

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров**

В.А. Федоров, А.А. Комиссаренков

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методическое пособие для проведения лабораторных работ

3-е издание, исправленное и дополненное

Санкт-Петербург
2006

ББК 24.4
Ф 333
УДК 543.24

ФЕДОРОВ В.А., КОМИССАРЕНКОВ А.А. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ: Методическое пособие для проведения лабораторных работ. – 3-е изд-е, испр. и дополн./ ГОУВПО СПб ГТУ РП. СПб., 2006. – 41 с.

Методическое пособие содержит краткое описание теоретической части всех разделов количественного анализа и методики их выполнения. Представлены лабораторные работы по курсу. Методическое пособие предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов по направлениям подготовки и специальностям (по ОК 009-2003): “Химическая технология и биотехнология”(240000), “Технология продовольственных продуктов и потребительских товаров”(260000). “Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды”(280000).

Рецензент: профессор КХИД СПб ГТУ РП А.В. Буров.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой аналитической химии ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 1 от 30.08.06 г.).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета ГОУВПО СПб ГТУ РП (протокол №1 от 12.09.06 г.).

ББК 24.4
© Федоров В.А., Комиссаренков А.А., 2006
© ГОУВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров,
2006

ВВЕДЕНИЕ

В настоящих методических указаниях рассматриваются практические методы объемного (титриметрического) анализа. Включены примеры расчета результатов анализа с учетом последних рекомендаций Международной системы единиц (СИ).

Следует отметить, что основным отличием измерения системы СИ являются терминологические особенности, которые определяют общий характер применения новых единиц измерения. Численные значения единиц измерения, предлагаемые системой СИ, практически не отличаются от ранее используемых в количественном анализе и аналогичных по смыслу единиц измерения.

Основные величины в количественном анализе

Количество вещества является основной величиной в количественных расчетах, определяющей число элементарных частиц этого вещества. Количество вещества может быть выражено как в физических единицах массы (г, мг), так и в химических единицах.

За химическую единицу массы принят "моль".

Моль – это количество вещества, которое содержит столько же элементарных частиц, сколько частиц содержится в 12 граммах углерода-12 и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро). При употреблении единицы "моль" нужно указывать, какие элементарные частицы имеются в виду: атомы, молекулы, ионы, эквиваленты или другие частицы или специфические группы частиц.

Символ для обозначения количества вещества - n ; количество вещества X обозначается $n(X)$. Род частиц X определяется их конкретным обозначением в скобках: $n(X)$; $n(Mg^{2+})$; $n(1/2Mg^{2+})$; $n(MgCl_2)$; $n(MgCl_2 \cdot 6H_2O)$.

Например: $n(H^+) = 10^{-6}$ моль; $n(Mg^{2+}) = 2$ ммоль; $n(KMnO_4) = 0,1$ моль.

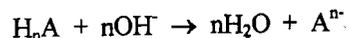
Слова "вещество", "элементарный объект", "структурная единица", "формульная единица", "элементарная сущность" и другие, определяющие конкретный объект для количественного анализа, являются синонимами. Старые, не употребляемые в настоящее время единицы измерения количества вещества, конкретизирующие различные частицы, в своем названии (г-моль, г-ион, г-атом), заменены общим термином "моль".

Вычисления фактора эквивалентности, эквивалента и молярной концентрации эквивалента

Количественные расчеты удобно проводить с использованием понятия эквивалент.

Эквивалент вещества X – это некая условная или реальная частица, которая в данной конкретной реакции (или ряде реакций) будет каким-либо образом эквивалентна одному иону водорода в данной реакции кислотно-основного взаимодействия или одному электрону в данной реакции окисления-восстановления. Под условной частицей понимