щелочи кислотой.

Для проведения анализа этим методом достаточно одного стандартного раствора.

Так, при кислотно-основном титровании уксусной кислоты результаты анализа рассчитываются по простой формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

В методах обратного титрования (или титрования по остатку) используются два стандартных раствора – основной и вспомогательный.

Методом обратного титрования определяют, например, содержание формальдегида в пестициде. К навеске пестицида добавляют заведомый избыток титрованного раствора щелочи NaOH (основной стандартный раствор). При нагревании происходит реакция:



По охлаждении раствора не вступившее в реакцию избыточное количество щелочи оттитровывают рабочим раствором хлороводородной кислоты (вспомогательный стандартный раствор).

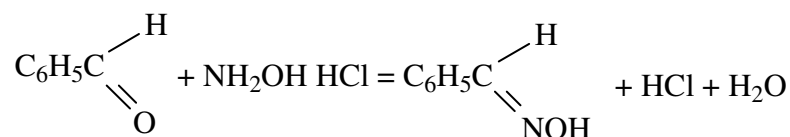
Таким образом, расчет в методе обратного титрования основан на использовании соотношения:

$$n(\text{HCHO}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl}),$$

где $n(\text{HCHO})$ - число моль эквивалентов определяемого вещества HCHO; $n(\text{NaOH})$ и $n(\text{HCl})$ - число моль эквивалентов первого и второго стандартных растворов NaOH и HCl, соответственно.

В методе титрования по замещению к определяемому веществу добавляют избыток специального реагента, вступающего в реакцию с определяемым веществом. Один из продуктов реакции, количество которого эквивалентно количеству определяемого вещества, оттитровывают затем стандартным раствором.

Так, для определения бензальдегида по методу замещения навеску его обрабатывают раствором солянокислого гидросиламина. При этом происходит реакция:



3.2. Приготовление и стандартизация растворов титрантов

Существуют два основных способа приготовления титрованных растворов.

1. Точную навеску стандартного вещества помещают в мерную колбу и после растворения доводят раствор в колбе до метки, фиксируя таким образом точный объем полученного раствора.

2. Второй способ установления точной концентрации раствора осуществляется путем его титрования стандартным раствором точно известной концентрации. Практически поступают следующим образом. Для получения раствора заданной концентрации (первичного стандарта) точную навеску вещества из весового стаканчика (бюкса) количественно переносят в мерную колбу.

С этой целью взвешенное вещество осторожно пересыпают через сухую воронку в колбу, многократно промывают стенки бюкса над воронкой струей воды из промывалки, наконец, обмывают дистиллированной водой воронку. Наливают растворитель в колбу до одной трети или половины ее объема и, не закрывая пробкой, перемешивают раствор до полного растворения навески кругообразными движениями. Затем колбу до метки наполняют водой (растворителем). Такие растворы называются приготовленными.

Стандартные вещества, которые используются для приготовления первичного стандарта, должны удовлетворять следующим *требованиям*: 1) быть химически чистыми; 2) иметь состав, отвечающий химической формуле; 3) быть устойчивыми при хранении и в твердом виде, и в растворе; 4) обладать большой молярной массой эквивалента.

Титрование заключается в постепенном добавлении из бюретки одного раствора (титранта) к другому, находящемуся в конической колбе, до изменения окраски индикатора.

При стандартизации растворов используются:

- 1) *метод отдельных навесок*;
- 2) *метод пипетирования*.

Метод отдельных навесок. Рассчитывают навеску стандартного вещества (m_{cm}) при условии, что расход титранта на ее титрование составит 18-20 мл. На

аналитических весах «методом отсыпания» взвешивают три навески, которые могут отличаться от рассчитанной на $\pm 10\%$.

С этой целью сначала на технических весах взвешивают чистый, сухой весовой стаканчик (бюкс) с таким количеством вещества, которого достаточно для трёх навесок. Затем бюкс со стандартным веществом взвешивают на аналитических весах. Записав массу стаканчика с веществом в лабораторный журнал, снимают его с чашки весов и лёгким постукиванием указательным пальцем правой руки отсыпают примерно третью часть содержимого стаканчика в коническую колбу. Стаканчик при этом располагается над центром горлышка колбы. Возвращают стаканчик в вертикальное положение, не допуская потерь вещества, и вновь взвешивают. Разность первого и второго взвешиваний не должна отличаться от m_{cm} больше, чем на $\pm 10\%$. В случае, если навеска окажется меньше m_{cm} , повторным отсыпанием добиваются, чтобы она оказалась в указанных пределах. Навеска, больше рассчитанной, отбрасывается, колба моется, и навеска берется заново. Результаты всех взвешиваний должны быть занесены в лабораторный журнал.

В каждую колбу приливают приблизительно по 20 мл дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения стандартного вещества, вводят 1-2 капли индикатора и титруют. По бюретке делают отсчет объёма стандартизируемого раствора и записывают в журнал.

Рассчитывают молярную концентрацию титранта для каждой навески стандартного вещества. Рассчитывают расхождение (в %) между наибольшим и наименьшими результатами. Если расхождение не превышает 0,2-0,3% , то берут среднее значение из всех трёх результатов. В случае большего расхождения взвешивают ещё одну навеску стандартного вещества, титруют её, находят четвёртый результат и снова проверяют сходимость значений молярной концентрации.

Метод пипетирования. При стандартизации растворов этим методом рассчитывают навеску стандартного вещества, необходимую для приготовления заданного объёма раствора первичного стандарта с концентрацией, как правило, близкой к молярной концентрации титранта.

Взвешенную на аналитических весах навеску твердого вещества количественно переносят в мерную колбу через воронку, смывая навеску из стаканчика струёй воды из промывалки. По окончании растворения стандартного вещества раствор в колбе доводят до метки дистиллированной

водой и тщательно перемешивают. Аликвоту полученного раствора отбирают пипеткой, предварительно ополоснутой этим раствором, в коническую колбу для титрования и титруют стандартизируемым раствором. При стандартизации раствора титрование проводят не менее трёх раз. Если объёмы, затраченные на титрование, совпадают между собой в пределах 0,2-0,3%, то берут из них среднее значение и рассчитывают молярную концентрацию титранта. В случае большего расхождения проводят повторные титрования.

Для приготовления стандартных растворов также используют «фиксаналы» (стандарт-титры). «Фиксанал» представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую точную навеску стандартного твердого вещества или определенный объём титрованного раствора, необходимого для приготовления 1 л точно 0,1000н. раствора. Приготовление стандартного раствора из фиксанала заключается в том, чтобы количественно перенести содержимое ампулы в мерную колбу вместимостью 1 л и довести полученный раствор до метки дистиллированной водой. С этой целью в горло мерной колбы вставляют воронку, снабженную специальным «шипом» (бойком), с помощью которого «прокалывают» тонкостенное дно ампулы. Затем с помощью острой стеклянной палочки пробивают стенку ампулы в небольшом углублении в верхней её части. Через образовавшееся отверстие обмывают внутреннюю поверхность ампулы струёй дистиллированной воды из промывалки. Воронку также многократно ополаскивают водой и удаляют из колбы. Полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Приготовление растворов из фиксанала иллюстрирует рис. 3.



Рис. 3. Приготовление раствора из фиксанала.

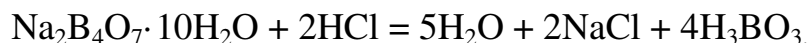
4. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

4.1. Приготовление и стандартизация 0,1М раствора хлороводородной кислоты

Рассчитывают объём концентрированной хлороводородной кислоты удельного веса 1,17, необходимый для приготовления 500 мл 0,1М раствора. Рассчитанный объём кислоты (~ 4,5-4,6 мл) переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, ополаскивают мерный цилиндр 2-3 раза дистиллированной водой, сливая промывную жидкость в ту же колбу. Разбавляют раствор водой до метки и тщательно перемешивают.

Для определения точной концентрации кислоты используют тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (буру), карбонат натрия и другие вещества.

Титрование раствора тетрабората натрия кислотой выполняется в присутствии метилового оранжевого и основано на реакции:



Молярная масса эквивалента буры равна:

$$M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,38/2 = 190,69.$$

Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по буре

1. Метод отдельных навесок

Расчет навески буры на одно титрование (расход кислоты ~ 20 мл) проводится по уравнению:

$$m_B = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{1000} M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{0,1 \cdot 20}{1000} 190,69 = 0,38 \text{ г}.$$

На аналитических весах методом отсыпания взвешивают три навески буры так, чтобы расхождение между вычисленным и взвешенным количеством не превышало $\pm 0,04$ г.

В каждую колбу приливают приблизительно по 20 мл дистиллированной воды, перемешивают до растворения всех кристалликов буры и вводят 1-2 капли индикатора метилового оранжевого.

Бюретку ополаскивают 2-3 раза несколькими миллилитрами (2-3 мл) приготовленного раствора кислоты, заполняют и, установив уровень кислоты в бюретке на нуле, приступают к титрованию. Кислоту приливают сначала быстро (до 15 мл), всё время перемешивая вращательными движениями содержимое колбы, а затем по каплям до перехода окраски от желтой к оранжевой. Делают отсчет объема кислоты, затраченного на титрование (с точностью до сотых долей миллилитра) и записывают в журнал.

Для титрования второй навески буры снова доливают кислоту в бюретку, устанавливают уровень раствора на нулевом делении и титруют вторую навеску, а затем - и третью. Рассчитывают молярную концентрацию раствора хлороводородной кислоты для каждой навески по формуле:

$$c(HCl) = \frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot 1000}{M(\frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) V(HCl)}.$$

Если расхождение между отдельными определениями не превышает 0,2 - 0,3%, то берут среднее значение молярной концентрации HCl из всех трёх результатов.

2. Метод пипетирования

При установлении молярной концентрации раствора сильной минеральной кислоты этим методом рассчитывают навеску буры, необходимую для приготовления 100 мл 0,05 М (0,1н.) раствора.

Взвешенную на аналитических весах навеску буры количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл через воронку. По окончании растворения кристаллов буры (подогревать раствор в колбе можно только на водяной бане из-за опасности разложения буры при высокой температуре) объем полученного раствора доводят до метки дистиллированной водой. При этом температура раствора должна быть близкой к комнатной (по мере необходимости раствор в мерной колбе, закрытой пробкой, охлаждают под струей холодной воды). Аликвоту полученного раствора буры пипеткой вместимостью 20 мл переносят в колбу для титрования. Приливают 1 каплю индикатора метилового оранжевого и титруют раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжевую.

4.2. Приготовление и стандартизация 0,1 М раствора щелочи

Гидроксид натрия не является первичным стандартом, так как при хранении на воздухе всегда содержит некоторое количество воды и карбоната натрия. Для того, чтобы использовать раствор NaOH в качестве титранта, из него предварительно удаляют карбонат.

С этой целью готовят почти насыщенный раствор гидроксида натрия.

Карбонат натрия вследствие малой растворимости в концентрированном растворе NaOH выпадает в осадок. После отстаивания раствора чистый слой жидкости над осадком тщательно декантируют и разбавляют дистиллированной водой, не содержащей CO₂, до необходимой концентрации.

По другому методу карбонат-ион из раствора NaOH осаждают в виде BaCO₃, добавляя к раствору щелочи рассчитанное количество раствора хлорида бария.

Раствор гидроксида натрия, не содержащий карбоната, можно приготовить растворением в воде очищенного металлического натрия. Однако, этот способ небезопасен из-за возможности возгорания и взрыва.

Безкарбонатный раствор гидроксида натрия можно приготовить также растворением его в небольшом количестве безводного этилового спирта. После отделения осадка карбоната натрия, нерастворимого в спирте, раствор NaOH разбавляют необходимым количеством воды, свободной от CO₂. Во избежание образования карбоната при хранении растворы гидроксида натрия защищают от атмосферного углекислого газа.

Сосуды снабжают специальными поглотительными трубками с натронной известью (аскаритом).

Одним из указанных способов готовят 250 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.

4.2.1. Стандартизация раствора щелочи по титрованному раствору хлороводородной кислоты

Предварительно вымытую бюретку ополаскивают 2-3 раза малыми порциями (3-5 мл) приготовленного раствора NaOH. Заполняют бюретку

раствором щелочи и закрывают её пробкой, снабженной трубкой с натронной известью.

Отбирают аликвоту (20 мл) стандартного раствора хлороводородной кислоты в коническую колбу для титрования вместимостью 250-300 мл и приливают 1-2 капли метилового оранжевого. Титруют раствором щелочи сначала быстро, а под конец - по каплям до перехода розовой окраски в желтую. При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем. Для его приготовления в коническую колбу для титрования вносят с помощью мерного цилиндра 40 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и 1-2 капли 0,1 М раствора хлороводородной кислоты.

Молярную концентрацию раствора щелочи рассчитывают по формуле:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

где $V(\text{HCl})$ - объём пипетки, которой дозировалась хлороводородная кислота; $V(\text{NaOH})$ - объём щелочи, пошедший на титрование кислоты.

Если значения молярной концентрации NaOH по результатам трёх титрований различаются не больше, чем на 0,2-0,3%, то берут в качестве наиболее вероятного значения среднее арифметическое. При больших расхождениях проводят повторное титрование.

4.2.2. Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

1. Метод отдельных навесок

Рассчитывают навеску щавелевой кислоты, чтобы на её титрование расходовалось 18-20 мл 0,1М раствора щелочи. На аналитических весах методом отсыпания взвешивают три навески. Растворяют навеску щавелевой кислоты примерно в 20 мл дистиллированной воды, свободной от CO_2 . Прибавляют в каждую из колб по 3-4 капли фенолфталеина и титруют раствор щавелевой кислоты раствором щелочи. Титрование заканчивают, когда окраска раствора становится малиновой и сохраняется в течение примерно 30 секунд. Рассчитывают молярную концентрацию раствора щелочи для каждой из взятых навесок по формуле:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) V(\text{NaOH})},$$

где $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ - масса навески щавелевой кислоты; $M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ -молярная масса эквивалента щавелевой кислоты; $V(\text{NaOH})$ - объем раствора щелочи. Если расхождение в величинах $c(\text{NaOH})$ для трёх титрований не превышает 0,2% , то берут среднее значение из всех результатов.

2. Метод пипетирования

При установлении молярной концентрации раствора этим методом рассчитывают навеску щавелевой кислоты, необходимую для приготовления 100 мл 0,05М (0,1н.) раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Взвешенную на аналитических весах навеску щавелевой кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл через воронку. По окончании растворения кристаллов щавелевой кислоты раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и аликвоту полученного раствора щавелевой кислоты пипеткой вместимостью 20 мл переносят в колбу для титрования. Приливают 3-4 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH до появления малиновой окраски, устойчивой примерно в течение 30 секунд.

Молярную концентрацию раствора щелочи рассчитывают по формуле:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 V_n}{M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) V(\text{NaOH}) V_k}$$

и берут среднее арифметическое значение из сходящихся в пределах $\pm 0,2-0,3\%$ результатов титрования.

4.3. Определение функциональных групп органических соединений методами кислотно-основного титрования

Карбоксильная и сульфогруппа - это наиболее обычные функциональные группы, обуславливающие кислотные свойства органических соединений.

Большинство карбоновых кислот имеют константы диссоциации K^a порядка 10^{-5} . В связи с этим они легко титруются стандартным раствором

щелочи с индикатором, интервал перехода которого лежит в щелочной области (например, с фенолфталеином).

Малорастворимые в воде карбоновые кислоты нельзя оттитровать непосредственно в водных растворах. В подобных случаях кислоту обычно растворяют в этаноле и титруют стандартным раствором щелочи. Возможен и другой вариант: анализируемую кислоту растворяют в избытке стандартного раствора щелочи, а не прореагировавшую щелочь оттитровывают стандартным раствором минеральной кислоты.

Сульфокислоты являются обычно сильными кислотами и определяются алкалиметрически. Методы кислотно-основного титрования применяются также для определения эквивалентных масс очищенных органических кислот (идентификация кислот).

Амины

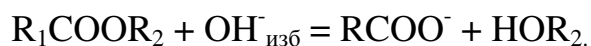
Алифатические амины имеют константы основности - K^b порядка 10^{-5} , поэтому непосредственно титруются стандартным раствором сильной кислоты.

Ароматические амины, например анилин и его производные, слишком слабые основания ($K \sim 10^{-10}$) и их нельзя оттитровать в водной среде. Это относится и к циклическим аминам ароматического характера - пиридину и его производным.

Амины, которые нельзя определить с помощью кислотно-основного титрования в водной среде, легко титруются в неводном растворителе, усиливающим их основность.

Сложные эфиры

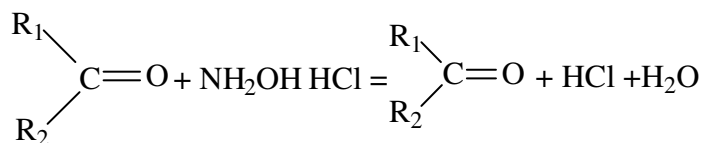
Для определения сложных эфиров применяют реакцию омыления их известным избытком стандартного раствора щелочи:



Избыток щелочи титруют затем стандартным раствором кислоты.

Карбонильные группы

Альдегиды и кетоны можно определить по реакции с раствором солянокислого гидроксиламина:



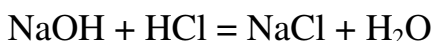
Образовавшуюся соляную кислоту титруют стандартным раствором щелочи.

4.4. Практические работы

Работа 4.4.1. Определение соды и щелочи при их совместном присутствии

Сущность работы. Определение основано на титровании смеси NaOH и Na₂CO₃ стандартным раствором хлороводородной кислоты с двумя индикаторами - фенолфталеином и метиловым оранжевым, применяемым последовательно.

При титровании раствора, содержащего эти вещества, хлороводородной кислотой в присутствии фенолфталеина происходят реакции:



Обесцвечивание фенолфталеина указывает на то, что обе реакции полностью завершились и вместо исходных веществ в растворе имеются NaCl и NaHCO₃. Бесцветный раствор, содержащий гидрокарбонат, имеет слабощелочную реакцию, при добавлении метилового оранжевого он окрашивается в желтый цвет и, если продолжить титрование кислотой, будет происходить реакция:



Изменение желтой окраски на оранжевую укажет на то, что реакция полностью закончилась.

Разность объемов соляной кислоты ($V^{m-op} - V^{\phi-\phi}$), затраченных на титрование смеси с метиловым оранжевым и фенолфталеином, растворе. Удваивая эту разность, получают объем кислоты, эквивалентный количеству всего карбоната. Вычитая разность ($V^{m-op} - V^{\phi-\phi}$) из первого объема $V^{\phi-\phi}$, израсходованного на титрование смеси NaOH и Na₂CO₃ с фенолфталеином, находят объем кислоты, эквивалентной количеству гидроксида натрия.

Реактивы, посуда:

Хлороводородная кислота HCl - 0,1 М раствор (стандартизация раствора - п. 4.1.).

Фенолфталеин - спиртовой раствор с массовой долей 0,1%.

Метиловый оранжевый - раствор с массовой долей 0,1%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Стакан.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют до метки свежeproкипяченной и охлажденной под краном дистиллированной водой. Пипетку вместимостью 20 мл 2-3 раза ополаскивают этим раствором, после чего дозируют аликвоту в коническую колбу вместимостью 250-300 мл, добавляют 5-8 капель раствора фенолфталеина с массовой долей 0,1% и быстро титруют кислотой, чтобы избежать заметного поглощения углекислого газа из воздуха. До 15-20 мл титрование проводят быстро, осторожно перемешивая раствор, под конец титрант добавляют по каплям до обесцвечивания. Записывают отсчет по бюретке ($V^{\phi-\phi}$), прибавляют в колбу 1-2 капли метилового оранжевого и продолжают титровать до перехода окраски из желтой в оранжевую. Производят второй отсчет по бюретке (V^{M-op}).

Массу каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формуле:

$$m(NaOH) = \frac{c(HCl)[V^{\phi-\phi} - (V^{M-o} - V^{\phi-\phi})]}{1000} M(NaOH) \frac{V_K}{V_n},$$

$$m(Na_2CO_3) = \frac{c(HCl)2(V^{M-o} - V^{\phi-\phi})}{1000} M\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right) \frac{V_K}{V_n},$$

$$m(NaOH)_{общ} = \frac{c(HCl)V^{M-o}}{1000} M(NaOH) \frac{V_K}{V_n},$$

где $m(NaOH)_{общ}$ - общая щелочность раствора; $M(NaOH)$ и $M(1/2 Na_2CO_3)$ - молярная масса эквивалента NaOH и Na_2CO_3 , соответственно.

Работа 4.4.2. Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования

Сущность работы. Определение основано на том, что к раствору соли аммония добавляют точно отмеренный, но заведомо избыточный объём титрованного раствора щелочи и нагревают смесь до полного удаления аммиака:



Затем оставшуюся щёлочь титруют стандартным раствором хлороводородной кислоты в присутствии метилового оранжевого.

Реактивы, посуда:

Хлороводородная кислота HCl – 0,1 М раствор (стандартизация раствора - п. 4.1.).

Гидроксид натрия NaOH - 0,1 М раствор (стандартизация раствора – п. 4.2.).

Метилловый оранжевый - раствор с массовой долей 0,1%.

Нитрат серебра AgNO₃- 0,025 М раствор.

Сульфат марганца MnSO₄- 0,18 М раствор.

Уксуснокислый бензидин - насыщенный раствор в CH₃COOH с массовой долей 30%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Пипетка вместимостью 50 мл. Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Сетка асбестовая.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвоту анализируемого раствора объёмом 20 мл переносят в коническую колбу для титрования. Затем добавляют пипеткой 50 мл титрованного раствора щёлочи. Колбу ставят на асбестовую сетку и нагревают, не доводя раствор до кипения, пока объём жидкости в колбе не сократится до 1/5 начального объёма. Проверяют полноту разложения аммонийной соли ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$), поместив над отверстием колбы фильтровальную бумагу, смоченную растворами AgNO₃ и MnSO₄. Почернение бумаги указывает на присутствие аммиака; при смачивании бумаги раствором уксуснокислого бензидина пятно

синее. Нагревание продолжают до отрицательной пробы на присутствие NH_3 в парах.

Содержимое колбы охлаждают водой под краном и оттитровывают оставшуюся щёлочь кислотой в присутствии метилового оранжевого.

Масса NH_3 рассчитывается по формуле:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{1000} M(\text{NH}_3) \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

где $M(\text{NH}_3)$ - молярная масса аммиака; $c(\text{NaOH})$ - молярная концентрация титрованного раствора NaOH ; $V(\text{NaOH})$ - объём титрованного раствора NaOH , введенный в избытке в анализируемый раствор; $c(\text{HCl})$ - молярная концентрация титрованного раствора HCl , пошедшего на титрование избытка щелочи; V_{κ}/V_n - соотношение объёмов колбы и пипетки.

Работа 4.4.3. Определение аммиака в солях аммония методом замещения

Сущность работы. Определение основано на том, что при добавлении к соли аммония формальдегида происходит реакция:



в результате которой выделяются ионы водорода в количестве, эквивалентном соли аммония. Выделившиеся ионы водорода титруют стандартным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

Реактивы, посуда:

Гидроксид натрия NaOH - 0,1М раствор (стандартизация раствора - п. 4.2.).

Фенолфталеин - спиртовой раствор с массовой долей 0,1%.

Формальдегид CH_2O - раствор с массовой долей 20%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20мл.

Бюретка вместимостью 25мл.

Колба коническая вместимостью 250-300мл.

Цилиндр мерный вместимостью 10-20мл.

Выполнение работы

В коническую колбу вместимостью 250-300 мл вводят 5 мл раствора формальдегида (мерным цилиндром), разбавляют (пятью) 5 мл воды, прибавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и осторожно нейтрализуют

0,1М раствором гидроксида натрия, прибавляя его по каплям до появления не исчезающей бледно-малиновой окраски. Эта операция проводится для нейтрализации муравьиной кислоты, присутствующей в формальдегиде; объём щёлочи, израсходованный на эту реакцию, в расчетах не учитывается. В нейтральный раствор вводят пипеткой 20 мл анализируемого раствора аммонийной соли, содержимое колбы перемешивают и через одну минуту титруют выделившуюся кислоту стандартным раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски.

Массу NH_3 рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{NH}_3) \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

где $M(\text{NH}_3)$ - молярная масса аммиака.

Работа 4.4.4. Идентификация органических кислот

Сущность работы. Точную навеску органической кислоты титруют стандартным раствором щелочи с индикатором фенолфталеином.

Рассчитанное по результатам титрования значение молярной массы эквивалента определяемого вещества позволяет идентифицировать кислоту.

Реактивы, посуда

Гидроксид натрия NaOH - 0,1М раствор (стандартизация раствора - п.4.2.)

Органическая кислота, к.

Фенолфталеин - спиртовой раствор с массовой долей 0,1%.

Бюретка вместимостью 25мл.

Колба коническая вместимостью 250-300мл.

Весовой стаканчик.

Выполнение работы

На аналитических весах методом отсыпания взвешивают три навески анализируемой органической кислоты массой $0,12 \pm 0,01$ г. каждая. Растворяют навески в конической колбе в 20-25 мл дистиллированной воды, свободной от CO_2 . Прибавляют в каждую из колб по 3-4 капли фенолфталеина и титруют полученный раствор стандартным раствором щелочи. Титрование заканчивают, когда окраска раствора становится малиновой и сохраняется в течение примерно 30 секунд. Рассчитывают молярную массу эквивалента кислоты по формуле:

$$M(f_{\text{экв}(X)}X) = \frac{m(X) \cdot 1000}{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})},$$

где $m(X)$ - масса навески органической кислоты; $M(f_{\text{экв}(X)}X)$ - молярная масса эквивалента кислоты; $c(\text{NaOH})$, $V(\text{NaOH})$ - молярная концентрация и объём щелочи, пошедшей на титрование кислоты.

По величине молярной массы эквивалента кислоты делают вывод, какая из трех кислот: молочная, бензойная или щавелевая – была выдана на анализ.

Работа 4.4.5. Определение содержания соли органической кислоты с помощью ионообменной хроматографии

Сущность работы. При взаимодействии соли с катионитом в Н-форме протекает реакция замещения:



Количество выделившейся органической кислоты HX эквивалентно содержанию соли. Её содержание рассчитывают по объёму стандартного раствора щёлочи, затраченному на титрование выделившейся кислоты.

Реактивы, посуда:

Хлороводородная кислота HCl - 2М раствор (для перевода катионита в Н-форму).

Гидроксид натрия NaOH - 0,1М раствор (стандартизация раствора - п. 4.2.).

Метиловый оранжевый - раствор с массовой долей 0,1%.

Гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ - раствор с массовой долей 0,1%.

Катионит КУ-2.

Колба мерная вместимостью 100мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300мл.

Цилиндр мерный вместимостью 200 мл.

Палочка стеклянная длиной 50 см.

Стекло часовое.

Выполнение работы

Подготовка катионита к работе

Помещают в стакан 10 г воздушно-сухого катионита КУ-2, заливают дистиллированной водой и оставляют на 30 минут для набухания. Затем катионит отмывают от пыли декантацией дистиллированной водой. Набухший

катионит переносят в стеклянную колонку (бюретку вместимостью 25 мл со стеклянным краном), на дно которой помещена стеклянная вата (высота слоя 1 см) и налита дистиллированная вода на одну треть высоты бюретки. В случае попадания в колонку пузырьков воздуха катионит надо взрыхлить стеклянной палочкой.

Для перевода катионита в Н-форму через колонку пропускают 2МНСl. На 10 г катионита достаточно пропустить 200 мл раствора 2МНСl. Катиониты обычно содержат ионы Fe (III), поэтому окончание промывания колонки устанавливают по отсутствию Fe (III) в вытекающей из колонки жидкости. Для контроля отбирают на стекло 2 капли вытекающего из колонки раствора и добавляют к ним 2 капли раствора $K_4Fe(CN)_6$. В присутствии Fe (III) раствор окрашивается в синий цвет.

Кислоту следует пропускать через катионит со скоростью 10 мл/мин (примерно 4-5 капель в секунду). После окончания пропускания кислоты, жидкость в колонке опускают до верхнего слоя катионита и промывают катионит дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. На это расходуется примерно 200 мл воды. Скорость промывания 10 мл/мин.

Приготовленный таким образом катионит находится в Н-форме и используется для проведения хроматографических разделений и определений.

Определение содержания соли органической кислоты

Навеску соли растворяют в 5 мл свежeproкипяченной воды и переносят в колонку с катионитом, находящимся в Н-форме. Раствор пропускают через колонку с катионитом со скоростью 1,5 - 2,5 мл/мин (1 капля в секунду).

Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу вместимостью 250 мл. Затем через катионит с той же скоростью пропускают 20-30 мл дистиллированной воды, наливая её отдельными порциями по 5-10 мл. Новую порцию наливают после того, как жидкость в колонке достигнет поверхности катионита.

Затем через колонку пропускают ещё около 70-80 мл дистиллированной воды со скоростью 8-10 мл/мин (4-5 капель в секунду).

Полноту вымывания кислоты, выделившейся по реакции (1), проверяют по метиловому оранжевому, отбирая на часовое стекло несколько капель

вытекающей из колонки жидкости и добавляя 1-2 капли индикатора. Желтая окраска метилового оранжевого свидетельствует о полном вымывании кислоты.

Всё содержимое конической колбы оттитровывают стандартным 0,1М NaOH, в качестве индикатора используется метиловый оранжевый.

Хроматографическое определение проводят не менее трёх раз. В промежутках между определениями колонку регенерируют. Для этого колонку с катионитом пропускают 200 мл 2М HCl для извлечения поглощенных катионов, затем отмывают катионит от кислоты дистиллированной водой, как указано выше.

Колонка, заполненная дистиллированной водой, сохраняется для повторных определений. Допустима многократная регенерация колонки.

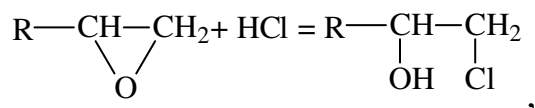
Расчет массовой доли органической соли проводят по формуле:

$$w(\%) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{1000} M(X) \frac{100}{m},$$

где m – масса навески анализируемого вещества; $c(\text{NaOH})$, $V(\text{NaOH})$ – молярная концентрация и объём стандартного раствора щёлочи.

Работа 4.4.6. Определение эпоксидных групп в смолах

Сущность работы. Определение основано на том, что смолу после растворения в ацетоне обрабатывают избытком стандартного раствора HCl в ацетоне:



а остаток хлороводородной кислоты титруют рабочим раствором щёлочи в присутствии фенолфталеина.

Реактивы, посуда:

Гидроксид натрия NaOH – 0,1М раствор (стандартизация раствора–п. 4.2.).
Хлороводородная кислота HCl – 0,7 М раствор в ацетоне (2,9 мл концентрированной HCl с $d = 1,17$ растворяют в 47 мл ацетона).

Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Фенолфталеин – спиртовой раствор с массовой долей 0,1%.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

В коническую колбу вместимостью 300 мл помещают точную навеску смолы массой 0,2-0,3 г, наливают 20 мл ацетона, закрывают пробкой и выдерживают при 30 °С (в водяной бане) до полного растворения смолы.

Колбу охлаждают, добавляют из бюретки точно 5 мл раствора HCl в ацетоне, плотно закрывают пробкой и выдерживают при комнатной температуре 30 мин. Затем избыток хлороводородной кислоты титруют 0,1М раствором щелочи с фенолфталеином (3-4 капли) до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 секунд. Определение повторяют не менее трех раз.

Проводят титрование с теми же реактивами, но без навески смолы. Массовую долю (%) эпоксидных групп в смоле рассчитывают по формуле:

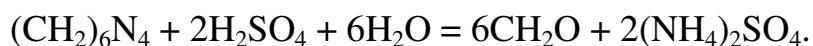
$$\%(-C_2H_3O) = \frac{c(NaOH)(V_2 - V_1)}{1000} M(-C_2H_3O) \frac{100}{m},$$

где V_2 и V_1 – объёмы стандартного раствора NaOH, пошедшего на титрование раствора соляной кислоты в опыте в отсутствии смолы и после взаимодействия со смолой, соответственно; m – масса смолы, г.

Меры предосторожности. Работу следует проводить под тягой. Отходы растворов с ацетоном выливают в специальную бутылку, но не в раковину!

Работа 4.4.7. Определение уротропина (стандартный метод)

Сущность работы. Определение уротропина основано на реакции кислотного гидролиза его под действием избытка стандартного раствора серной кислоты:



Остаток серной кислоты титруют рабочим раствором щелочи в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Реактивы, посуда:

Серная кислота H_2SO_4 – 0,1 М раствор (стандартизация раствора – п. 4.1.).

Гидроксид натрия NaOH – 0,2 М раствор (стандартизация – п. 4.2).

Метиловый оранжевый – раствор с массовой долей 0,1%.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Колба мерная вместимостью 500 мл.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Весовой стаканчик.

Выполнение работы

На аналитических весах методом отсыпания берут три навески уротропина массой $0,20 \pm 0,02$ г. Каждую навеску растворяют в конической колбе в 50 мл 0,1М раствора серной кислоты. Раствор серной кислоты добавляют калиброванной пипеткой. Полученный раствор нагревают на кипящей водяной бане до исчезновения запаха формальдегида, выделяющегося в результате реакции гидролиза. Реакция продолжается 5-6 часов. Охладив раствор, избыток кислоты оттитровывают стандартным раствором гидроксида натрия по метиловому оранжевому до перехода розовой окраски в желтую.

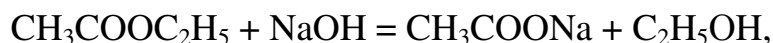
Массовую долю (%) уротропина рассчитывают по формуле:

$$w\% = \frac{\left[c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)V(H_2SO_4) - c(NaOH)V(NaOH) \right]}{1000} M\left(\frac{1}{4}(CH_2)_6N_4\right) \frac{100}{m},$$

где m - масса навески анализируемого вещества, содержащего уротропин;
 $c(1/2H_2SO_4)$ - нормальная концентрация эквивалента титрованного раствора H_2SO_4 ; $V(H_2SO_4)$ - объём титрованного раствора H_2SO_4 , добавленный в избытке к определяемому веществу; $c(NaOH)$ - молярная концентрация стандартного раствора NaOH, пошедшего на титрование избытка кислоты; $V(NaOH)$ - объём стандартного раствора NaOH (отсчет по бюретке).

Работа 4.4.8. Определение этилацетата

Сущность работы. Определение основано на том, что этилацетат обрабатывают избытком стандартного раствора гидроксида натрия



а остаток щёлочи титруют рабочим раствором хлороводородной кислоты в присутствии фенолфталеина.

Реактивы, посуда:

Хлороводородная кислота HCl – 0,1 М раствор (стандартизация раствора – п. 4.1.).

Гидроксид натрия NaOH – 0,5 М спиртовой раствор (стандартизация раствора – п. 4.2.).

Фенолфталеин - спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %.

Пипетка вместимостью 25 мл.

Дифференциальная пипетка вместимостью 5,0 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью с притертой пробкой 250-300мл.

Выполнение работы

В коническую колбу для титрования вносят калиброванной пипеткой 25 мл 0,5 М титрованного спиртового раствора гидроксида натрия, закрывают пробкой и взвешивают. Затем в эту же колбу дифференциальной пипеткой переносят 1 мл этилацетата, закрывают пробкой, осторожно перемешивают. Смеси дают постоять 2,5 часа. После этого смесь взвешивают и по разности определяют величину взятой навески. Прибавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют избыток щелочи в растворе 0,5 М стандартным раствором хлороводородной кислоты до обесцвечивания раствора.

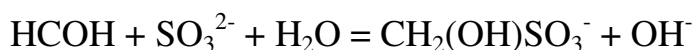
Массовую долю (%) этилацетата рассчитывают по формуле:

$$w\%(CH_3COOC_2H_5) = \left[\frac{c(NaOH)V(NaOH) - c(HCl)V(HCl)}{1000} \right] M(CH_3COOC_2H_5) \frac{100}{m},$$

где m – масса навески анализируемого вещества, содержащего этилацетат; $c(NaOH)$ – молярная концентрация раствора NaOH; $V(NaOH)$ – объём титрованного раствора NaOH, добавленного в избытке к определяемому веществу; $c(HCl)$, $V(HCl)$ – молярная концентрация и объём стандартного раствора HCl, затраченного на титрование избытка щёлочи, оставшейся после реакции омыления.

Работа 4.4.9. Определение формальдегида сульфитным методом

Сущность работы. Определение основано на том, что формальдегид после разбавления водой обрабатывают раствором сульфита натрия:



Образовавшиеся в результате реакции ионы гидроксила оттитровывают стандартным раствором хлороводородной кислоты в присутствии индикатора тимолфталейна.

Реактивы, посуда:

Хлороводородная кислота HCl – 1М раствор (стандартизация раствора – п.4.1.).

Сульфит натрия Na_2SO_3 – раствор с массовой долей 25% (после приготовления раствор необходимо отфильтровать!).

Тимолфталейн – спиртовой раствор с массовой долей 0,1%.

Цилиндр вместимостью 50 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Бюкс.

Выполнение работы

Навеску массой 3,0 - 3,5г формалина взвешивают в бюксе на аналитических весах, количественно переносят в коническую колбу для титрования и разбавляют небольшим объёмом дистиллированной воды. В колбу приливают 50 мл раствора сульфита натрия с массовой долей 25%, предварительно нейтрализованного в присутствии индикатора тимолфталейна до слабо-голубой окраски 0,1 М раствором хлороводородной кислоты.

Выделившуюся по реакции щёлочь титруют 1 М раствором хлороводородной кислоты до обесцвечивания.

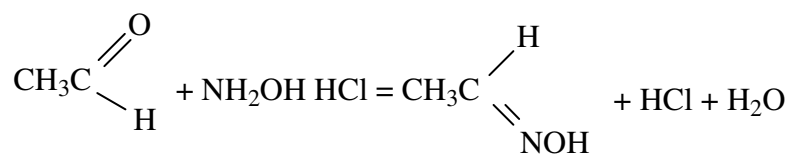
Массовую долю (%) формальдегида в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$w\%(\text{CHON}) = \frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{1000} M(\text{CHON}) \frac{100}{m},$$

где m – масса анализируемого раствора формалина; $M(\text{CHON})$ - молярная масса эквивалента формальдегида; $c(\text{HCl})$, $V(\text{HCl})$ - молярная концентрация и объём стандартного раствора HCl , затраченного на титрование.

Работа 4.4.10. Определение уксусного альдегида

Сущность работы. Определение основано на реакции замещения с солянокислым гидроксиламином:



Образовавшуюся по реакции хлороводородную кислоту титруют стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора бромфенолового синего.

Реактивы, посуда:

Солянокислый гидроксилламин $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ – 1М раствор. Гидроксид натрия NaOH – 1М раствор (стандартизация раствора – п. 4.2.).

Бромфеноловый синий - спиртовой раствор с массовой долей 0,1%.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Дифференциальная пипетка вместимостью 5,0 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая с притертой пробкой вместимостью 250 мл.

Выполнение работы

В коническую колбу с притертой пробкой вливают 50 мл 1М раствора солянокислого гидроксилламина, предварительно нейтрализованного 0,1 М раствором щёлочи в присутствии бромфенола синего, добавляют ещё 4 капли того же индикатора и взвешивают. Вносят примерно 2г анализируемого вещества, перемешивают, закрывают пробкой и снова взвешивают. По разности определяют массу навески вещества, взятого на анализ.

Выделившуюся хлороводородную кислоту титруют 1М раствором щёлочи. Затем смеси дают постоять 15 минут и в случае необходимости кислоту дотитровывают. Окраска раствора при этом должна перейти из желто-зеленой в сине-фиолетовую.

Массовую долю (%) уксусного альдегида рассчитывают по формуле:

$$w\%(\text{CH}_3\text{COH}) = \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{CH}_3\text{COH}) \frac{100}{m},$$

где m – масса навески технического реактива; $M(\text{CH}_3\text{COH})$ – молярная масса эквивалента уксусного альдегида; $c(\text{NaOH})$, $V(\text{NaOH})$ – молярная концентрация и объём стандартного раствора NaOH , затраченного на титрование.

4.5. Неводное титрование

Работа 4.5.1. Определение слабых оснований в среде ледяной уксусной кислоты

Сущность работы. Определение основано на титровании слабого основания стандартным раствором хлорной кислоты в среде безводной уксусной кислоты в присутствии индикатора – кристаллического фиолетового.

Реактивы, посуда:

Хлорная кислота HClO_4 – раствор с массовой долей 57%.

Уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$.

Уксусная кислота CH_3COOH , ледяная.

Гидрофталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, к.

Карбонат натрия Na_2CO_3 , к.

Дифенилгуанидин $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$, к.

Кристаллический фиолетовый – раствор в уксусной кислоте с массовой долей 0,1%.

Колба мерная вместимостью 50 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл.

Микробюретка вместимостью 5-10 мл.

Колба коническая вместимостью 100 мл.

Выполнение работы

Приготовление 0,1 М раствора хлорной кислоты в безводной уксусной кислоте

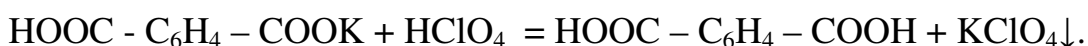
В колбе вместимостью 100 мл растворяют приблизительно 1 мл хлорной кислоты с массовой долей 57% в 50 мл безводной уксусной кислоты и небольшими порциями при постоянном охлаждении раствора прибавляют около 4,2 мл уксусного ангидрида для связывания воды. Колбу закрывают пробкой и оставляют на сутки в темном месте, затем ледяной уксусной кислотой доводят объем раствора до 100 мл.

Категорически запрещается засасывать ртом в пипетку ледяную уксусную кислоту! Для отбора требуемого количества ледяной уксусной кислоты необходимо пользоваться специальной мембраной или стеклянным капилляром с каучуковым наконечником.

Стандартизация раствора хлорной кислоты по гидрофталату калия

Навеску гидрофталата калия около 0,4 г (взятую на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г), высушенного при 110°C до постоянной массы, растворяют при нагревании в небольшом количестве безводной уксусной кислоты, охлаждают раствор до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки ледяной уксусной кислотой. Аликвоту раствора отбирают пипеткой с помощью резиновой груши, переносят в колбу для титрования, добавляют 20 мл уксусной кислоты и 1-2 капли раствора индикатора кристаллического фиолетового с массовой долей 0,1%. Стандартный раствор хлорной кислоты заливают в микробюретку. Титрование заканчивают при переходе синей окраски раствора в сине-зеленую.

Реакция гидрофталата калия с хлорной кислотой протекает согласно уравнению:



В холостом опыте определяют объем стандартного раствора хлорной кислоты ($V_{\text{попр}}$), пошедшей на титрование 20 мл растворителя, - безводной уксусной кислоты и вносят поправку в расчет.

Молярная концентрация хлорной кислоты рассчитывается по формуле:

$$C(\text{HClO}_4) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 1000}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)(V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{попр}})} \frac{V_n}{V_k},$$

где $M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ – молярная масса гидрофталата калия.

Стандартизация раствора хлорной кислоты по карбонату натрия

Навеску около 0,25г карбоната натрия, высушенного при $270-300^{\circ}\text{C}$, помещают в фарфоровую чашку, прибавляют несколько капель безводной уксусной кислоты для превращения карбоната в ацетат, выпаривают досуха на водяной бане, остаток растворяют, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки. Аликвоту раствора (10,0 мл) переносят в колбу для титрования, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и титруют до изменения окраски индикатора кристаллического фиолетового.

Молярную концентрацию раствора хлорной кислоты рассчитывают по формуле:

$$C(HClO_4) = \frac{m(Na_2CO_3) \cdot 1000}{M(\frac{1}{2}Na_2CO_3)(V_{HClO_4} - V_{nonp})} \frac{V_n}{V_k},$$

где $M(1/2 Na_2CO_3)$ – молярная масса эквивалента Na_2CO_3 .

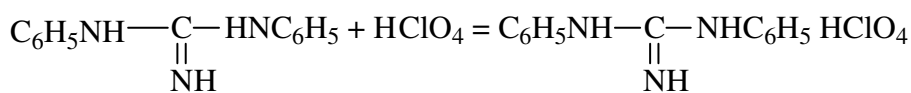
При установлении молярной концентрации раствора хлорной кислоты необходимо проводить холостое титрование 20 мл растворителя и вносить соответствующую поправку в расчет ($V_{попр.}$).

Стандартизация раствора хлорной кислоты по дифенилгуанидину

Продажный препарат N,N'-Дифенилгуанидина, $((C_6H_5NH)_2C=NH, C_{13}H_{13}N_3)$ марки «ч» предварительно очищают. С этой целью к солянокислому раствору его добавляют раствор NH_3 ; выпавший осадок дифенилгуанидина отделяют от маточного раствора фильтрованием (с помощью воронки Бюхнера), промывают и высушивают сначала на воздухе, а затем при $105^\circ C$ доводят до постоянной массы.

На аналитических весах взвешивают три навески дифенилгуанидина по 0,10 г (с точностью до 0,0002 г). Каждую навеску растворяют в 20 мл безводной уксусной кислоты и титруют стандартным раствором хлорной кислоты до изменения окраски индикатора кристаллического фиолетового.

Реакция дифенилгуанидина с хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте протекает согласно уравнению:



Необходимо проведение холостого опыта.

Молярная концентрация раствора хлорной кислоты вычисляется по формуле:

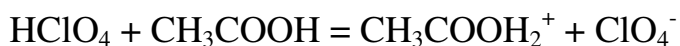
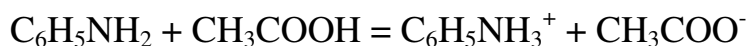
$$C(HClO_4) = \frac{m(C_{13}H_{13}N_3) \cdot 1000}{M(C_{13}H_{13}N_3)(V_{HClO_4} - V_{nonp})},$$

где $M(C_{13}H_{13}N_3)$ – молярная масса эквивалента дифенилгуанидина. Расхождение между параллельными определениями $c(HClO_4)$ не должно превышать 0,2%.

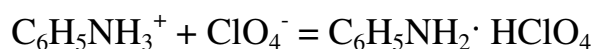
Определение анилина

Навеску вещества, содержащую около 0,05-0,1 г анилина, помещают в колбу для титрования, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты, 1-2 капли раствора кристаллического фиолетового с массовой долей 0,2% и титруют стандартным раствором хлорной кислоты до перехода окраски от синей к сине-зелёной.

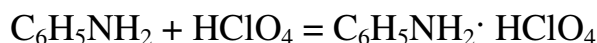
Взаимодействие анилина и хлорной кислоты с растворителем можно описать следующими уравнениями:



Титрование анилина хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте протекает согласно схеме:



Тогда суммарное уравнение реакции запишется так:



Массовую долю (%) анилина в каждой из взятых навесок рассчитывают

$$\%C_6H_5NH_2 = \frac{c(HClO_4)(V_{HClO_4} - V_{nonp})}{1000} M(C_6H_5NH_2) \frac{100}{m},$$

где V_{nonp} – определяется в холостом опыте; $M(C_6H_5NH_2)$ – молярная масса эквивалента анилина.

Определение триэаноламина

На аналитических весах взвешивают навеску, содержащую 0,03-0,05 г триэаноламина ($HO-CH_2CH_2)_3N$, $C_6H_{15}NO_3$). Ход количественного определения триэаноламина в среде ледяной уксусной кислоты аналогичен определению анилина. Необходимо отметить, что точность фиксирования точки эквивалентности при титровании триэаноламина выше, поскольку его константа диссоциации больше, чем у анилина.

Работа 4.5.2. Определение индивидуальных аминокислот

Сущность работы. Аминокислоты в водном растворе существуют преимущественно в виде биполярных ионов, являющихся недостаточно сильными кислотами или основаниями, чтобы их можно было оттитровать.

В ледяной уксусной кислоте диссоциация карбоксильной группы практически полностью подавляется, что позволяет титровать аминогруппу хлорной кислотой.

Реактивы, посуда:

Хлорная кислота HClO_4 – раствор с массовой долей 57% (стандартизация кислоты – п.4.5.1.).

Уксусная кислота CH_3COOH , ледяная.

Тропеолин00 – раствор в уксусной кислоте с массовой долей 0,1%.

Колба мерная вместимостью 50 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл.

Микробюретка вместимостью 5-10 мл.

Колба коническая вместимостью 100 мл.

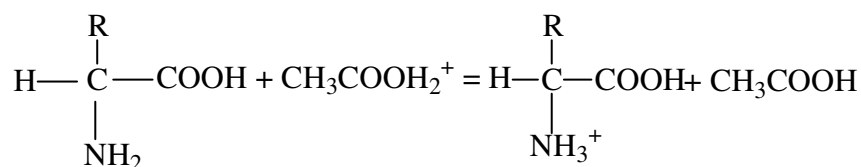
Выполнение работы

Навеску аминокислоты около 0,4 г (взятую на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002\text{г}$) растворяют при нагревании в небольшом количестве безводной уксусной кислоты, охлаждают раствор до комнатной температуры, количественно переносят в калиброванную мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки ледяной уксусной кислотой (специальной пипеткой).

В колбу для титрования отбирают пипеткой (с помощью резиновой груши!) аликвотную часть раствора (10,0 мл), добавляют 20 мл уксусной кислоты и 1-2 капли раствора индикатора - тропеолина 00 с массовой долей 0,1% . Раствор индикатора готовится также в безводной уксусной кислоте.

Титрование стандартным раствором хлорной кислоты заканчивается при переходе жёлтой окраски раствора в фиолетовую. В холостом опыте определяют величину $V_{\text{холост}}$.

Титрование аминокислоты хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте протекают согласно схеме:

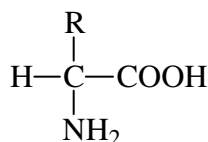


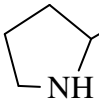
Массовую долю (%) аминокислоты в навеске, взятой для анализа, рассчитывают по формуле:

$$w(\%) = \frac{c(\text{HClO}_4) \cdot (V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{nonp}})}{1000} \cdot M(\text{ам}) \cdot \frac{V_k}{V_n} \cdot \frac{100}{m},$$

где $M(\text{ам})$ – молярная масса аминокислоты; m – масса навески аминокислоты.

В таблице приводятся молекулярные массы ряда аминокислот

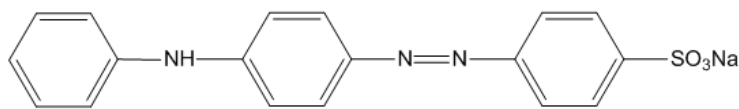


Аминокислота	R	Молекулярная масса
Глицин	H	75,07
Аланин	CH ₃	89,09
Валин	CH(CH ₃) ₂	188,30
Серин	CH ₂ OH	105,09
Аспарагиновая кислота	CH ₂ COOH	133,10
Пролин		115,13
Фенилаланин	CH ₂ C ₆ H ₅	165,19

Работа 4.5.3. Определение смеси аминокислот

Навеску смеси аминокислот ($\pm 0,4$ г), состоящей из аланина и фенилаланина, взвешивают на аналитических весах, растворяют при нагревании в небольшом количестве безводной уксусной кислоты, переносят в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки ледяной уксусной кислотой. Титрование аликвотной части полученного раствора (10,0 мл) проводят в среде

ледяной уксусной кислоты стандартным раствором хлорной кислоты с индикатором - тропеолином 00.



Тропеолин 00

Массовую долю компонентов смеси рассчитывают по формуле:

$$\frac{c(\text{HClO}_4)(V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{nonp}})}{1000} = \left(\frac{m_{\text{cm}}x}{100 \cdot M_a} + \frac{m_{\text{cm}}(100 - x)}{100 \cdot M_{\text{ф-ал}}} \right) \frac{V_n}{V_k},$$

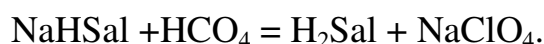
где $M_{\text{ал}}$ и $M_{\text{ф-ал}}$ – молярные массы эквивалентов аланина и фенилаланина, соответственно, равные 89,08 и 165,19; x – массовая доля аланина в смеси; $m_{\text{см}}$ – масса навески смеси аминокислот.

Работа 4.5.4. Определение солей слабых органических кислот

1. Определение салициловокислого натрия

Навеску салициловокислого натрия, содержащую около 0,8г NaHSal, взвешивают на аналитических весах, помещают в колбу для титрования, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты, 1-2 капли раствора тропеолина 00 с массовой долей 0,1% и титруют стандартным раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте. В конечной точке титрования окраска изменится от жёлтой к фиолетовой. В холостом опыте находится поправка (V_{nonp}), как и в предыдущих разделах.

Реакция салицилата натрия с хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты протекает согласно уравнению:



Массовую долю NaHSal рассчитывают по формуле:

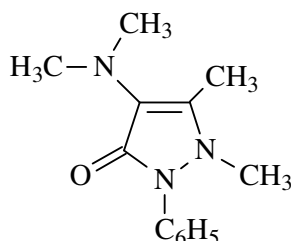
$$w(\%) \text{NaHSal} = \frac{c(\text{HClO}_4)(V_{\text{HClO}_4} - V_{\text{nonp}})}{1000} M(\text{NaHSal}) \frac{100}{m_{\text{соли}}}.$$

2. Определение тартрата калия

На аналитических весах взвешивают навеску, содержащую 0,3-0,5 г тартрата калия. Ход количественного определения тартрата калия аналогичен определению салицилата натрия.

Работа 4.5.5. Анализ лекарственных препаратов

1. Определение амидопирина



Навеску около 0,25г препарата растворяют в 10 мл безводной уксусной кислоты, прибавляют 25 мл четырёххлористого углерода и титруют стандартным раствором хлорной кислоты в присутствии тропеолина 00 (натриевая соль 4-(4-анилинофенилазо)бензолсульфокислоты, дифениламинный оранжевый, оранже IV, прочный жёлтый, анилиновый жёлтый, кислотный оранжевый 5) до ярко-фиолетового окрашивания.

Массовую долю амидопирина ($C_{13}H_{17}N_3O$) в препарате вычисляют по формуле:

$$w(\%) = \frac{c(HClO_4)(V_{HClO_4} - V_{nonp})}{1000} M(C_{13}H_{17}N_3O) \frac{100}{m},$$

где $M(C_{13}H_{17}N_3O)$ - молярная масса эквивалента амидопирина, равная 231,30.

Работа 4.5.6. Определение свободной щелочи в присутствии солей органических кислот

Сущность работы. Определение основано на титровании смеси NaOH и CH_3COONa стандартным гликолевым раствором $HClO_4$ с двумя индикаторами – фенолфталеином и метиловым оранжевым, применяемыми последовательно. Анализ проводится в среде гликолевой смеси – этиленгликоля и изопропилового спирта 1: 1 (по объёму). Объём стандартного раствора $HClO_4$ ($V^{\phi-\phi}$), пошедший на титрование анализируемой смеси к моменту изменения

окраски фенолфталеина, соответствует содержанию щелочи. Разность объёмов титранта, затраченных на титрование смеси с метиловым оранжевым и фенолфталеином ($V^{м-о} - V^{ф-ф}$), соответствует содержанию соли $-\text{CH}_3\text{COONa}$.

Реактивы, посуда:

Хлорная кислота HClO_4 – раствор с массовой долей 72%, 0,1М гликолевый раствор (стандартизация раствора п.4).

Изопропиловый спирт $\text{CH}_3\text{CHONCH}_3$.

Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$.

Гидрофталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, к.

Фенолфталеин – раствор с массовой долей 0,1%.

Метиловый оранжевый – раствор с массовой долей 0,1%.

Колба мерная вместимостью 50 мл.

Пипетка вместимостью 5-10 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл.

Микробюретка вместимостью 5-10 мл.

Колба коническая вместимостью 100 мл.

Выполнение работы

1. Приготовление 0,1 М гликолевого раствора хлорной кислоты

Приблизительно 4,3 мл хлорной кислоты с массовой долей 72% растворяют в 500 мл гликолевой смеси, тщательно перемешивают, закрывают пробкой и оставляют стоять в течение 3-4 суток.

2. Стандартизация раствора хлорной кислоты

В качестве стандартных веществ используют гидрофталат калия, карбонат натрия или дифенилгуанидин. Титрование проводят в среде гликолевой смеси. При стандартизации раствора хлорной кислоты необходимо проводить холостое титрование растворителя и в случае необходимости вводить поправку.

3. Анализ смеси NaOH и CH_3COONa

Смесь NaOH и CH_3COONa помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки смешанным растворителем (этиленгликоль и изопропиловый спирт) с помощью капилляра с каучуковым наконечником. В колбу для титрования отбирают аликвоту (5,0 мл) полученного раствора, добавляют 20 мл гликолевой смеси и несколько капель фенолфталеина.

Анализируемую смесь титруют стандартным 0,1М гликолевым раствором HClO_4 до исчезновения розовой окраски. К бесцветному раствору добавляют одну каплю метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Массу каждого из компонентов анализируемой смеси рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HClO}_4)V^{\phi-\phi}}{1000} M(\text{NaOH}) \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$
$$m(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{c(\text{HClO}_4)(V^{\text{м-ор}} - V^{\phi-\phi})}{1000} M(\text{CH}_3\text{COONa}) \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

где $M(\text{NaOH})$ и $M(\text{CH}_3\text{COONa})$ – молярные массы эквивалентов NaOH и CH_3COONa .

5. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Меркурометрия

5.1. Приготовление и стандартизация рабочего раствора нитрата ртути(I)

Рассчитывают навеску $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 1 л 0,05М ($1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) раствора нитрата ртути (I).

Навеску препарата $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.» взвешивают на технических весах, растворяют в 300–500 мл теплой воды, предварительно подкисленной 10 мл концентрированной азотной кислотой ($d=1,40$). После растворения соли объем доводят до 1 л и тщательно перемешивают. Для восстановления ионов Hg^{2+} в бутыл с полученным раствором добавляют немного металлической ртути, хорошо взбалтывают и оставляют стоять не менее суток.

В качестве установочного вещества для стандартизации раствора нитрата ртути (I) используют хлорид натрия марки «х.ч.».

Готовят 0,05М раствор NaCl (первичный раствор) путем растворения навески хлорида натрия в колбе вместимостью 100 мл (см. п. 3.2). Аликвоту полученного раствора (20 мл) переносят в колбу для титрования, прибавляют 5 мл 0,01М раствора KCNS и 2 мл раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с массовой долей 5%. Смесь

титруют раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ до обесцвечивания. При расчете молярной концентрации ($1/2 \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) титранта следует вносить поправку на расход нитрата ртути (I) на титрование индикатора. Для этого из объема $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, пошедшего на титрование раствора NaCl и индикатора, вычитают объем раствора нитрата ртути (I), израсходованного на разрушение окраски железотиоцианатного комплекса. Этот объем определяют титрованием раствора индикатора (5 мл 0,01М раствора KCNS и 2 мл раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с массовой долей 5% в 40–50 мл воды). Обычно поправка не превышает одного миллилитра.

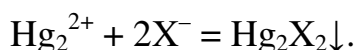
Молярную концентрацию $1/2 \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ рассчитывают по формуле:

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\right) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000 V_n}{M(\text{NaCl}) V_{\kappa} (V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} - V_{\text{nonp}})}.$$

5.2. Практические работы

Работа 5.2.1. Определение галогенидов

Сущность работы. Меркурометрическое определение галогенидов состоит в титровании раствора галогенида стандартным раствором нитрата ртути (I):



В качестве индикатора применяется тиоцианат железа, полученный при добавлении к анализируемому раствору растворов KCNS и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. При полном осаждении галогенида красная окраска раствора исчезает.

Реактивы, посуда:

Нитрат ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ – 0,05М ($1/2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) раствор (стандартизация раствора п. 5.1.).

Нитрат железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – раствор с массовой долей 5%.

Тиоцианат калия KSCN – 0,01М раствор.

Хлорид натрия NaCl , к.

Колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 20 мл.

Колба коническая вместимостью 250–300 мл.

Стаканчик весовой (бюкс).

Воронка стеклянная.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки водой. Аликвоту раствора переносят пипеткой в колбу для титрования, прибавляют индикатор (5 мл 0,01М раствора KSCN и 2 мл раствора Fe(NO₃)₃ с массовой долей 5%) и титруют раствором Hg₂(NO₃)₂ до исчезновения красной окраски раствора.

Массу галогенида рассчитывают с учетом поправки на индикатор по формуле:

$$m(X) = \frac{c\left(\frac{1}{2}Hg_2(NO_3)_2\right)(V_{Hg_2(NO_3)_2} - V_{nonp})}{1000} M(X) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

Аргентометрия

5.3. Приготовление и стандартизация рабочих растворов

Основным рабочим раствором метода является нитрат серебра. Стандартизацию раствора AgNO₃ проводят по «х.ч.» хлориду натрия. При тиоцианатометрических определениях в качестве рабочего раствора используют также тиоцианат аммония. Концентрацию его устанавливают по стандартному раствору нитрата серебра.

Приготовление и стандартизация 0,01М раствора нитрата серебра

Рассчитывают навеску AgNO₃, необходимую для приготовления 250 мл 0,01М раствора. Навеску нитрата серебра, взвешенную на технических весах, переносят в мерную колбу на 250 мл, растворяют и доводят до метки.

При стандартизации раствора AgNO₃ используют стандартный раствор хлорида натрия, приготовленный по точной навеске (см. п. 3.2.). Аликвоту 0,1М раствора NaCl переносят в колбу для титрования, прибавляют 1 мл раствора K₂CrO₄ с массовой долей 5% и титруют рабочим раствором AgNO₃ при энергичном перемешивании раствора с осадком. Титрование заканчивают,

когда чисто желтый цвет жидкости со взмученным в ней осадком приобретает грязноватый красно-бурый оттенок.

Содержимое колбы после окончания титрования сливают в специально предназначенный для этого сосуд.

Молярную концентрацию AgNO_3 рассчитывают по формуле:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000 V_n}{M(\text{NaCl}) V_k V(\text{AgNO}_3)}.$$

Приготовление и стандартизация 0,1М раствора NH_4SCN

Рассчитывают навеску тиоцианата аммония, необходимую для приготовления 250 мл 0,1М раствора NH_4SCN . Навеску NH_4SCN , взятую на технических весах, через воронку переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовленный таким образом приблизительно 0,1М раствор NH_4SCN помещают в бюретку и титруют им аликвоту 0,1М раствора AgNO_3 (20 мл), предварительно разбавив до 100 мл водой и прибавив 2–3 мл раствора индикатора – насыщенного раствора железоаммонийных квасцов. Титрование проводят при энергичном перемешивании раствора до появления не исчезающей красноватой окраски раствора.

Молярную концентрацию тиоцианата аммония рассчитывают по формуле:

$$c(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NH}_4\text{SCN})}.$$

5.4. Практические работы

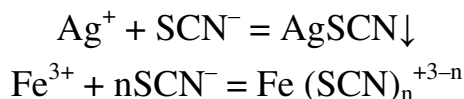
Работа 5.4.1. Определение хлорид-ионов в сточных водах методом Фольгарда

Сущность работы. Определение хлоридов в окрашенных органических веществах, сильно загрязненных сточных водах проводят после предварительного выпаривания таких вод в щелочной среде досуха. Остаток после выпаривания слегка прокаливают, растворяют в горячей воде и определяют содержание хлоридов методом Фольгарда.

К анализируемому раствору добавляют избыток стандартного раствора нитрата серебра:



Осадок хлорида серебра отделяют фильтрованием, а остаток нитрата серебра титруют рабочим раствором тиоцианата аммония в присутствии железоаммонийных квасцов в качестве индикатора.



Реактивы, посуда:

Нитрат серебра AgNO_3 – 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 5.3.).

Тиоцианат аммония NH_4SCN – 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 5.3.).

Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – насыщенный раствор, содержащий азотную кислоту для подавления гидролиза.

Фенолфталеин – спиртовой раствор с массовой долей 1%.

Карбонат натрия Na_2CO_3 , к. (проверить на отсутствие хлоридов).

Азотная кислота HNO_3 – 6М раствор.

Пипетка вместимостью 25 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Колба коническая вместимостью 250–300 мл.

Чашка фарфоровая.

Стекло часовое.

Выполнение работы

В фарфоровую чашку помещают 100 мл анализируемой воды, содержащей ~15 мг хлорид-иона/л, прибавляют несколько капель фенолфталеина, насыпают безводный карбонат натрия в количестве несколько большем, чем требуется для нейтрализации воды по фенолфталеину и выпаривают раствор на водяной бане досуха. Затем осторожно прокаливают сухой остаток до сгорания органических веществ, охлаждают чашку, наливают в нее около 50 мл дистиллированной воды и перемешивают.

После растворения всех растворимых солей прикрывают чашку часовым стеклом, подводя конец капилляра под часовое стекло, наливают в чашку 5 мл 6М азотной кислоты и прибавляют пипеткой 25 мл 0,01М раствора нитрата серебра.

Выделившийся осадок хлорида серебра отфильтровывают, собирая фильтрат в коническую колбу и тщательно промывают фарфоровую чашку, часовое стекло и осадок на фильтре разбавленной (1:9) азотной кислотой, присоединяя промывные воды к фильтрату. Затем приливают к фильтрату 1–2 мл железоаммонийных квасцов и титруют 0,01М раствором NH_4SCN до появления красноватой окраски раствора.

Концентрацию хлорид-ионов в мг/л вычисляют по формуле:

$$C(\text{Cl}^-) = [c(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3) - c(\text{NH}_4\text{SCN})V(\text{NH}_4\text{SCN})]M(\text{Cl}^-) \frac{1000}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Гексацианоферратометрия

5.5. Приготовление и стандартизация рабочего раствора гексацианоферрата калия

Рассчитывают навеску $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,2М ($1/3 \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) раствора гексацианоферрата(II) калия.

Навеску препарата взвешивают на технических весах и переносят в мерную колбу вместимостью на 250 мл. После полного растворения соли раствор доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Для стандартизации раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ применяют металлический цинк. Точную навеску металлического цинка, необходимую для приготовления 100 мл 0,2М ($1/2 \text{ZnSO}_4$) раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в 10 мл серной кислоты с массовой долей 20% (колбу пробкой не закрывать!). После полного растворения цинка раствор охлаждают и доводят до метки водой. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой (вместимостью 20 мл) аликвоту полученного раствора соли цинка, добавляют 20 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20%, 2г кристаллического сульфата аммония, 50 мл воды и 3 капли раствора дифениламина с массовой долей 1% в концентрированной серной кислоте. В раствор вводят также 3 капли водного раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ с массовой долей 1% и титруют полученную смесь стандартным раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ до перехода окраски раствора из синей в желто-зеленую.

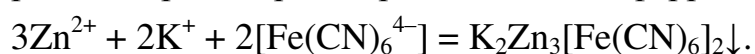
Молярную концентрацию $1/3 \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ рассчитывают по формуле:

$$c\left(\frac{1}{3} K_4Fe(CN)_6\right) = \frac{m(Zn) \cdot 1000V_n}{M\left(\frac{1}{2} Zn\right)V(K_4Fe(CN)_6)V_k}.$$

5.6. Практические работы

Работа 5.6.1. Определение цинка в растворе

Сущность работы. Определение основано на осаждении иона цинка в слабокислом растворе стандартным раствором гексацианоферрата калия:



Для фиксирования точки эквивалентности используется индикатор дифениламин. Титрование проводится в присутствии небольшого количества раствора гексацианоферриата калия.

Реактивы, посуда:

Гексацианоферрат калия $K_4Fe(CN)_6$ - 0,2М ($1/3 K_4Fe(CN)_6$) раствор (стандартизация раствора п. 5.5.).

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 20%.

Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$, к.

Гексацианоферриат калия $K_3Fe(CN)_6$ - раствор с массовой долей 1%.

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ - раствор с массовой долей 1% вконцентрированной серной кислоте.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 50 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки. Аликвоту раствора переносят пипеткой в колбу для титрования, добавляют 20 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20%, 2 г сульфата аммония, 50 мл воды и 3 капли раствора дифениламина. Затем вводят 3 капли водного раствора $K_3Fe(CN)_6$ с массовой долей 1% и титруют стандартным раствором гексацианоферрата калия $K_4Fe(CN)_6$ до перехода окраски из синей в желто-зеленую.

Массу цинка рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Zn}) = \frac{c(\frac{1}{3} \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)V(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)}{1000} M(\frac{1}{2} \text{Zn}) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

Бариметрия

5.7. Приготовление и стандартизация рабочего раствора хлорида бария

Рабочим раствором метода является хлорид бария. Рассчитывают навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,005М раствора хлорида бария. Навеску препарата взвешивают на технических весах и количественно переносят в мерную колбу вместимостью на 250 мл, растворяют в воде и доводят раствор до метки.

В качестве установочного вещества для стандартизации раствора хлорида бария используют сульфат натрия марки «х.ч.». Готовят 0,005М раствор сульфата натрия (первичный стандарт) путем растворения рассчитанной навески сульфата натрия в колбе вместимостью 100 мл (см. п. 2.2.). Аликвоту полученного раствора (10 мл) переносят в колбу для титрования, добавляют 30 мл ацетона и несколько капель индикатора - оранжевого К (или алазаринового красного С). Смесь титруют раствором хлорида бария до перехода окраски из сине-фиолетовой в светло-голубую (или из желтой в розовую в случае использования алазаринового красного С).

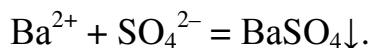
Молярную концентрацию хлорида бария рассчитывают по формуле:

$$c(\text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot 1000V_n}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)V(\text{BaCl}_2)V_{\kappa}}.$$

5.8. Практические работы

Работа 5.8.1. Определение сульфат-ионов в растворе

Сущность работы. Бариметрическое определение сульфат-ионов состоит в титровании нейтрального или слабокислого раствора сульфата стандартным раствором хлорида бария:



В качестве индикаторов используют ортаниловый К, родизонат натрия, алазориновый красный С и др.

Реактивы, посуда:

Хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0,005М BaCl_2 раствор (стандартизация раствора п. 5.7.).

Сульфат натрия Na_2SO_4 , к.

Алазориновый красный С- водный раствор с массовой долей 0,1%.

Орнитиловый К - водный раствор с массовой долей 0,1%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 50мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл. Стаканчик весовой (бюкс).

Воронка стеклянная.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий 0,04-0,1г SO_3 , помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Пипеткой отбирают аликвоту - 10 мл раствора, добавляют 30 мл ацетона и титруют стандартным раствором хлорида бария с одним из указанных индикаторов (см. п. 5.7.).

Рассчитывают содержание SO_3 в анализируемом растворе:

$$m(\text{SO}_3) = \frac{c(\text{BaCl}_2) V(\text{BaCl}_2)}{1000} M(\text{SO}_3) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

6. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Меркуриметрия

6.1. Приготовление и стандартизация раствора нитрата ртути (II)

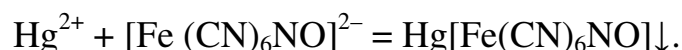
Рассчитывают навеску $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,05М $(1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$ раствора нитрата ртути (II).

Навеску препарата взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной

азотной кислоты, 100-150 мл дистиллированной воды. После полного растворения соли, раствор доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

В качестве стандартного вещества используют хлорид натрия.

Рассчитывают количество химически чистого хлорида натрия для приготовления 100 мл 0,05М раствора. Навеску хлорида натрия, взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют, раствор доводят до метки водой. Аликвоту раствора (20 мл) переносят в коническую колбу для титрования и подкисляют одной каплей концентрированной азотной кислоты. Затем прибавляют 8-10 капель раствора нитропруссиды натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ с массовой долей 10% и медленно титруют, тщательно перемешивая раствор. После прибавления 15 мл раствора нитрата ртути (II) титруют еще медленнее, перемешивая раствор 2-3 секунды после добавления каждой капли. Титрование продолжают до исчезающего, отчетливо видного на темном фоне осадка нитропруссиды ртути:



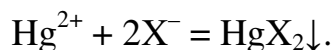
Молярную концентрацию $1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ рассчитывают по формуле:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\right) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000V_n}{M(\text{NaCl})V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)V_k}.$$

6.2. Практические работы

Работа 6.2.1. Определение хлорид-, бромид- и тиоцианат-ионов в растворе

Сущность работы. Меркурометрическое определение галогенид-ионов состоит в титровании раствора галогенида стандартным раствором нитрата ртути (II):



В качестве индикатора применение применяется раствор нитропруссиды натрия, образующий с ионами Hg^{2+} белый осадок $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ или дифенилкарбазон, который с избытком ионов ртути образует комплексные соединения, окрашенные в сине-фиолетовый цвет.

Реактивы, посуда:

Нитрат ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - 0,05М($1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) раствор (стандартизация раствора п. 6.1.).

Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - насыщенный раствор.

Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ - раствор с массовой долей 10%.

Азотная кислота HNO_3 - конц.

Дифенилкарбазон $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ (спиртовой раствор с массовой долей 1%).

Азотная кислота HNO_3 - 2М раствор.

Хлорид натрия NaCl , к.

Колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20мл.

Бюретка вместимостью 25мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий Cl^- , Br^- или SCN^- - ион, доводят до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл. Аликвоту переносят пипеткой в колбу для титрования, прибавляют 5 капель спиртового раствора индикатора - дифенилкарбазона и 5 капель 2М раствора азотной кислоты. Титруют стандартным раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до появления сине-фиолетовой окраски.

При определении хлорид- и бромид-ионов меркуриметрическим методом с нитропруссидом натрия в качестве индикатора анализируемый раствор титруют так же, как и при установлении молярной концентрации $1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (см. п. 6.1.).

При определении тиоцианат-иона прибавляют 2-3 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов в качестве индикатора и титруют анализируемый раствор до обесцвечивания.

Комплексонометрия

6.3. Приготовление и стандартизация раствора этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА)

Рассчитывают навеску этилендиаминтетраацетата натрия ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (М.м. = 372,25г/моль) для приготовления 250 мл 0,01М раствора. Навеску взвешивают в весовом стаканчике на технических весах (она может отличаться от рассчитанной на 10%). Навеску $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переносят из стаканчика в

мерную колбу через воронку, смывают несколько раз стаканчик дистиллированной водой. Растворяют навеску, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для стандартизации раствора ЭДТА применяют приготовленный титрованный раствор сульфата цинка. В мерную колбу вместимостью 100мл наливают из бюретки на титровальной установке необходимое количество титрованного раствора соли цинка, разбавляют раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. Для титрования берут три пробы пипеткой вместимостью 20 мл, разбавляют водой (70-80 мл) и нейтрализуют избыточную кислотность по каплям раствором аммиака с массовой долей 2% по индикатору метиловому красному до перехода окраски из розовой в желтую (почти бесцветную). После этого прибавляют 5 мл аммонийного буферного раствора, несколько крупинок индикатора эриохром черного Т до винно-красной окраски и титруют ЭДТА до появления синей окраски раствора. Рассчитывают молярную концентрацию раствора ЭДТА по формуле:

$$c(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{ZnSO}_4)kV(\text{ZnSO}_4)V_n}{V(\text{ЭДТА})V_k},$$

где $c(\text{ЭДТА})$, $V(\text{ЭДТА})$ - молярная концентрация и объём ЭДТА; $c(\text{ZnSO}_4)$, k , $V(\text{ZnSO}_4)$ - молярная концентрация, поправочный коэффициент и объём титрованного раствора ZnSO_4 ; V_k , V_n - объёмы колбы и пипетки.

6.4. Практические работы

Работа 6.4.1. Определение никеля

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

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Мурексид (аммониевая соль пуриновой кислоты),к.

Аммиак NH_3 - раствор с массовой долей 10%.

Колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 20мл.
Бюретка вместимостью 25мл.
Колба коническая вместимостью 250-300 мл.
Капилляр с каучуковым наконечником.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий никель, в колбе вместимостью 100 мл доводят до метки и перемешивают. Пипеткой переносят 20 мл раствора в коническую колбу для титрования, прибавляют 70-80 мл дистиллированной воды, 10 мл раствора аммиака с массовой долей 10% и несколько кристаллов индикатора мурексида до желтой окраски. Титруют 0,01М раствором ЭДТА до перехода желтой окраски в сиренево-фиолетовую. Рассчитывают массу никеля в растворе:

$$m(\text{Ni}) = \frac{C(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{Ni}) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

Работа 6.4.2. Определение кобальта

Сущность работы. Определение основано на титровании раствора соли кобальта стандартным раствором ЭДТА в среде аммонийного буфера в присутствии индикатора мурексида.

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Мурексид (аммониевая соль пуриновой кислоты),к.

Аммиак NH_3 - раствор с массовой долей 2%.

Колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Капилляр с каучуковым наконечником.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в колбе вместимостью 100 мл доводят до метки, тщательно перемешивают.

Чтобы избежать возможного окисления кобальта (II) в аммиачной среде до Co^{3+} , титруют сначала одну пробу. После того, как титрование первой пробы закончено, отбирают и титруют вторую и т.д. Отбирают пипеткой 20 мл раствора в коническую колбу, прибавляют 70-80 мл дистиллированной воды и несколько кристаллов мурексида. Индикатор мурексид в кислой среде имеет розовую окраску. Нейтрализуют раствор аммиаком с массовой долей 2% до появления желтой окраски и титруют 0,01М раствором ЭДТА. Если в процессе титрования появляется розовая окраска раствора, то добавляют еще 1-2 капли аммиака до возвращения желтой окраски раствора. Эту операцию повторяют в процессе всего титрования. Заканчивают титрование при появлении устойчивой красно-фиолетовой окраски раствора, не исчезающей при добавлении 1-2 капель раствора аммиака с массовой долей 2%. Рассчитывают массу кобальта в растворе по формуле:

$$m(\text{Co}) = \frac{C(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{Co}) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

Работа 6.4.3. Определение висмута

Сущность работы. Определение основано на титровании раствора висмута в кислой среде стандартным раствором ЭДТА в присутствии пирокатехинового фиолетового.

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Пирокатехиновый фиолетовый - раствор с массовой долей 0,1%.

Азотная кислота HNO_3 - 3М раствор.

Колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20мл.

Бюретка вместимостью 25мл.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Выполнение работы

К анализируемому раствору, находящемуся в колбе вместимостью 100 мл, добавляют мерным цилиндром 5 мл 3М азотной кислоты и доводят раствор

водой до метки. Тщательно перемешивают и отбирают аликвоту раствора пипеткой вместимостью 20 мл в коническую колбу для титрования. Анализируемый раствор разбавляют 50 мл дистиллированной воды и прибавляют 3-4 капли индикатора пирокатехинового фиолетового с массовой долей 0,1%. Раствор должен иметь интенсивную синюю окраску. Фиолетовая окраска раствора указывает на слишком большую кислотность. В этом случае избыток кислоты нейтрализуют по каплям 10%-ным раствором аммиака до появления синего окрашивания, что указывает на достижение величины рН 2-3.

Анализируемый раствор титруют раствором ЭДТА до перехода синей окраски раствора в лимонно-желтую. Перед концом титрования появляется переходная фиолетовая окраска. Рассчитывают массу висмута в пробе по формуле:

$$m(\text{Bi}) = \frac{C(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{Bi}) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

Работа 6.4.4. Определение свинца

Сущность работы. Определение основано на титровании раствора соли свинца стандартным раствором ЭДТА в среде ацетатного буфера в присутствии ксиленолового оранжевого

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Ксиленоловый оранжевый, к.

Ацетатный буфер.

Колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор соли свинца разбавляют дистиллированной водой до метки в колбе вместимостью 100 мл. Отбирают для анализа пипеткой аликвоту раствора (20 мл) в коническую колбу для титрования. В колбу приливают мерным цилиндром 20 мл ацетатного буфера, разбавляют раствор

водой до 100 мл и прибавляют индикатор ксиленоловый оранжевый на кончике шпателя. Раствор должен иметь интенсивную малиновую окраску. Титрование раствором ЭДТА проводят до перехода малиновой окраски в лимонно-желтую. Рассчитывают массу свинца в исследуемом растворе по формуле:

$$m(Pb) = \frac{C(ЭДТА)V(ЭДТА)}{1000} M(Pb) \frac{V_k}{V_n}.$$

Работа 6.4.5. Определение железа

Сущность работы. Определение основано на титровании железа (III) стандартным раствором ЭДТА в кислой среде в присутствии сульфосалициловой кислоты.

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2(Na_2H_2Y)$ – 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Сульфосалициловая кислота $C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$ – раствор с массовой долей 25%.

Хлороводородная кислота HCl - 2М раствор.

Бумага индикаторная «конго».

Колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20мл.

Бюретка вместимостью 25мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 5-10 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки. Пипеткой отбирают 20 мл исследуемого раствора в коническую колбу для титрования. Осторожно по каплям нейтрализуют раствором аммиака с массовой долей 10% по индикаторной бумажке «конго» до ее побурения (кусочек бумаги 1 см² бросают в анализируемый раствор). Нейтрализацию раствора аммиаком можно проводить также до появления исчезающей при перемешивании мути, которую затем растворяют 1-2 каплями хлороводородной кислоты (1:1). В нейтрализованную пробу вводят 2 мл 2М раствора хлороводородной кислоты для создания pH 1,0-1,5, разбавляют дистиллированной водой до объема 40 мл с учетом всех предыдущих разбавлений, нагревают, добавляют 4 капли раствора сульфосалициловой

кислоты с массовой долей 25% и титруют 0,01М раствором ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски сульфасалицилата железа в светло-желтую, характерную для комплексоната железа. Вблизи точки эквивалентности прибавление раствора ЭДТА производят медленно.

Титрование повторяют не менее 3-х раз, находят средний объем из сходящихся результатов ($\pm 0,3$ мл) и рассчитывают массу железа во взятой пробе по формуле:

$$m(Fe) = \frac{C(ЭДТА)V(ЭДТА)}{1000} M(Fe) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

Работа 6.4.6. Определение алюминия

Сущность работы. Определение основано на том, что к раствору соли алюминия (III) прибавляют избыток рабочего раствора ЭДТА, создают pH 4,2 и нагревают почти до кипения; остаток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором соли меди (II) в присутствии индикатора ПАН – (2–пиридилазо)–нафтол–2.

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный
 $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2(Na_2H_2Y)$ - 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Сульфат меди - 0,01М раствор (стандартизация раствора 6.4.6. п.1).

Ацетатный буфер.

ПАН - (2-пиридилазо)-нафтол-2 - спиртовой раствор с массовой долей 0,1%.

Колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20мл.

Бюретка вместимостью 25мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

1. Приготовление 0,01М раствора $CuSO_4$ и его стандартизация

Рассчитывают навеску медного купороса, необходимую для приготовления 250 мл 0,01М раствора сульфата меди.

Навеску препарата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят до

метки, тщательно перемешивают. Стандартизацию раствора сульфата меди проводят титрованием стандартного раствора ЭДТА раствором сульфата меди в среде ацетатного буфера в присутствии индикатора ПАН до перехода зеленой окраски в фиолетовую.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий алюминий, разбавляют до метки водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. Аликвоту раствора (20 мл) пипеткой переносят в коническую колбу для титрования. Затем вводят избыток стандартного раствора ЭДТА пипеткой на 50 мл и разбавляют раствор до объема 100 мл. Раствор нагревают до кипения и кипятят 5-10 минут; затем охлаждают, вводят 10 мл ацетата аммония или 10 мл ацетатного буфера, прибавляют 10-12 капель индикатора ПАН и титруют 0,01М стандартным раствором сульфата меди до перехода зеленой окраски в фиолетовую, устойчивую в течение 30 сек. Массу алюминия в растворе рассчитывают по формуле:

$$m(Al) = \frac{[c(ЭДТА)V(ЭДТА) - c(CuSO_4)M(CuSO_4)]}{1000} M(Al) \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

где $c(ЭДТА)$, $V(ЭДТА)$ - молярная концентрация и объем стандартного раствора ЭДТА; $c(CuSO_4)$, $V(CuSO_4)$ - молярная концентрация и объем стандартного раствора сульфата меди; $M(Al)$ - молярная масса алюминия; V_k и V_n - объемы колбы и пипетки соответственно.

Работа 6.4.7. Определение сульфат-иона

Сущность работы. Определение основано на том, что сульфат-ион осаждается раствором хлорида бария, взятым в избытке; остаток не вошедшего в реакцию хлорида бария оттитровывают стандартным раствором ЭДТА в присутствии эриохром черного Т. Четкий переход окраски происходит при наличии в растворе ионов магния. С этой целью в осадитель сульфат-ионов - хлорид бария вводится соль магния.

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Хлорид бария BaCl_2 - раствор, содержащий хлорид магния. (Растворяют 0,5г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,1г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл воды).

Аммонийный буфер.

Хлороводородная кислота HCl - концентрированная.

Эриохром черный Т кристаллический или смесь индикаторная - эриохром черный Т кристаллический и NaCl в соотношении 1:100 (по массе).

Бумага индикаторная, лакмусовая.

Колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 25-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор разбавляют дистиллированной водой до метки в колбе вместимостью 100 мл. В колбу для титрования отбирают пипеткой 20 мл анализируемого раствора, добавляют 80 мл воды и 3 капли хлороводородной кислоты (плотность 1,17 г/мл). Нагревают раствор до кипения, кипятят 2-3 минуты для удаления диоксида углерода, добавляют пипеткой 20 мл раствора хлорида бария и перемешивают. Раствор охлаждают. Добавляют цилиндром 10 мл аммонийного буферного раствора и на кончике шпателя индикатора для получения интенсивной красно-фиолетовой окраски раствора. Титруют из бюретки раствором ЭДТА до перехода окраски из красно-фиолетовой в чисто синюю (V_1).

Для проведения холостого опыта в коническую колбу вносят 100 мл дистиллированной воды, 3 капли хлороводородной кислоты (плотность 1,17 г/мл). Нагревают раствор до кипения, кипятят 2-3 минуты, добавляют той же пипеткой 20 мл раствора хлорида бария и перемешивают. Раствор охлаждают. Добавляют 10 мл аммонийного буфера и столько же индикатора, как и в первом опыте. Оттитровывают раствором ЭДТА до перехода окраски из красно-фиолетовой в чисто синюю. Определяют объем V_2 .

Разность объемов ЭДТА ($V_2 - V_1$) эквивалентна содержанию сульфат-ионов во взятой пробе.

Массу сульфат-ионов в пересчете на триоксид серы рассчитывают по формуле:

$$m(\text{SO}_3) = \frac{[c(\text{ЭДТА})(V_2 - V_1)]}{1000} M(\text{SO}_3) \frac{V_k}{V_n},$$

где $c(\text{ЭДТА})$ - молярная концентрация стандартного раствора ЭДТА; V_2 и V_1 - объемы раствора ЭДТА, пошедшие на титрование ионов бария в холостом опыте и в растворе с анализируемой пробой; $M(\text{SO}_3)$ - молярная масса триоксида серы; V_k и V_n - объемы колбы и пипетки.

Работа 6.4.8. Определение кальция и магния при совместном присутствии в растворе

Сущность работы. Определение основано на титровании раствора, содержащего ионы кальция и магния стандартным раствором ЭДТА (комплексона III) с двумя индикаторами - эриохром черным Т и мурексидом. С эриохром черным Т титруется сумма кальция и магния; затем с мурексидом в щелочной среде - только кальций. Разность объемов, затраченных на титрование смеси с разными индикаторами, соответствует содержанию магния в растворе.

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Аммонийный буфер.

Гидроксид натрия NaOH - раствор с массовой долей 20%.

Эриохром черный Т, к.

Мурексид, к.

Смесь индикаторная – мурексидкристаллический и NaCl в соотношении 1:100 (по массе).

Колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки, перемешивают и отбирают пипеткой 20 мл раствора для титрования.

В первой колбе определяют сумму кальция и магния. Для этого разбавляют раствор в колбе для титрования 70-80 мл дистиллированной воды, нагревают до 60-70⁰С, добавляют 5 мл аммонийного буферного раствора и индикатора эриохром черного Т до образования винно-красной окраски. После этого медленно титруют 0,01М раствором ЭДТА до изменения окраски из винно-красной в синюю (V_2).

К другой пробе прибавляют 70-80 мл воды, 2 мл раствора NaOH с массовой долей 20% и индикатора мурексида до образования красной окраски. Затем титруют 0,01М раствором ЭДТА до появления фиолетовой окраски. Затраченный объем ЭДТА соответствует содержанию кальция (V_1).

Массу кальция и магния в растворе рассчитывают по формулам:

$$m(\text{Ca}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V_2}{1000} M(\text{Ca}) \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

$$m(\text{Mg}) = \frac{c(\text{ЭДТА})(V_2 - V_1)}{1000} M(\text{Mg}) \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

где $M(\text{Ca})$ и $M(\text{Mg})$ - молярные массы кальция и магния, соответственно.

Работа 6.4.9. Определение железа и алюминия

Сущность работы. Определение основано на том, что раствор, содержащий ионы железа (III) и алюминия, титруют стандартным раствором ЭДТА в присутствии сульфосалициловой кислоты при pH 2. В этих условиях образуется только комплексонат Fe(III), алюминий не мешает определению железа. Для определения алюминия к той же самой пробе раствора добавляют избыток стандартного раствора ЭДТА, нагревают до кипения, а остаток ЭДТА, не вступившего в реакцию с ионами алюминия, оттитровывают стандартным раствором железоммонийных квасцов при pH 5. При этом значение pH ранее

образовавшийся комплексонат железа (III) не разрушается, не мешает определению ионов алюминия.

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - 0,01M раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - 0,01M раствор (стандартизация раствора - 5.4.9. п.1).

Хлороводородная кислота HCl - 2M раствор.

Аммиак NH_3 - раствор с массовой долей 10%.

Сульфосалициловая кислота $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})\text{SO}_3\text{H}$ - раствор с массовой долей 10%.

Ацетатный буфер.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

1. Приготовление 0,01 M раствора железоаммонийных квасцов и его стандартизация

Рассчитывают навеску, необходимую для приготовления 250 мл 0,01M раствора, взвешивают ее, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, прибавив 10 мл хлороводородной кислоты (1:1), доводят водой до метки, тщательно перемешивают. Стандартизацию раствора железоаммонийных квасцов проводят титрованием стандартного раствора ЭДТА раствором железоаммонийных квасцов, применяя в качестве индикатора сульфосалициловую кислоту, до перехода светло-желтой окраски в золотисто-оранжевую.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий железо и алюминий, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Пипеткой отбирают аликвоту 20 мл в коническую колбу для титрования и прибавляют по каплям аммиак до появления не исчезающей мути, которую затем растворяют, добавляя по одной капле HCl (1:1). Добавляют еще 2 мл 2M раствора

хлороводородной кислоты, воды до 40-50 мл и нагревают до 60-70 °С. В нагретый раствор добавляют 10 капель индикатора (сульфосалициловой кислоты) и титруют ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски сульфасалицилата железа в светло-желтую. Записывают объем ЭДТА, пошедший на титрование железа ($V(\text{ЭДТА})$).

Далее в ту же колбу, в которой проводилось титрование железа, добавляют пипеткой 10 мл раствора ЭДТА ($V_I(\text{ЭДТА})$). Нагревают раствор до кипения, прибавляют мерным цилиндром 10 мл ацетатного буферного раствора и 1 мл индикатора. Кипятят 2-3 минуты, охлаждают и титруют раствором железоаммонийных квасцов до перехода светло-желтой окраски в золотисто-оранжевую. Записывают объем квасцов ($V_{\text{кв}}$), пошедший на титрование.

Массу железа (III) и алюминия в растворе рассчитывают по формулам:

$$m(\text{Fe}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{Fe}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}},$$

$$m(\text{Al}) = \frac{c[(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - c_{\text{кв}} \cdot V_{\text{кв}}]}{1000} M(\text{Fe}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}},$$

где $c(\text{ЭДТА})$ - молярная концентрация ЭДТА; $V(\text{ЭДТА})$ -объем ЭДТА, пошедший на титрование железа; $V_I(\text{ЭДТА})$ - объем ЭДТА, добавленный в коническую колбу для связывания ионов алюминия в комплексопат; $C_{\text{кв}}$ и $V_{\text{кв}}$ - молярная концентрация и объем раствора квасцов, пошедший на титрование избытка ЭДТА.

Работа 6.4.10. Определение смеси железа, цинка и кальция

Сущность работы. Определение основано на том, что раствор, содержащий ионы железа (III), цинка и кальция, сначала титруют стандартным раствором ЭДТА в присутствии сульфосалициловой кислоты при pH 2. В этих условиях образуется только комплексопат железа и становится возможным селективное титрование ионов железа (III). В отдельной пробе раствора после связывания ионов железа добавлением эквивалентного количества раствора ЭДТА титруют ионы цинка в среде ацетатного буферного раствора с индикатором ксиленоловым оранжевым. Кальций определяют в щелочной

среде (рН 12, NaOH), добавив предварительно маскирующий агент - триэтаноламин. В щелочной среде железо и цинк образуют прочные комплексы с триэтаноламином и с ЭДТА не взаимодействуют.

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Хлороводородная кислота HCl - 2М раствор и разбавленный раствор(1:1).

Аммиак NH_3 - раствор с массовой долей 10%.

Ацетат натрия CH_3COONa - 1М раствор.

Ацетатный буферный раствор.

Триэтаноламин $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}$ - раствор с массовой долей 30%. Гидроксид натрия NaOH - раствор с массовой долей 20%. Сульфосалициловая кислота $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})\text{SO}_3\text{H}$ - раствор с массовой долей 25%.

Смесь индикаторная – мурексид кристаллический и NaCl в соотношении 1:100 (по массе).

Ксиленоловый оранжевый, к. (смесь с нитратом калия 1:100).

Метиловый красный - спиртовой раствор с массовой долей 0,2%.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор, содержащий железо (III), цинк и кальций, помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки водой. Для титрования в коническую колбу отбирают пипеткой 20 мл этого раствора.

Определение железа. Нейтрализуют взятую пробу, добавляют по каплям аммиак до исчезающей мути, которую затем растворяют 1-2 каплями HCl (1:1). Для создания рН 1,5 добавляют 2 мл 2М раствора хлороводородной кислоты и разбавляют пробу до 40 мл.

Раствор нагревают, добавляют 4-5 капель индикатора сульфосалициловой кислоты и титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски в светло-желтую [V(Fe)].

Определение цинка. К отобранной пробе (20 мл), помещенной в коническую колбу, добавляют из бюретки $V(Fe)$ мл раствора ЭДТА для связывания железа (III). Вводят одну каплю метилового красного и нейтрализуют раствор, добавляя по каплям 1М ацетат натрия, до перехода красной окраски в желтую. Затем прибавляют мерным цилиндром 10 мл ацетатного буферного раствора и титруют цинк стандартным раствором ЭДТА с индикатором ксиленоловым оранжевым до перехода окраски из оранжевой в желтую.

Определение кальция. В коническую колбу помещают пипеткой 20 мл анализируемого раствора, добавляют мерным цилиндром 70-80 мл воды, 20 мл раствора триэтаноламина и 2 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 20%. Титрование стандартным раствором ЭДТА проводят в присутствии мурексида до перехода окраски из красной в фиолетовую.

Рассчитывают массу железа (III), цинка и кальция в исходном растворе по формулам:

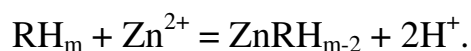
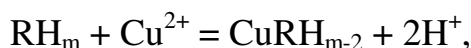
$$m(Fe) = \frac{c(ЭДТА)V(ЭДТА)}{1000} M(Fe) \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

$$m(Zn) = \frac{c(ЭДТА)V(ЭДТА)}{1000} M(Zn) \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

$$m(Ca) = \frac{c(ЭДТА)V(ЭДТА)}{1000} M(Ca) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

Работа 6.4.11. Определение меди и цинка спредварительным разделением на катионите

Сущность работы. Определение основано на различной сорбируемости ионов меди и цинка на катионите. При пропускании анализируемого раствора через катионит в Н-форме происходят реакции:



При промывании колонки раствором оксалата аммония, медь, образуя более прочный комплексный ион $Cu(C_2O_4)_2^{2-}$, переходит в раствор, а цинк остается на катионите. Комплекс меди разрушают пероксидом водорода

и определяют медь титрованием стандартным раствором ЭДТА в присутствии мурексида.

Ионы цинка десорбируются соляной кислотой и определяют комплексонометрически.

Реактивы, посуда:

Этилендиаминтетраацетат натрия двухзамещенный $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - 0,01М раствор (стандартизация раствора п. 6.3.).

Аммонийный буфер (35 мл аммиака с массовой долей 25% и 5,4г хлористого аммония разбавляют до 100 мл водой).

Эриохром черный Т, к.

Мурексид, к.

Катионит КУ-2.

Хлороводородная кислота HCl - 2М раствор (для перевода катионита КУ-2 в Н-форму).

Метиловый оранжевый - раствор с массовой долей 0,1%.

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 1М раствор.

Пероксид водорода H_2O_2 - раствор с массовой долей 6%.

Аммиак NH_3 - раствор с массовой долей 2%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 200 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Стеклянная палочка длиной 50 см.

Часовое стекло.

Выполнение работы

1. Подготовка катионита к работе (см. п. 4.4.5).

2. Анализ меди и цинка

Пробу анализируемого раствора объемом 20 мл переносят в колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме. Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу для титрования. Катионит промывают дистиллированной водой порциями по 10-15 мл до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, затратив 80 мл. Затем через колонку пропускают небольшими порциями 40-50 мл 1М раствора оксалата аммония. Скорость пропускания растворов составляет 1-2 капли в секунду. Все вытекающие из колонки

растворы продолжают собирать в ту же колбу для титрования. В растворе находится медь в виде оксалатного комплекса, который не титруется ЭДТА. Для разрушения оксалатного комплекса раствор обрабатывают 5-6 мл раствора пероксида водорода с массовой долей 6% при нагревании в течение 10 минут. Затем раствор охлаждают и добавляют 2-3 мл раствора аммиака с массовой долей 2% до образования медноаммиачного комплекса (раствор приобретает синюю окраску). После добавления мурексида раствор окрашивается в желтый цвет. Титрование стандартным раствором ЭДТА проводят до перехода желтой окраски в фиолетовую. Перед концом титрования раствор окрашивается в темно-красный цвет. Рассчитывают массу меди в анализируемом растворе.

После отделения меди из колонки вытесняют цинк 3М хлороводородной кислотой. Предварительно колонку промывают водой (50-60 мл) для отмыкания от избыточных оксалат-ионов. Промывную жидкость выбрасывают.

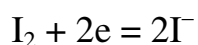
Для полного выделения цинка требуется пропустить через колонку около 50 мл 3М HCl. Вытекающий из колонки раствор собирают в коническую колбу для титрования. К полученному раствору добавляют 30 мл аммонийного буфера; титрование ведут стандартным раствором ЭДТА в присутствии эриохром черного до перехода окраски из винно-красной в синюю. Рассчитывают массу цинка в анализируемом растворе по формуле:

$$m(\text{Zn}) = \frac{c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{Zn}) \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Йодометрия

Йодометрия - метод титриметрического анализа, основанный на определении количества йода, которое затрачивается на окисление восстановителей или выделяется при взаимодействии окислителя с раствором иодида калия. Основная реакция метода описывается следующим уравнением:



Реакция в системе происходит без участия ионов водорода. Окислительный потенциал системы $\text{I}_2/2\text{I}^-$ не изменяется под влиянием

кислотности; рН раствора можно устанавливать только в зависимости от специфических условий протекания реакции.

Методом йодометрии можно определять как окислители, так и восстановители.

Вещества, легко окисляемые элементарным йодом (т.е. такие, окислительно-восстановительные потенциалы систем которых меньше $E^0 = I_2/2I$), титруют непосредственно стандартными растворами йода. Такие методы определения называют методами *прямого йодометрического титрования*. Так определяют сульфиды, сульфиты, тиосульфаты и другие сильные восстановители. В качестве индикатора применяют чувствительный реактив на йод – раствор крахмала, образующий с йодом соединение интенсивного синего цвета. При титровании в присутствии крахмала конечную точку титрования определяют по появлению синей окраски, вызываемой одной лишней каплей йода.

Окислители (т.е. вещества, окислительно-восстановительный потенциал которых больше, чем $E^0 = I_2/2I$) определяют методом *косвенного йодометрического титрования*. Для этого растворы окислителей обрабатывают избытком йодида калия, а затем выделившийся в эквивалентном окислителю количестве элементарный йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. Так определяют $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, Cl_2 , Br_2 , соли меди (II), нитриты, пероксид водорода и другие окислители. В некоторых случаях применяют и метод *обратного йодометрического титрования*. При этом к раствору определяемого вещества (например, S^{2-} -иона) добавляют избыточное количество стандартного раствора йода и остаток не вступившего в реакцию с восстановителем раствора I_2 оттитровывают рабочим раствором $Na_2S_2O_3$. Конец реакции между йодом и тиосульфатом устанавливают по изменению окраски раствора крахмала, который добавляют в титруемый раствор в конце титрования вблизи т.э., поскольку растворимость йодкрахмального комплекса в воде мала и высокие концентрации йода разрушают крахмал, причем образуются продукты, являющиеся не полностью обратимыми индикаторами.

7.1. Приготовление и стандартизация раствора йода

Раствор готовят по точной навеске кристаллического йода, предварительно очищенного возгонкой.

Очистка йода проводится следующим образом. Навеску йода 1,0-1,5г, взвешенную на технических весах, помещают в кристаллизатор, на который ставят круглодонную колбу с холодной водой или снегом.

Кристаллизатор осторожно подогревают на сетке небольшим пламенем горелки, чтобы избежать потерь йода. Возогнанный йод снимают с колбы стеклянной палочкой на часовое стекло или в весовой стаканчик. Стекло с йодом ставят на сутки в эксикатор с хлористым кальцием для высушивания.

Рассчитывают навеску йода, необходимую для приготовления 100 мл 0,02н. I_2 ($f_{экв.} = 1/2$) раствора. Рассчитанную навеску йода взвешивают на часовом стекле на технических весах. Для растворения йода взвешивают также на технических весах 1 г иодида калия, переносят в весовой стаканчик, прибавляют 1 мл воды (осторожно, чтобы не смочить место шлифа), закрывают плотно крышкой и переносят стаканчик в весовую комнату, где выдерживают не менее получаса до взвешивания.

Стаканчик с раствором иодида калия взвешивают на аналитических весах, затем снимают с чашки весов и быстро при помощи стеклянной палочки переносят навеску йода в стаканчик, плотно закрывают крышкой и снова взвешивают. После растворения йода содержимое стаканчика количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл через воронку, быстро обмывают стенки стаканчика и воронку водой, раствор в колбе доводят до метки, плотно закрывают колбу пробкой и перемешивают раствор.

Молярную концентрацию эквивалента раствора йода рассчитывают по формуле:

$$c\left(\frac{1}{2} I_2\right) = \frac{m(I_2) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2} I_2\right) V_k},$$

где $M(1/2 I_2)$ – молярная масса эквивалента I_2 ; $m(I_2)$ - масса навески йода, г.

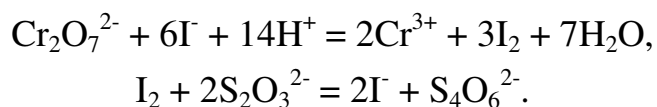
7.2. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия

Рассчитывают навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,02М раствора тиосульфата натрия. Навеску тиосульфата натрия взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу, растворяют в небольшом количестве воды; для стабилизации раствора тиосульфата добавляют 0,025 г карбоната натрия.

Доводят раствор до метки свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Раствор выдерживают 10 дней в темноте в закрытой склянке. Раствор защищают от действия света и CO_2 воздуха.

Стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят титрованием стандартного раствора йода раствором тиосульфата или по дихромату калия.

Установление молярной концентрации раствора тиосульфата натрия по дихромату калия основано на реакциях:



Рассчитывают навеску дихромата калия, необходимую для приготовления 100 мл 0,02 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$). Навеску взвешивают на аналитических весах и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают пипеткой 20 мл раствора дихромата калия в коническую колбу для титрования, прибавляют 15 мл 1 М раствора серной кислоты, 1 г иодида калия, взвешенного в стаканчике на технических весах и растворённого в 1-2 мл воды. Колбу закрывают стеклом и оставляют стоять в тёмном месте (в лабораторный стол) 5-7 минут, так как реакция между дихроматом и иодидом калия протекает во времени. По истечении указанного времени вынимают колбу, обмывают стекло водой из промывалки и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата, прибавляя его сначала быстро (можно сразу добавить 10 мл при лёгком перемешивании), затем медленно, по каплям, при перемешивании до получения светло-жёлтой окраски раствора. Так как крахмал частично разлагается в присутствии большого избытка йода, прибавление индикатора производят после того, как раствор изменил свою

окраску из красной в светло-желтую. Прибавляют 2-3 мл раствора крахмала, перемешивают и продолжают титрование по каплям до перехода синей окраски раствора в бледно-зеленую (почти бесцветную). Титрование повторяют три раза и, если расхождение между результатами не превышает 0,2 %, берут средний объём.

Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия рассчитывают по формуле:

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

где $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ - масса навески дихромата калия; $M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ - молярная масса эквивалента дихромата калия.

7.3. Определение органических соединений йодометрическим методом

В преобладающем большинстве случаев речь идет об использовании восстановительных свойств органических соединений, т.е. о титровании их растворами йода. Некоторые органические соединения проявляют окислительные свойства и могут быть определены на основании их взаимодействия с раствором иодида калия, сопровождающегося выделением свободного йода.

Отличительной особенностью титрования органических восстановителей является то, что раствор йода либо не реагирует с органическими восстановителями в кислых растворах, либо реакции идут крайне медленно. Обычный приём заключается в том, что раствор йода прибавляют к щелочному раствору органического соединения, выжидают некоторое время, затем подкисляют раствор и титруют избыток не вошедшего в реакцию йода раствором тиосульфата натрия. В щелочном растворе йод реагирует со щелочью с образованием гипойодита:



Поэтому окислителем в щелочном растворе является гипоиодит натрия.

Йодометрический метод применим для определения соединений, содержащих карбонильные группы. Так можно определить

формальдегид:



глюкозу RCHO , где $\text{R}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5$



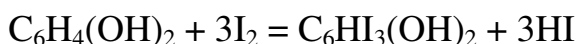
причем образуются соли соответствующих карбоновых кислот: муравьиной в первом случае и глюконовой – во втором. При окислении ацетона образуется йодоформ и ацетат натрия:



Ряд серосодержащих соединений также количественно окисляется йодом. Так, тиомочевина реагирует с йодом в соответствии с уравнением:



Некоторые окиссоединения также реагируют с йодом, причем последний замещает водородные атомы в радикале органического соединения. Примером является йодометрический метод определения резорцина, основанный на следующей реакции:

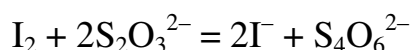
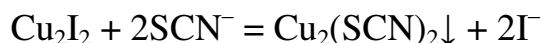
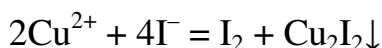


К раствору резорцина прибавляют буферный раствор с $\text{pH} = 5$, затем раствор йода и избыток последнего титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

7.4. Практические работы

Работа 7.4.1. Определение меди

Сущность работы. Определение основано на том, что раствор, содержащий ионы меди, подкисляют и добавляют тиоцианат-йодидную смесь:



Выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия.

Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,02М раствор (стандартизация раствора п. 7.2).

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, к.

Серная кислота H_2SO_4 - 2М раствор.

Иодид калия KI, к.

Тиоцианат-йодидная смесь (33г тиоцианата аммония + 4г иодида калия в 1 л раствора).

Крахмал - раствор с массовой долей 0,2%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 20 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Пипетку на 20 мл обмывают этим раствором и переносят первую аликвоту в колбу для титрования, прибавляют 5 мл 1М раствора серной кислоты и 10 мл тиоцианат-йодидного раствора. При этом наблюдается бурое окрашивание вследствие выделения йода. Смесь сразу же титруют 0,02 М раствором тиосульфата натрия. Когда основная часть йода будет оттитрована и окраска раствора станет светлее, прибавляют 2-3 мл крахмала (индикатор). Окраска раствора становится грязно-синей; титрование продолжают до перехода синей окраски в бледно-лиловую.

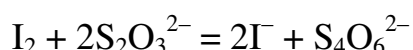
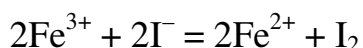
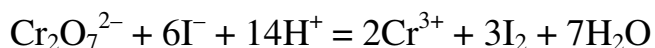
К анализу второй пробы приступают после того, как проведено первое титрование. Находят средний объем тиосульфата и рассчитывают массу меди в исследуемом растворе по формуле:

$$m(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} M(\text{Cu}) \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

где $M(\text{Cu})$ - молярная масса эквивалента меди.

Работа 7.4.2. Определение дихромата и железа (III) при совместном присутствии в растворе

Сущность работы. Определение проводят в двух пробах. В первой пробе определяют сумму обоих окислителей. С этой целью к анализируемому раствору добавляют кислоту и иодид калия, а выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала как индикатора.



Во второй пробе связывают железо (III) в пирогосфатный комплекс и определяют один дихромат. Объем тиосульфата натрия, эквивалентный содержанию железа (III), находят по разности объемов первого и второго титрования.

Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,02М раствор (стандартизация раствора п. 7.2).

Хлороводородная кислота HCl - 2М раствор.

Йодид калия KI , к.

Пирогосфат натрия $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - насыщенный раствор.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,2%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 20 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Затем пипеткой вместимостью 20 мл переносят раствор в колбу для титрования, прибавляют 15 мл 2М соляной кислоты и 1 г иодида калия, взвешенного на технических весах в стаканчике и растворенного в воде (1-2 мл). Колбу быстро закрывают стеклом и оставляют стоять для завершения реакции 5-7 минут в темном месте.

Обмывают часовое стекло и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, прибавляя его вначале быстро (можно сразу добавить 10 мл), затем медленно, по каплям, до светло-желтой окраски раствора. После чего прибавляют 2-3 мл раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до перехода синей окраски в бледно-лиловую (почти бесцветную) (V_1).

Во вторую пробу вносят той же пипеткой анализируемый раствор, 30 мл насыщенного раствора пирогосфата натрия, 15 мл 2М раствора соляной кислоты и 1г иодида калия, растворенного в 1-2 мл воды. Колбу закрывают стеклом, оставляют стоять 5-7 минут в темном месте и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, как и в первом случае (V_2).

Массу железа (III) и хрома (III) в анализируемом растворе рассчитывают по формулам:

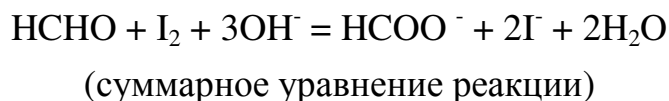
$$m(Cr) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot V_2}{1000} \cdot M\left(\frac{1}{3}Cr\right) \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

$$m(Fe) = \frac{c(Na_2S_2O_3) \cdot (V_1 - V_2)}{1000} \cdot M(Fe) \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

где $M(1/3 Cr)$ и $M(Fe)$ - молярные массы эквивалентов хрома и железа соответственно.

Работа 7.4.3. Определение содержания формальдегида в формалине

Сущность работы. Определение основано на окислении формальдегида йодом в щелочной среде:



По окончании реакции раствор подкисляют и не прореагировавший йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия.

Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ - 0,1 М раствор (стандартизация раствора- п. 7.2.).

Йод I_2 - 0,1М ($1/2I_2$) раствор (стандартизация раствора - п. 7.1.).

Гидроксид натрия $NaOH$ - 2 М раствор.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,5%.

Хлороводородная кислота - 2М раствор.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Пипетка вместимостью 5 мл и 2 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Выполнение работы

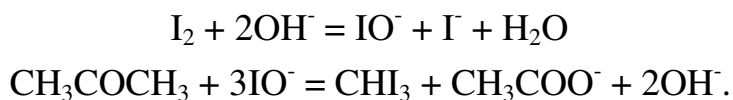
В мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки 5 мл анализируемого раствора формалина. В коническую колбу для титрования переносят 5 мл (пипеткой) полученного раствора, прибавляют 5 мл 2 М раствора NaOH и 50 мл 0,1 н. раствора I_2 ($f_{экв.}=1/2$). Полученную смесь оставляют стоять 10-15 минут, чтобы реакция окисления формальдегида прошла полностью. Затем прибавляют хлороводородную кислоту до кислой реакции. Не прореагировавший йод оттитровывают 0,1 М стандартным раствором тиосульфата натрия. Концентрацию формальдегида в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m(HCHO) = \frac{\left[c\left(\frac{1}{2}I_2\right)V(I_2) - c(Na_2S_2O_3)M(Na_2S_2O_3) \right] 1000}{1000V_{пробы}} M\left(\frac{1}{2}HCHO\right) \frac{V_{к.}}{V_n},$$

где $M(1/2HCHO)$ - молярная масса эквивалента формальдегида.

Работа 7.4.4. Определение ацетона

Сущность работы. При добавлении к ацетону избытка раствора иода в щелочной среде протекают реакции:



Взаимодействие ацетона с йодом можно описать суммарной реакцией:



Избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия в кислой среде.

Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,02М раствор (стандартизация раствора - п. 7.2.).

Иод I_2 - 0,02 н. раствор ($f_{\text{экв}} = 1/2\text{I}_2$) (стандартизация раствора - п.7.1).

Гидроксид натрия NaOH - раствор с массовой долей 20%.

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 20 %.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,2%.

Колба мерная вместимостью 500 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 50 мл.

Выполнение работы

Навеску ацетона массой $\pm 0,2$ г переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают. Аликвоту раствора (20 мл) пипеткой переносят в коническую колбу для титрования. Отбирать анализируемый раствор в пипетку следует с помощью резиновой груши! В коническую колбу прибавляют мерным цилиндром 20 мл раствора NaOH с массовой долей 20%, пипеткой – 50 мл 0,02н. I_2 ($f_{\text{экв.}} = 1/2$), хорошо перемешивают и оставляют стоять в темноте в течение 15 минут. Затем добавляют мерным цилиндром 50 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 20% и титруют 0,02М раствором тиосульфата натрия до получения светло-жёлтой окраски. Вводят 2-3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Массу ацетона в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = \frac{c(\frac{1}{2}\text{I}_2)V(\text{I}_2) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} M(\frac{1}{6}\text{CH}_3\text{COCH}_3) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}},$$

где $c(1/2\text{I}_2)$, $V(\text{I}_2)$ - концентрация и объём стандартного раствора йода; $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - концентрация и объём стандартного раствора тиосульфата натрия; $M(1/6\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ - молярная масса эквивалента ацетона.

Перманганатометрия

8.1. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия

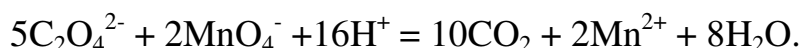
Рассчитывают навеску перманганата калия, необходимую для приготовления 500 мл 0,1н. KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$).

Навеску препарата взвешивают на технических весах. Отмеривают мерным цилиндром 500 мл дистиллированной воды для растворения навески. Часть отмеренной воды нагревают до кипения и небольшими порциями обрабатывают навеску KMnO_4 в стакане. Осторожно сливают жидкость с кристаллов через воронку в мерную колбу. По окончании растворения соли и охлаждения раствора доводят до метки и тщательно перемешивают. Раствор оставляют стоять 7-10 дней в темноте и затем фильтруют через стеклянный фильтр или сифоном сливают жидкость над осадком MnO_2 .

В качестве установочного вещества для стандартизации раствора используют оксалат натрия - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

8.1.1. Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия

Установление точной концентрации раствора KMnO_4 по оксалату натрия основано на реакции:



1. Метод отдельных навесок.

Рассчитывают навеску оксалата натрия, на титрование которой будет израсходовано 20 мл 0,1н. раствора KMnO_4 ($f_{\text{экв.}} = 1/5$). На аналитических весах берут три навески оксалата натрия методом отсыпания таким образом, чтобы расхождение между вычисленным и отвешенным количеством не превышало $\pm 0,02$ г. Навеску растворяют в конической колбе в 20-25 мл воды, прибавляют 15-20 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20% и нагревают на водяной бане до 60-70 °С.

Устанавливают уровень перманганата в бюретке на нуль по верхней границе раствора.

Нагретый раствор оксалата натрия титруют перманганатом калия до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение одной минуты. Первые капли перманганата калия реагируют очень медленно, поэтому титрование вначале надо вести осторожно, прибавляя перманганат калия по каплям по мере обесцвечивания раствора.

Концентрацию раствора перманганата калия рассчитывают по формуле:

$$c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) = \frac{m(Na_2C_2O_4)1000}{M\left(\frac{1}{2} Na_2C_2O_4\right)V(KMnO_4)},$$

где $M(1/2Na_2C_2O_4)$ - молярная масса эквивалента оксалата натрия.

2. Метод пипетирования.

Рассчитывают навеску оксалата натрия, необходимую для приготовления 100 мл 0,1н. $Na_2C_2O_4$ ($f_{экв.}=1/2$). На аналитических весах взвешивают навеску приблизительно равную вычисленной ($\pm 0,05$ г). Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве воды и объём раствора доводят до метки. Отбирают пипеткой (20 мл) пробу раствора оксалата натрия в коническую колбу для титрования, прибавляют 15 – 20 мл серной кислоты с массовой долей 20 % и нагревают на водяной бане до 60-70 °С. Нагревать раствор до кипения не следует, так как может произойти частичное разложение щавелевой кислоты. Нагретую пробу титруют перманганатом калия до бледно-розовой окраски.

Концентрацию раствора перманганата калия рассчитывают по формуле:

$$c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) = \frac{m(Na_2C_2O_4)V_n \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2} Na_2C_2O_4\right)V(KMnO_4)V_k}.$$

8.2. Определение функциональных групп органических соединений перманганатометрическим методом

Органические кислоты

Определение органических кислот основано на окислении их перманганатом калия до CO_2 и H_2O . Некоторые кислоты, например, щавелевая

кислота титруются непосредственно перманганатом калия в кислой среде. Окисление органических кислот таких как муравьиная, винная, лимонная можно проводить в щелочной среде избытком KMnO_4 . По окончании реакции раствор подкисляют и титруют остаток KMnO_4 раствором железа (II) или другого подходящего восстановителя.

Оксисоединения

Такие соединения, как спирты (метиловый, этиловый), полиспирты(глицерин) и фенолы окисляются перманганатом калия в щелочной среде до CO_2 или карбоната. Затем избыток KMnO_4 титруют в кислой среде любым подходящим восстановителем.

8.3. Практические работы

Работа 8.3.1. Определение железа (III)

Сущность работы. Определение основано на предварительном восстановлении Fe(III) до Fe(II) с помощью висмутового редуктора и титровании ионов железа двухвалентного стандартным раствором перманганата калия.

Реактивы, посуда:

Перманганат калия KMnO_4 - 0,1М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора п. 8.1).

Оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, к.

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 20%.

Хлороводородная кислота HCl - 2М раствор.

«Защитная смесь» (растворяют 67г кристаллического $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 500-600 мл воды, прибавляют 139 мл H_3PO_4 ($d=1,7$) и 130 мл H_2SO_4 ($d=1,8$) и разбавляют водой до 1 л).

Колба мерная вместимостью 500 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Колба коническая вместимостью 500 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Редуктор висмутовый (см. рис. 4.).

Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

1. Подготовка висмутового редуктора к работе

Колонка-редуктора заполняется зернами металлического висмута диаметром 1-2 мм (2), покрытого слоем раствора хлороводородной кислоты (1). Высота слоя металла в колонке должна быть не менее 7-8 см, колонка должна быть заполнена жидкостью - 2М HCl выше уровня слоя металла на 1-1,5 см. При заполнении колонки частицами металла колонку сначала заливают водой, а затем засыпают зерна металлического висмута. Это делается для того, чтобы между частицами металла не было пузырьков воздуха. Избыток жидкости вытекает через сливную трубку колонки и уровень ее в колонке определяется положением кончика сливной трубки.

При работе с колонкой раствор вводится через верхнее отверстие и собирается в колбу вместимостью 500 мл, подставленную под сливную трубку. Нужно следить за тем, чтобы в слой металла не попал воздух, так как он препятствует восстановлению железа. В случае попадания воздуха верхнее отверстие колонки закрывается пробкой, колонка переворачивается несколько раз до формирования слоя висмутовых зерен без включения воздуха.

Приступая к работе, вынимают пробку, закрывают верхнее отверстие колонки-редуктора, снимают резиновый колпачок, надетый на кончик сливной трубки и подставляют под кончик трубки пустую коническую колбу вместимостью 500 мл. Так как колонка могла быть в употреблении и неизвестно, удалены ли из нее полностью ионы железа, ее промывают 4-5 раз 2М раствором хлороводородной кислоты, расходуя на промывание примерно 50 мл нагретого до 40 °C раствора. Очередную порцию кислоты вносят только по прекращении вытекания жидкости из колонки. Колонка готова к работе. Подставляют под кончик сливной трубки чистую коническую колбу вместимостью 500 мл так, чтобы кончик трубки касался стенки колбы во избежание разбрызгивания раствора, который будет вытекать из колонки.

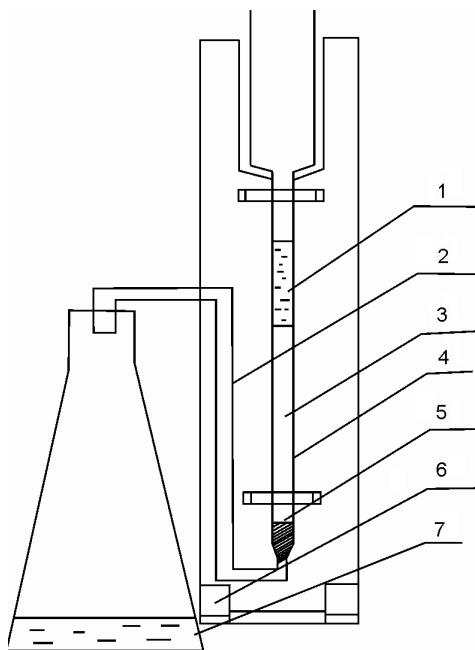


Рис. 4. Устройство висмутового редуктора:

1 - слой хлороводородной кислоты, 2 - сливная трубка редуктора, 3 - зерна металлического висмута, 4 - стеклянный редуктор; 5 - тампон из стеклянной ваты, 6 - опорный штатив редуктора, 7 - колба для приема раствора железа (II).

2. *Определение содержания ионов железа (II) в растворе.*

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Пипетку вместимостью 20 мл ополаскивают исследуемым раствором и с помощью этой пипетки переносят аликвоту исследуемого раствора в колонку. Стекающий из сливной трубки раствор двухвалентного железа окрашен в бледно-зеленый цвет. (Если из сливной трубки стекает желтый раствор, это свидетельствует о неполном восстановлении железа. Опыт считается неудавшимся). По прекращении истечения жидкости уровень ее в колонке должен оставаться выше слоя металла на 1,0-1,5 см. После этого редуктор промывают 2М HCl с целью количественного удаления из колонки ионов железа (II). Промывание повторяют четыре-пять раз, расходуя на каждое промывание 5 мл 2М HCl. Каждую новую порцию хлороводородной кислоты вносят только после прекращения истечения из колонки-редуктора жидкости от предыдущей промывки.

Все промывные воды собирают в той же колбе, что и исследуемый раствор.

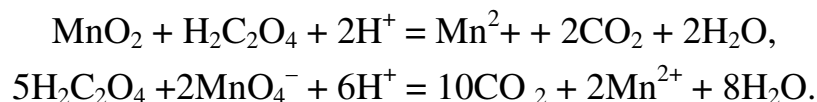
По окончании промывания колонки в колбу к полученному раствору добавляют 100 мл дистиллированной воды, 10 мл «защитной смеси» и титруют на холоду раствором перманганата калия до бледно-розового окрашивания от последней капли титранта.

Опыт повторяют 3-4 раза, берут средний объем из сходящихся результатов и рассчитывают массу железа в пробе по формуле:

$$m(Fe) = \frac{c(\frac{1}{5} KMnO_4) V(KMnO_4) M(Fe)}{1000} \frac{V_{\kappa}}{V_n}.$$

Работа 8.3.2. Определение диоксида марганца в пиролюзите

Сущность работы. Определение основано на восстановлении диоксида марганца рабочим раствором щавелевой кислоты с последующим оттитровыванием избытка щавелевой кислоты стандартным раствором перманганата калия:



Реактивы, посуда:

Перманганат калия $KMnO_4$ - 0,1М ($1/5KMnO_4$) раствор (стандартизация раствора п. 8.1).

Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$ - 0,1М ($1/2H_2C_2O_4$) раствор (стандартизация раствора см.4.2.2.п.1).

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 20%.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

1. Приготовление и стандартизация раствора щавелевой кислоты.

Рассчитывают навеску $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, необходимую для приготовления 250 мл 0,1М ($1/2H_2C_2O_4$) раствора щавелевой кислоты.

Навеску препарата взвешивают на технических весах, переносят в мерную колбу, растворяют в небольшом количестве воды, доводят до метки,

тщательно перемешивают. Стандартизацию полученного раствора щавелевой кислоты проводят титрованием стандартным раствором перманганата калия.

Пипеткой на 20 мл отбирают раствор щавелевой кислоты в коническую колбу для титрования, прибавляют 15-20 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20%, нагревают на водяной бане до 60-70°C и титруют перманганатом калия до бледно-розовой окраски.

Выполнение работы

На аналитических весах взвешивают три навески пиролюзита в конические колбы для титрования методом отсыпания. Навески берутся из расчета содержания в них такого количества пиролюзита, чтобы на восстановление диоксида марганца расходовалось около 30 мл раствора щавелевой кислоты.

Прибавляют пипеткой в каждую колбу по 50 мл раствора щавелевой кислоты, 20 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20% и нагревают на водяной бане до полного растворения пиролюзита. Избыток восстановителя (щавелевой кислоты) оттитровывают раствором перманганата калия.

Массовую долю (%) MnO_2 в пиролюзите рассчитывают по формуле:

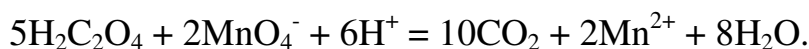
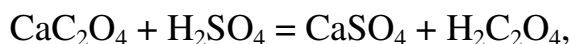
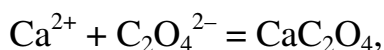
$$\%MnO_2 = \frac{\left[c\left(\frac{1}{2} H_2C_2O_4\right)V(H_2C_2O_4) - c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right)V(KMnO_4) \right]}{1000} M\left(\frac{1}{2} MnO_2\right) \frac{100}{m},$$

где m -масса навески пиролюзита; $M(1/2MnO_2)$ -молярная масса эквивалента MnO_2 .

Работа 8.3.3. Определение кальция в растворе

Сущность работы. Определение основано на том, что кальций выделяют в виде осадка CaC_2O_4 , который затем растворяют в серной кислоте.

Образующуюся при этом щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия.



Реактивы, посуда:

Перманганат калия KMnO_4 - 0,1М ($1/5 \text{ KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора п. 8.1).

Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - раствор с массовой долей 5%.

Аммиак NH_3 - раствор с массовой долей 2,5%.

Хлороводородная кислота HCl - концентрированная ($d=1,17$).

Метиловый оранжевый - раствор с массовой долей 0,1%.

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 10%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Стакан вместимостью 300-400 мл.

Воронка стеклянная.

Фильтр бумажный «белая лента».

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Нитрат серебра AgNO_3 - 0,025 М раствор.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки. Аликвоту раствора (20 мл) переносят в стакан вместимостью 300 мл, прибавляют 0,5 мл концентрированной HCl , 100-120 мл воды, 10 мл раствора щавелевой кислоты с массовой долей 5% и 1-2 капли метилового оранжевого. Жидкость нагревают до $70-80^\circ\text{C}$ и медленно, по каплям, при постоянном перемешивании, нейтрализуют раствором аммиака с массовой долей 2,5% до исчезновения розовой окраски раствора. Стакан переносят на песчаную или водяную баню и осадку дают отстояться; раствор над осадком должен быть прозрачным. Охладив раствор до комнатной температуры, переносят осадок из стакана на фильтр (белая лента). Стакан несколько раз (3-4) промывают дистиллированной водой, сливая ее через фильтр. Осадок на фильтре промывают холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции на оксалат-ионы при испытании азотнокислым серебром. Переносить нацело осадок из стакана на фильтр не нужно, так как последующее растворение осадка производится в том же стакане. По окончании промывания фильтр с осадком развешивают на стенке стакана, в котором проводилось осаждение. Осадок смывают с фильтра в стакан 50 мл раствора серной кислоты с массовой долей 10%. Раствор разбавляют до 100 мл водой, нагревают до $70-80^\circ\text{C}$ и титруют раствором перманганата калия до розовой окраски. Сбрасывают фильтр в раствор и, если при этом раствор

обесцветился, продолжают титрование до бледно-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 1 минуты.

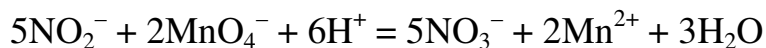
Массу кальция в растворе в пересчете на CaO рассчитывают по формуле:

$$m(\text{CaO}) = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4)}{1000} M(\frac{1}{2} \text{CaO}) \frac{V_k}{V_n},$$

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

Работа 8.3.4. Определение 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, посуда:

Перманганат калия KMnO_4 - 0,1М ($1/5 \text{KMnO}_4$) раствор (стандартизация раствора см.п. 8.1).

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 20 %.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Колба коническая вместимостью 250 мл.

Стаканчик для взвешивания.

Цилиндр мерный вместимостью 20 мл.

Выполнение работы

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

В колбу для титрования помещают 20 мл (V_n) стандартного раствора перманганата калия, прибавляют 15-20 мл серной кислоты с массовой долей 20%, смесь слегка подогревают и титруют раствором нитрита до обесцвечивания. По бюретке фиксируют расход раствора нитрита на титрование (V_m).

Массовую долю (%) нитрита рассчитывают по формуле:

$$w(\%)NO_2 = \frac{c(\frac{1}{5}KMnO_4)V_k V_n}{1000V_m} M(\frac{1}{2}NO_2^-) \frac{100}{m},$$

где m -масса навески анализируемого вещества, содержащего нитрит-ион.

Работа 8.3.5. Определение марганца (II)

Сущность работы. Определение основано на окислении марганца (II) перманганатом калия в нейтральной среде:



Для нейтрализации образующейся в процессе титрования кислоты в раствор вводят небольшое количество ZnO.

Реактивы, посуда:

Перманганат калия $KMnO_4$ - 0,1M ($1/5 KMnO_4$) раствор (стандартизация раствора см.п. 8.1).

Оксид цинка ZnO.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Колба коническая вместимостью 600-700 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 20 мл раствора в коническую колбу вместимостью 600-700 мл, добавляют 400 мл горячей дистиллированной воды, нагревают до кипения. Горячий раствор нейтрализуют оксидом цинка, добавляя небольшой избыток его (раствор при взбалтывании получается мутно-белым; при отстаивании на

дне колбы ZnO собирается в виде белого пятна диаметром не более 1-2 см. Большой избыток ZnO вреден - он замедляет коагуляцию осадка оксида марганца). Содержимое колбы быстро титруют перманганатом калия до появления устойчивой в течение 50 секунд розовой окраски раствора. Образовавшийся осадок оксида марганца собирается на дне колбы в виде темно-бурых хлопьев. При хорошей коагуляции он практически не мешает определению точки эквивалентности.

Особое внимание следует обратить на коагуляцию осадка. В ходе титрования может образоваться коллоидный раствор (желтый, бурый, красно-бурый), который разрушается при сильном нагревании и интенсивном перемешивании. Поэтому в ходе титрования пробу при необходимости подогревают.

При титровании первой пробы определяют ориентировочный объем перманганата калия, пошедший на титрование. При титровании последующих проб перманганат калия быстро добавляют к почти кипящему раствору, но на 0,5 мл меньше объема, полученного при титровании первой пробы. Дотитрование перманганатом калия проводят по каплям.

Массу марганца (II) в анализируемом растворе (г) вычисляют по формуле:

$$m(Mn) = \frac{c(\frac{1}{3} KMnO_4) V(KMnO_4)}{1000} M(\frac{1}{2} MnO_2) \frac{V_k}{V_n}.$$

Необходимо обратить внимание на то, что стандартизация раствора перманганата калия проводилась в кислой среде ($f_{экв}(KMnO_4) = 1/5$), а определение содержания марганца - в нейтральной ($f_{экв}(KMnO_4) = 1/3$). В связи с этим

$$c(1/3 KMnO_4) = 3/5 c(1/5 KMnO_4).$$

Работа 8.3.6. Определение окисляемости воды

Сущность работы. Под окисляемостью воды понимают способность веществ, содержащихся в воде, реагировать с окислителями. Количество кислорода, требуемое на окисление органических веществ и восстановителей (Fe^{2+} , NO_2^- , H_2S и др.), дает величину ХПК - химического потребления кислорода.

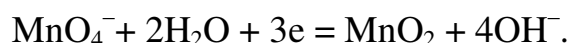
ХПК выражают количеством миллиграммов кислорода, которое необходимо для окисления веществ, содержащихся в 1 л исследуемой воды (мг О/л).

Методика определения ХПК зависит от концентрации хлорид - ионов в воде. Если содержание Cl^- -ионов менее 100 мг/л, ХПК определяют в кислой среде (метод Кубеля). При значительном содержании хлорид ионов используют метод Шульца (окисление в щелочной среде).

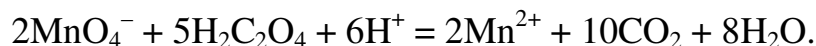
Восстановление KMnO_4 в кислой среде протекает по уравнению:



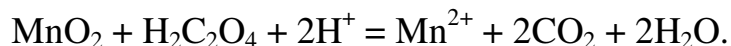
а в щелочной среде по уравнению:



Избыток введенного стандартного раствора перманганата калия в обоих случаях титруют раствором щавелевой кислоты:



Выпавший осадок оксида марганца также при этом восстанавливается:



Воду, предназначенную для определения ХПК, предварительно фильтруют через бумажный фильтр, промытый горячей дистиллированной водой.

1. Качественное обнаружение и приближенное определение концентрации хлорид-ионов.

К 5 мл исследуемой воды прибавляют три капли раствора нитрата серебра и по образовавшемуся осадку или мути ориентировочно судят о количестве хлорид-иона, содержащегося в исследуемой воде.

Характер осадка	Содержание хлорид-ионов, мг/л
Опалесценция, слабая муть	от 1 до 10
Сильная муть	от 10 до 50
Хлопья образуются, но не сразу оседают	от 50 до 100
Белый объемный осадок	более 100

Если содержание хлорид ионов по приближенному определению не превышает 100 мг/л, для количественного определения следует брать 100 мл

воды. Если содержание хлорид-ионов более 100 мг/л, то следует брать 50 мл воды и менее.

2. Определение ХПК по методу Кубеля.

Реактивы, посуда:

Перманганат кали KMnO_4 - 0,01М (1/5 KMnO_4) раствор (стандартизация раствора п.8.1).

Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 0,01м (1/2 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) раствор (стандартизация раствора п.4.2.2).

Серная кислота H_2SO_4 - 4М раствор.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25мл.

Воронка.

Стеклянные бусинки.

Выполнение работы

В коническую колбу вместимостью 250-300 мл отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляют 10 мл раствора H_2SO_4 и из бюретки - 15 мл стандартного раствора перманганата калия. Должна появиться интенсивная розовая окраска. Колбу закрывают маленькой воронкой, вводят несколько стеклянных бусинок, нагревают до кипения и кипятят в течение 10 минут, наблюдая за окраской: если окраска жидкости во время кипения сильно слабеет, то прибавляют еще несколько миллилитров раствора перманганата калия и снова кипятят. Необходимо добиться такого положения, чтобы при кипячении сохранялась розовая окраска раствора. Фиксируют суммарное количество прибавленного перманганата калия (V_1).

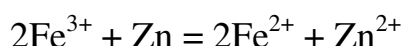
Затем раствор снимают с плитки и к горячей жидкости осторожно прибавляют пипеткой 10 мл стандартного раствора щавелевой кислоты; перемешивают до тех пор, пока раствор не обесцветится. Избыток прибавленной щавелевой кислоты в горячем растворе оттитровывают тем же раствором перманганата калия (V_2).

Расчет ХПК проводят по формуле:

$$ХПК = \left[c\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right)(V_1 - V_2) - C\left(\frac{1}{2} H_2C_2O_4\right)V(H_2C_2O_4) \right] \cdot 1000 \frac{M\left(\frac{1}{2} O\right)}{V_{воды}}.$$

Работа 8.3.7. Определение цинка в цинковом порошке

Сущность работы. Определение основано на взаимодействии мелкодисперсного порошка цинка с кислым раствором железоммонийных квасцов:



Ионы железа (II) титруют затем стандартным раствором перманганата калия.

Реактивы, посуда:

Перманганат калия $KMnO_4$ - 0,1М ($1/5KMnO_4$) раствор (стандартизация раствора см.п. 8.1).

Селективный растворитель металлического цинка (400 г железоммонийных квасцов растворяют в воде, прибавляют 150г ацетата натрия, после растворения разбавляют водой до 1 л и фильтруют).

Серная кислота H_2SO_4 - разбавленный раствор(1:20).

Фосфорная кислота H_3PO_4 - концентрированная.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Пипетка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250 и 500 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 100 мл.

Механический ротатор.

Выполнение работы

Методом отсыпания взвешивают точную навеску цинкового порошка ($0,50 \pm 0,05$ г) в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют мерным цилиндром 50 мл селективного растворителя, закрывают пробкой и помещают в механический ротатор. Непрерывно встряхивают содержимое колбы в течение 40 минут, после чего, обмывая стенки колбы, приливают еще 35 мл селективного растворителя и продолжают перемешивать еще 20 минут. Затем раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки водой.

Для титрования отбирают пипеткой 25 мл полученного раствора в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 250 мл серной кислоты (1:20), 5 мл фосфорной кислоты и титруют раствором перманганата калия до бледно-розовой окраски (V_1). Одновременно проводят контрольный опыт с теми же реактивами, за исключением цинкового порошка (V_2).

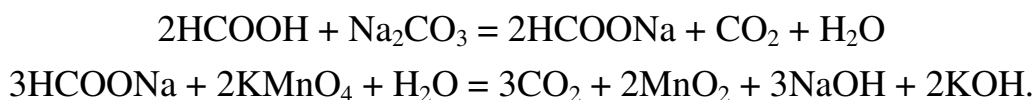
Массовую долю (%) цинка рассчитывают по формуле:

$$w(\%) = \frac{c(\frac{1}{5} KMnO_4)(V_1 - V_2)}{1000} M(\frac{1}{2} Zn) \frac{V_k}{V_n} \frac{100}{m},$$

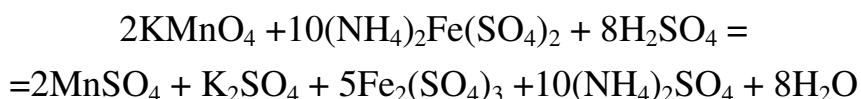
где m -масса навески цинкового порошка.

Работа 8.3.8. Определение муравьиной кислоты

Сущность работы. Проводят окисление муравьиной кислоты в нейтральной среде перманганатом калия по реакции:



Избыток перманганата калия определяют путем взаимодействия с раствором соли Мора по уравнению:



Реактивы, посуда:

Перманганат калия $KMnO_4$ - 0,1 н. раствор ($f_{экв.} = 1/5$) (стандартизация раствора - п. 8.1).

Соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - раствор с массовой долей 5% (25 г соли растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, добавить 50 мл концентрированной серной кислоты и довести до метки в мерной колбе вместимостью 500 мл).

Карбонат натрия (кальцинированная сода) Na_2CO_3 - раствор с массовой долей 5%.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Бюкс.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Выполнение работы

На аналитических весах взвешивают в бюксе навеску муравьиной кислоты массой $0,05 \pm 0,002$ г и переносят её в коническую колбу с 15-20 мл дистиллированной воды. В колбу добавляют 2-3 мл (мерным цилиндром) раствора Na_2CO_3 для нейтрализации кислоты, а из бюретки точно 50 мл KMnO_4 . Раствор в колбе нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 минут; быстро охлаждают под струёй холодной воды, добавляют из бюретки 40 мл раствора соли Мора. Раствор приобретает светло-жёлтую окраску, после чего его титруют раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания. Титрование проводят не менее трёх раз.

Параллельно проводят контрольный опыт, но вместо муравьиной кислоты берут 20 мл дистиллированной воды.

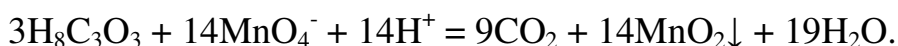
Массовую долю (%) муравьиной кислоты рассчитывают по формуле:

$$w(\%) = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)(V_1 - V_2)}{1000} M(\frac{1}{2} \text{HCOOH}) \frac{100}{m},$$

где V_1 - объём стандартного раствора перманганата калия, пошедшего на титрование анализируемой кислоты; V_2 - объём стандартного раствора перманганата калия, пошедшего на титрование раствора в контрольном опыте; $M(1/2\text{HCOOH})$ - молярная масса эквивалента муравьиной кислоты; m - масса навески муравьиной кислоты, взятой на анализ.

Работа 8.3.9. Определение глицерина

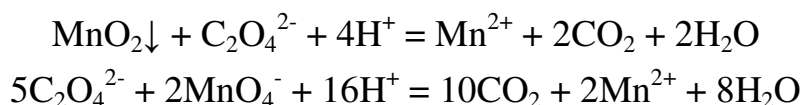
Сущность работы. Определение глицерина основано на реакции:



Поскольку реакция окисления глицерина протекает медленно и сопровождается образованием осадка MnO_2 , целесообразно использовать метод обратного титрования.

К анализируемому раствору добавляют избыток стандартного раствора перманганата калия. Раствор нагревают. После завершения реакции окисления

глицерина добавляют избыток оксалата натрия, что приводит к растворению диоксида марганца и восстановлению перманганата калия, не вступившего в реакцию с глицерином:



Избыток стандартного раствора оксалата натрия оттитровывают тем же раствором перманганата калия.

Реактивы, посуда:

Перманганат калия KMnO_4 - 0,1 н. раствор ($f_{\text{экв.}} = 1/5$) (стандартизация раствора - п. 8.1).

Оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 0,1 н. раствор ($f_{\text{экв.}} = 1/2$) (раствор готовится по точной навеске).

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 20%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 50 мл.

Выполнение работы

Раствор глицерина в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования помещают пипеткой 20 мл полученного раствора глицерина, 20 мл стандартного раствора перманганата калия (из бюретки) и 30 мл (цилиндром) раствора серной кислоты с массовой долей 20%. Смесь подогревают 10-15 минут и выпавший осадок растворяют, добавив пипеткой 20 мл стандартного раствора оксалата натрия. При этом раствор обесцвечивается, так как восстанавливается и перманганат калия. Избыток оксалата натрия оттитровывают стандартным раствором перманганата калия.

Массу глицерина рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4) - c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} M(\frac{1}{14} \text{H}_8\text{C}_3\text{O}_3) \frac{V_k}{V_n},$$

где $V(KMnO_4) = (V_1 + V_2)$ - суммарный объём раствора перманганата калия, складывающийся из V_1 - объёма, добавленного на первом этапе к раствору глицерина, и V_2 - объёма, затраченного на титрование оксалата натрия.

Дихроматометрия

9.1. Приготовление и стандартизация раствора дихромата калия

Раствор дихромата калия готовят по точной навеске химически чистого препарата. Рассчитывают количество дихромата калия, необходимое для приготовления 100 мл 0,1н. $K_2Cr_2O_7$ ($f_{экв.} = 1/6$). Навеску взвешивают на аналитических весах и количественно переносят из стаканчика через воронку в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве воды, доводят до метки и тщательно перемешивают.

Молярную концентрацию $1/6K_2Cr_2O_7$ рассчитывают по формуле:

$$c\left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7\right) = \frac{m(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7\right) V_k},$$

где $m(K_2Cr_2O_7)$ - масса дихромата калия; $M(1/6K_2Cr_2O_7)$ - молярная масса эквивалента дихромата калия.

9.2. Практические работы

Работа 9.2.1. Определение окисляемости воды

Сущность работы. Определение основано на окислении органических веществ, содержащихся в воде, серно-хромовой смесью:



Для достижения полноты окисления вводится катализатор Ag_2SO_4 или Hg_2SO_4 . Кроме каталитического действия, эти соединения связывают хлорид-ионы, имеющиеся в воде, в малорастворимые соединения: хлориды серебра и ртути (I), что предотвращает побочную реакцию окисления хлорид-иона.

Избыток серно-хромовой смеси оттитровывают раствором соли Мора с дифениламином в качестве индикатора. Для связывания ионов Fe^{3+} в бесцветный комплекс добавляют фосфорную кислоту.

Реактивы, посуда:

Серно-хромовая смесь (растворяют 20 г кристаллического дихромата калия в 1 л серной кислоты (1:1) и кипятят в течение 5 минут).

Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,2М раствор.

Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ - раствор с массовой долей 0,5% в концентрированной серной кислоте.

Фосфорная кислота H_3PO_4 - конц. ($d=1,8$ г/мл).

Сульфатртути (I) Hg_2SO_4 - к.

Фосфорная чашка вместимостью 200 мл.

Колба коническая вместимостью 500 мл.

Выполнение работы

В фарфоровую чашку помещают 100 мл анализируемой воды (цилиндром) и выпаривают досуха на водяной бане. К сухому остатку приливают из бюретки 10 мл раствора серно-хромовой смеси и добавляют 100 мг Hg_2SO_4 . Осторожно перемешав, переносят содержимое чашки в коническую колбу вместимостью 500 мл, смывают остаток в чашке небольшим количеством дистиллированной воды. В колбу вставляют воронку и кипятят содержимое колбы в течение 5 минут, считая с момента появления первых пузырьков. Охлаждают раствор, убирают воронку, обмыв ее водой, и разбавляют водой до $\frac{3}{4}$ объема колбы. Прибавляют 2 мл фосфорной кислоты, 7 капель дифениламина и титруют раствором соли Мора до перехода сине-фиолетовой окраски в грязно-желтую. Отдельным опытом устанавливают соотношение между серно-хромовой смесью и солью Мора. Для этого 10 мл серно-хромовой смеси помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой и титруют так же, как указано выше.

Оба опыта проводят два-три раза и берут среднее значение из полученных результатов.

Окисляемость воды рассчитывают по формуле:

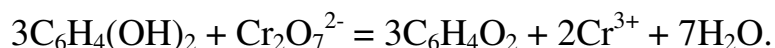
$$X = [(V_1 - V_2)c((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)] \frac{1000}{V_{\text{воды}}} M\left(\frac{1}{2} \text{O}\right),$$

где V_1 - объем раствора соли Мора, затраченный на титрование 10 мл серно-хромовой смеси, мл; V_2 - объем раствора соли Мора, израсходованный на

титрование пробы воды; $c((NH_4)_2Fe(SO_4)_2)$ - концентрация раствора соли Мора, моль/л; $V_{\text{воды}}$ - объем исследуемой воды, взятой на анализ, мл; $M(1/2O)$ - молярная масса эквивалента кислорода.

Работа 9.2.2. Определение гидрохинона

Сущность работы. Определение гидрохинона основано на реакции:



Гидрохинон титруют стандартным раствором дихромата калия в присутствии дифениламина.

Реактивы, посуда:

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ - 0,1 н. раствор ($f_{\text{экв}} = 1/6$).

Стандартный раствор дихромата калия готовится по точной навеске (стандартизация раствора п. 9.1).

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 20 %.

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ - раствор с массовой долей 0,1 %.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Пипетка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Выполнение работы

Навеску гидрохинона массой $\pm 0,1$ г взвешивают на аналитических весах и количественно переносят из весового стаканчика в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 70-80 мл воды, нагревают до 40-60 °С в течение 5-8 минут до полного растворения навески. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Пипеткой отбирают 25 мл анализируемого раствора гидрохинона в коническую колбу для титрования, прибавляют 15-20 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20% и 3 капли раствора дифениламина. Колбу нагревают в течение 8-10 минут при температуре 40-60 °С и титруют стандартным раствором дихромата калия.

В начале титрования раствор имеет жёлтую окраску, а к концу титрования - вблизи точки эквивалентности - титруемый раствор становится грязно-зеленым, вследствие наличия в растворе смеси хинона и солей хрома (III).

Массовую долю (%) гидрохинона в анализируемом растворе находят по формуле:

$$w(\%) = \frac{c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7)V(K_2Cr_2O_7)}{1000} M(\frac{1}{2} C_6H_4(OH)_2) \frac{100 V_k}{m V_n},$$

где m - масса навески анализируемого вещества; $M(1/2C_6H_4(OH)_2)$ - молярная масса эквивалента гидрохинона.

Определение спиртов

Йодометрическое определение содержания спиртов основано на реакциях окисления. Количественное определение спиртов возможно только при отсутствии в анализируемом растворе посторонних восстановителей. Только после их удаления можно определять содержание спирта. Чаще всего в качестве окислителя используют раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, реже - перманганат калия.

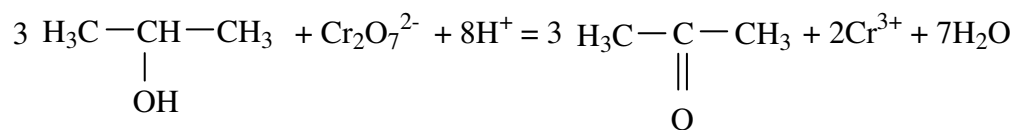
Этиловый спирт окисляется до уксусной кислоты, метиловый - до муравьиного альдегида или до муравьиной кислоты. Вторичные спирты, например изопропиловый спирт, переходят в кетоны.

Из многоатомных спиртов глицерин количественно определяется окислением дихроматом калия до полного сгорания органического вещества, т.е. до диоксида углерода. Этиленгликоль окисляют периодатом натрия до муравьиного альдегида или дихроматом калия до диоксида углерода. Все эти способы количественного определения спиртов относятся к методу обратного титрования.

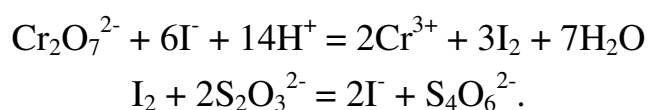
Работа 9.2.3. Определение изопропилового спирта

Сущность работы. Определение основано на реакции окисления вторичных спиртов до кетонов (в частности изопропиловый спирт окисляется

до ацетона). В качестве окислителя используют раствор дихромата калия в кислой среде:



Поскольку реакция окисления изопропилового спирта протекает медленно, используют метод обратного титрования. К анализируемому раствору добавляют избыток дихромата калия. Раствор нагревают. После завершения реакции окисления изопропилового спирта раствор охлаждают, избыток дихромата калия оттитровывают йодометрически:



Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,1 М раствор (стандартизация раствора- п. 7.2).

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -1 н. раствор ($f_{\text{экв.}} = 1/6$).

Стандартный раствор дихромата калия готовится по точной навеске (стандартизация раствора п. 9.1).

Йодид калия KI - раствор с массовой долей 10%.

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 45 %.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,5%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 15 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

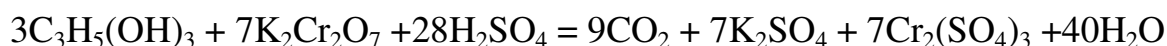
Навеску спирта массой 0,2 - 0,3 г взвешивают на аналитических весах в мерной колбе вместимостью 100 мл, куда предварительно наливают мерным цилиндром 20 мл раствора серной кислоты с массовой долей 45%. Затем медленно в течение 10 минут из бюретки приливают в колбу 20 мл 1н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв.}} = 1/6$), постепенно перемешивая смесь. Раствор выдерживают 30 минут и доводят водой до метки. Пипеткой отбирают 15 мл полученного раствора, переносят в коническую колбу, содержащую 20 мл воды, приливают 15 мл раствора иодида калия с массовой долей 10 %. Колбу закрывают пробкой

и дают стоять 10 минут. Выделившийся йод оттитровывают 0,1 М раствором тиосульфата натрия. В конце титрования, когда раствор окрасится в слабо-жёлтый цвет, добавляют 1-2 мл крахмала с массовой долей 0,5%, и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Массовую долю (%) спирта рассчитывают по формуле:

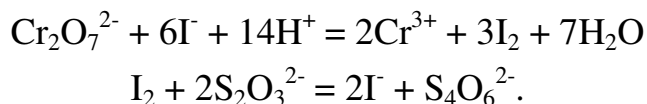
$$w(\%) = \left(\frac{c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) V(K_2Cr_2O_7)}{1000} \frac{V_n}{V_k} - \frac{c(Na_2S_2O_3) V(Na_2S_2O_3)}{1000} \right) M(\frac{1}{2} C_3H_8O) \frac{100}{m} \frac{V_k}{V_n}.$$

Работа 9.2.4. Определение глицерина

Сущность работы. Определение глицерина основано на окислении глицерина дихроматом калия в кислой среде.



К анализируемому раствору глицерина добавляют избыток стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$. Избыток $K_2Cr_2O_7$ оттитровывают йодометрическим методом.



Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ - 0,02 М раствор (стандартизация раствора - п. 7.2).

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ - 0,2 н. раствор ($f_{экв.} = 1/6$).

Стандартный раствор дихромата калия готовится по точной навеске (стандартизация раствора п. 9.1).

Йодид калия KI - раствор с массовой долей 10%.

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 20 %.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,5%.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Пипетка вместимостью 15 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

Анализируемый раствор глицерина разбавляют водой до метки в мерной колбе на 100 мл. Аликвоту 20 мл полученного раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 30 мл (пипеткой вместимостью 15 мл) 0,2 н. $K_2Cr_2O_7$ ($f_{экв.} = 1/6$) и 50 мл серной кислоты с массовой долей 20%. Смесь нагревают на водяной бане 2 часа.

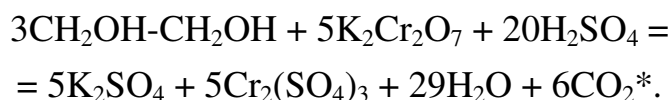
После охлаждения доводят до метки дистиллированной водой. В колбу для титрования переносят 20 мл (пипеткой) полученного раствора, добавляют мерным цилиндром 10 мл раствора иодида калия с массовой долей 10% и 15 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20%. Через 5 минут оттитровывают выделившийся йод тиосульфатом натрия.

Массу глицерина рассчитывают по формуле:

$$m = \left(\frac{c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) V(K_2Cr_2O_7)}{1000} \cdot \frac{20}{250} - \frac{c(Na_2S_2O_3) V(Na_2S_2O_3)}{1000} \right) M(\frac{1}{14} C_3H_5(OH)_3 \frac{V_k}{V_n}.$$

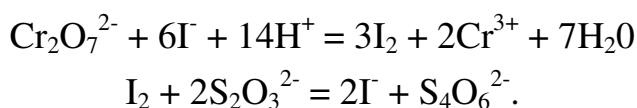
Работа 9.2.5. Определение этиленгликоля

Сущность работы. Определение основано на реакции окисления этиленгликоля дихроматом калия в кислой среде:



* - в зависимости от кислотности среды фактор эквивалентности этиленгликоля меняется.

Избыток дихромата калия определяют йодометрически:



Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ - 0,1 М раствор (стандартизация раствора - п. 7.2).

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ - 0,2 н. раствор ($f_{экв} = 1/6$).

Стандартный раствор дихромата калия готовится по точной навеске (стандартизация раствора п. 9.1).

Иодид калия KI - раствор с массовой долей 10%.

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 20 %.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,5%.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Пипетка вместимостью 25 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

Навеску этиленгликоля массой 0,2 г взвешивают на аналитических весах и переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят водой до метки. Раствор тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 25 мл полученного раствора и переносят в коническую колбу для титрования, содержащую 25 мл (пипеткой) раствора дихромата калия и 50 мл раствора серной кислоты с массовой долей 20%. Смесь на 1 час погружают в кипящую водяную баню. Затем раствор охлаждают и к полученной смеси добавляют 10 мл раствора иодида калия с массовой долей 10%. Колбу закрывают стеклом и выдерживают 5-7 минут в темноте. После чего раствор разбавляют водой до 250 мл и выделившийся йод оттитровывают 0,1 М раствором тиосульфата натрия. В конце титрования (бледно-желтая окраска раствора) добавляют 1 мл раствора крахмала с массовой долей 0,5% и титруют до исчезновения синей окраски (выдерживают 30 сек).

Массовую долю (%) этиленгликоля рассчитывают по формуле:

$$w(\%) = \left(\frac{c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) V(K_2Cr_2O_7)}{1000} - \frac{c(Na_2S_2O_3) V(Na_2S_2O_3)}{1000} \right) M(\frac{1}{10} C_2H_6O_2) \frac{V_k}{V_n} \frac{100}{m}.$$

Броматометрия

10.1. Приготовление и стандартизация раствора бромата калия

Броматометрия основана на реакции:



Избыток KBrO_3 окисляет Br^- с образованием свободного брома:

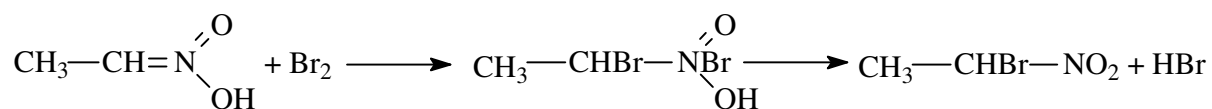


Рабочий раствор броматометрии - бромат калия - обычно готовят по точной навеске его кристаллической соли. Препарат получается достаточно чистым после перекристаллизации из воды и высушивания при 150-180 °С. Водные растворы бромата калия устойчивы. В практике используют также бромат-бромидные нейтральные растворы, содержащие бромат калия точно известной концентрации и примерно пятикратный избыток бромида калия. При подкислении такой раствор выделяет свободный бром в количестве, эквивалентном взятому количеству бромата калия.

10.2. Определение органических соединений броматометрическим методом

В броматометрических определениях используют способность свободного брома вступать в реакцию с органическими соединениями по точному стехиометрическому уравнению. Можно отметить несколько типов реакций с органическими соединениями:

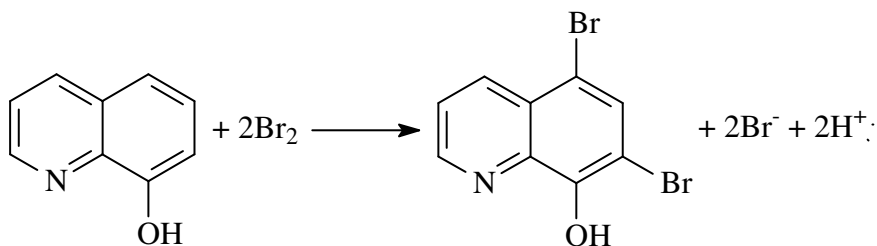
1. Реакции присоединения:



Таким способом определяются, в основном, ненасыщенные углеводороды.

2. Реакции, протекающие за счет замещения атомов водорода.

Наиболее широко эти реакции применяются для определения фенолов и ароматических аминов.



10.3. Практические работы

Работа 10.3.1. Определение фенола

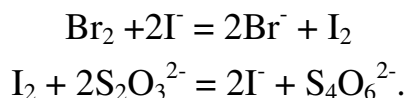
Сущность работы. Определение основано на том, что в анализируемый раствор вводится избыток бромат-бромидной смеси, которая в кислой среде выделяет свободный бром:



Образующийся бром реагирует с фенолом:



При добавлении к этому раствору иодида калия не прореагировавший с фенолом бром окисляет иодид калия до йода, который титруют стандартным раствором тиосульфата натрия:



Эти реакции применяются для определения полиоксисоединений (гидрохинон, глицерин), альдегидов (формальдегид), амидов (карбамид), аминокислот (глицин).

Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,02 М раствор (стандартизация раствора - п. 7.2).

Бромат-бромидная смесь (0,334 г KBrO_3 и 1,2 г KBr растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки в мерной колбе вместимостью 500 мл).

Серная кислота H_2SO_4 -1 М раствор.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,5%.

Йодид калия KI , к.

Колба мерная вместимостью 500 мл.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Пипетка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 20 мл.

Выполнение работы

Навеску фенола массой $\sim 0,1$ г переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл. Для анализа отбирают аликвоту раствора 20 мл (пипеткой) в коническую колбу для титрования. Прибавляют 25 мл (пипеткой) бромат-бромидной смеси, 10 мл 1 М серной кислоты, закрывают пробкой и оставляют на 30 минут. Затем прибавляют 1 г иодида калия, взвешенного на технических весах, и снова закрывают пробкой. Через 5 минут титруют выделившийся йод стандартным раствором тиосульфата натрия до светло-жёлтой окраски, добавляют 2-3 мл раствора крахмала. Титрование продолжают до обесцвечивания синей окраски раствора. Проводят три титрования и рассчитывают средний объём из сходящихся результатов ($\pm 0,03$ мл) (V_1).

Определение общего количества брома, выделившегося из бромат-бромидной смеси, выполняют следующим образом.

В коническую колбу наливают 20 мл дистиллированной воды, прибавляют 25 мл бромат-бромидной смеси, 10 мл 1М серной кислоты, закрывают пробкой, выдерживают 30 минут, прибавляют 1 г иодида калия и через 5 минут оттитровывают выделившийся йод тиосульфатом натрия. Титрование повторяют три раза, рассчитывают средний результат (V_2).

Рассчитывают массовую долю фенола по формуле:

$$w(\%) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)(V_2 - V_1)}{1000} M\left(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\right) \frac{V_k}{V_n} \frac{100}{m},$$

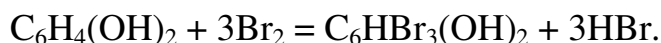
где $M(1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ - молярная масса эквивалента фенола.

Работа 10.3.2. Определение резорцина

Сущность работы. В анализируемый раствор вводится избыток бромат-бромидной смеси, которая в кислой среде выделяет свободный бром:



Образовавшийся бром реагирует с резорцином:



Избыток свободного брома определяют йодометрически. Для этого в реакционную смесь после завершения реакции бромирования добавляют иодид калия. Бром окисляет иодид калия до йода. Выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия.

Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,02 М раствор (стандартизация раствора - п. 7.2).

Бромат-бромидная смесь ($0,1400 \pm 0,0002$ г KBrO_3 и 1,2 г KBr растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки в мерной колбе вместимостью 250 мл).

Хлороводородная кислота HCl - 2М раствор.

Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ - раствор с массовой долей 5%.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,5%.

Иодид калия KI , к.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Пипетка вместимостью 50 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 20 мл.

Выполнение работы

Навеску резорцина ($0,27-0,32$)г растворяют в 20 мл воды и переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят раствор до метки водой. Аликвоту полученного раствора 20 мл переносят в коническую колбу, прибавляют 50 мл (пипеткой) бромат-бромидной смеси, подкисляют 5-8 мл 2M HCl , прибавляют 3-4 капли раствора молибдата аммония (катализатор).

Смесь оставляют стоять в течение 30 минут, после чего прибавляют к ней 0,2-0,5 г иодида калия, закрывают колбу часовым стеклом и ставят в темное место. Через 5 минут выделившийся йод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. В конце титрования, когда окраска титруемой смеси станет светло-жёлтой, прибавляют 2-3 мл раствора крахмала и титруют до обесцвечивания синей окраски раствора.

Массовую долю резорцина рассчитывают по формуле:

$$w(\%) = \frac{c(\frac{1}{6}KBrO_3)V(KBrO_3) - c(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3)}{1000} \cdot M(\frac{1}{6}C_6H_4(OH)_2) \frac{V_k}{V_n} \frac{100}{m},$$

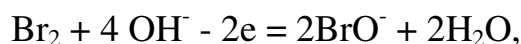
где $c(1/6KBrO_3)$ - концентрация бромата калия, рассчитанная с учётом взятой навески при приготовлении бромат-бромидной смеси; $V(KBrO_3)$ - объём прибавленной бромат-бромидной смеси; $c(Na_2S_2O_3)$ - концентрация стандартного раствора тиосульфата натрия; $V(Na_2S_2O_3)$ - объём раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование; $M(1/6C_6H_4(OH)_2)$ - молярная масса эквивалента резорцина; m - масса навески резорцина, г.

Работа 10.3.3. Определение карбамида (мочевины)

Сущность работы. В анализируемый раствор мочевины вводится избыток бром - бромидной смеси в кислой среде:



При добавлении в раствор щёлочи образуется гипобромит:



который окисляет мочевины по реакции:



Избыток свободного брома определяют йодометрически в кислой среде.

Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ - 0,1М раствор (стандартизация раствора- п. 7.2).

Бромат калия $KBrO_3$ - 0,1 н. раствор ($f_{экв.} = 1/6$) (концентрацию раствора рассчитывают по точной навеске $KBrO_3$).

Бромид калия KBr , к.

Серная кислота H_2SO_4 - 1М раствор.

Гидроксид натрия $NaOH$ - 1М раствор.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,5%.

Йодид калия KI, к.

Колба мерная вместимостью 250 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 50 мл.

Выполнение работы

Навеску мочевины массой ~ 0,05 г переносят в коническую колбу для титрования. Для растворения мочевины прибавляют 30 мл (из бюретки) 0,1 н. раствора $KBrO_3$ ($f_{экв.} = 1/6$). Затем добавляют 2 г KBr и 2,5 мл 1 М раствора серной кислоты. Выдерживают смесь 20 минут при 40 °С при перемешивании. Добавляют 2 г иодида калия и 25 мл 1М раствора серной кислоты. Через 15 минут титруют 0,1М раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Проводят три титрования и рассчитывают средний объём (V_1).

В коническую колбу помещают 30 мл 0,1н. $KBrO_3$ ($f_{экв.} = 1/6$), 2гKBr, 2,5 мл 1 М раствора серной кислоты. Через 15 минут титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия. Титрование повторяют три раза, рассчитывают средний объём (V_2).

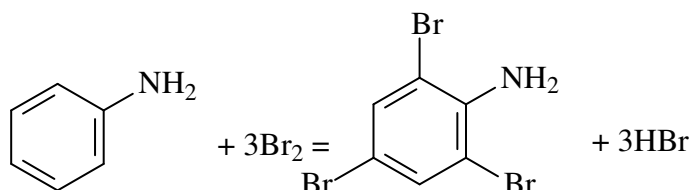
Массовую долю мочевины вычисляют по формуле:

$$w(\%) = \left(\frac{c(\frac{1}{6} KBrO_3)V(KBrO_3) - c(Na_2S_2O_3)(V_2 - V_1)}{1000} \right) M(\frac{1}{6} CO(NH_2)_2) \frac{100}{m},$$

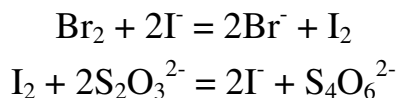
где $c(KBrO_3)$ - молярная концентрация эквивалента $KBrO_3$; $c(Na_2S_2O_3)$ - молярная концентрация раствора тиосульфата натрия; V_1 - объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование анализируемого раствора; V_2 - объём раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование раствора в контрольном опыте; $M(1/6 CO(NH_2)_2)$ - молярная масса эквивалента мочевины.

Работа 10.3.4. Определение анилина

Сущность работы. В основе определения анилина лежит реакция образования триброманилина:



Избыток брома оттитровывают йодометрически:



Реактивы, посуда:

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,1 М раствор (стандартизация раствора-п.7.2).

Бромат-бромидная смесь (0,7000 \pm 0,0002 г KBrO_3 и 3,5г KBr растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки в мерной колбе вместимостью 250 мл).

Хлороводородная кислота HCl - концентрированный раствор.

Серная кислота H_2SO_4 - раствор с массовой долей 50%.

Крахмал - раствор с массовой долей 0,5%.

Иодид калия KI , к.

Колба мерная вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 25 мл.

Колба коническая вместимостью 250-300 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

Навеску анилина ~0,2г помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в 3 мл концентрированной хлороводородной кислоты. Затем объём раствора доводят до метки дистиллированной водой. Получившийся солянокислый анилин хорошо растворяется в воде. На определение анилина отбирают 25,0 мл (пипеткой) приготовленного раствора, переносят в колбу для титрования. Приливают 40 мл (из бюретки) бромат-бромидной смеси и 10 мл раствора серной кислоты с массовой долей 50%. Колбу закрывают пробкой, смесь взбалтывают и дают стоять в течение 30 минут. Выделяется желтый осадок триброманилина. Затем прибавляют к раствору 2г KI , осторожно перемешивают и выдерживают 5 минут. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Расчет массовой доли анилина проводят по формуле:

$$w(\%) = \left(\frac{c(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3)V(\text{KBrO}_3) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)(V_2 - V_1)}{1000} \right) M(\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \frac{V_k}{V_n} \frac{100}{m},$$

где $c(1/6\text{KBrO}_3)$ - молярная концентрация эквивалента KBrO_3 (рассчитывается по точной навеске KBrO_3); $M(1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ - молярная масса эквивалента анилина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; под. ред. В.П. Васильева. – М.: Дрофа, 2004.- 416 с.
2. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии /Ю.Ю.Лурье. - М.: ИД «Альянс», 2007. - 448 с.
3. Алексеев, В.Н. Количественный анализ/ В.Н.Алексеев.- М.: Химия, 1972.
4. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн.1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа/ В.П. Васильев.- М.: Дрофа, 2003.

Оглавление

1.	Аналитическая химия как наука.....	3
2.	Химические методы анализа	5
2.1.	Гравиметрический и электрогравиметрический анализ.....	5
2.1.1.	Теоретические сведения.....	5
2.1.2.	Подготовка посуды для анализа.....	8
2.1.3.	Калибрование мерной посуды.....	9
2.2.	Практические работы	11
2.2.1.	Определение сульфат-ионов.....	11
2.2.2.	Отделение железа от магния и определение железа.....	14
2.2.3.	Отделение кальция от магния и определение кальция.....	15
2.2.4.	Разделение и определение меди и никеля методом электрогравиметрии.....	17
3.	Титриметрический анализ	21
3.1.	Теоретические сведения.....	21
3.2.	Приготовление и стандартизация растворов титрантов.....	25
4.	Кисотно-основное титрование	28
4.1.	Приготовление и стандартизация 0,1М раствора хлороводородной кислоты.....	28
4.2.	Приготовление и стандартизация 0,1М раствора щёлочи.....	30
4.2.1.	Стандартизация раствора щелочи по титрованному раствору хлороводородной кислоты.....	30
4.2.2.	Стандартизация раствора щелочи по щавелевой кислоте.....	31
4.3.	Определение функциональных групп органических соединений методами кислотно-основного титрования.....	32
4.4.	Практические работы	
4.4.1.	Определение соды и щелочи при их совместном присутствии.....	34
4.4.2.	Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования.....	36
4.4.3.	Определение аммиака в солях аммония методом замещения.....	37
4.4.4.	Идентификация органических кислот.....	38
4.4.5.	Определение содержания соли органической кислоты с помощью ионообменной хроматографии.....	39
4.4.6.	Определение эпоксидных групп в смолах.....	41
4.4.7.	Определение уротропина (стандартный метод).....	42
4.4.8.	Определение этилацетата.....	43
4.4.9.	Определение формальдегида сульфитным методом.....	44

4.4.10	Определение уксусного альдегида.....	45
4.5.	Неводное титрование	47
4.5.1.	Определение слабых оснований в среде ледяной уксусной кислоты.....	47
4.5.2.	Определение индивидуальных аминокислот.....	51
4.5.3.	Определение смеси аминокислот.....	52
4.5.4.	Определение солей слабых органических кислот.....	53
4.5.5.	Анализ лекарственных препаратов.....	54
4.5.6.	Определение свободной щелочи в присутствии солей органических кислот.....	54
5.	Осадительное титрование	56
	<i>Меркурометрия</i>	56
5.1.	Приготовление и стандартизация рабочего раствора нитрата ртути..(I).....	56
5.2.	Практические работы	
5.2.1.	Определение галогенидов.....	57
	<i>Аргентометрия</i>	58
5.3.	Приготовление и стандартизация рабочих растворов.....	58
5.4.	Практические работы	
5.4.1.	Определение хлорид-ионов в сточных водах методом Фольгарда	59
	<i>Гексацианоферратометрия</i>	61
5.5.	Приготовление и стандартизация рабочего раствора гексацианоферрата калия.....	62
5.6.	Практические работы	
5.6.1.	Определение цинка в растворе.....	62
	<i>Бариметрия</i>	63
5.7.	Приготовление и стандартизация рабочего раствора хлорида бария.....	63
5.8.	Практические работы	
5.8.1.	Определение сульфат-ионов в растворе.....	63
6.	Комплексометрическое титрование	64
	<i>Меркуриметрия</i>	64
6.1.	Приготовление и стандартизация рабочего раствора нитрата ртути(II).....	64
6.2.	Практические работы	65
6.2.1.	Определение хлорид-, бромид-, и тиоцианат-ионов в растворе.....	65
	<i>Комплексонометрия</i>	66
6.3.	Приготовление и стандартизация раствора	

этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА).....	66
6.4. Практические работы	
6.4.1. Определение никеля.....	67
6.4.2. Определение кобальта.....	68
6.4.3. Определение висмута.....	69
6.4.4. Определение свинца.....	70
6.4.5. Определение железа.....	71
6.4.6. Определение алюминия.....	72
6.4.7. Определение сульфат-иона.....	73
6.4.8. Определение кальция и магния при совместном присутствии в растворе.....	75
6.4.9. Определение железа и алюминия.....	76
6.4.10. Определение смеси железа, цинка и кальция.....	78
6.4.11. Определение меди и цинка с предварительным разделением на катионите.....	80
7. Окислительно-восстановительное титрование	82
Йодометрия	82
7.1. Приготовление и стандартизация раствора йода.....	84
7.2. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия.....	85
7.3. Определение органических соединений йодометрическим методом	86
7.4. Практические работы	
7.4.1. Определение меди.....	87
7.4.2. Определение дихромата и железа (III) при совместном присутствии.....	89
7.4.3. Определение содержания формальдегида в формалине.....	90
7.4.4. Определение ацетона.....	91
Перманганатометрия	93
8.1. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия.....	93
8.1.1. Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату кальция.....	93
8.2. Определение функциональных групп органических соединений перманганатометрическим методом.....	94
8.3. Практические работы	95
8.3.1. Определение железа (III).....	95
8.3.2. Определение диоксида марганца в пиролюзите.....	98
8.3.3. Определение кальция в растворе.....	99
8.3.4. Определение нитрит-ионов.....	101

8.3.5.	Определение марганца (II).....	102
8.3.6.	Определение окисляемости воды.....	103
8.3.7.	Определение цинка в цинковом порошке.....	106
8.3.8.	Определение муравьиной кислоты.....	107
8.3.9.	Определение глицерина.....	108
	Дихроматометрия	110
9.1.	Приготовление и стандартизация раствора дихромата калия	110
9.2.	Практические работы	110
9.2.1.	Определение окисляемости воды.....	110
9.2.2.	Определение гидрохинона.....	112
9.2.3.	Определение изопропилового спирта.....	113
9.2.4.	Определение глицерина.....	115
9.2.5.	Определение этиленгликоля.....	116
	Броматометрия	118
10.1.	Приготовление и стандартизация раствора бромата калия.....	118
10.2.	Определение органических соединений броматометрическим методом.....	118
10.3.	Практические работы	119
10.3.1	Определение фенола.....	119
10.3.2.	Определение резорцина.....	121
10.3.3.	Определение карбамида (мочевины).....	122
10.3.4.	Определение анилина.....	123
	Список литературы	125

Учебное издание

Березина Надежда Михайловна, **Чернявская** Наталья Вячеславовна,
Базанов Михаил Иванович, **Черников** Виктор Владимирович

Химические методы анализа
(количественный анализ)

Учебно-методическое пособие

Техн. редактор Г.В. Куликова
Подписано в печать 18.04.2017. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 7,67. Уч. изд. л. 8,51. Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7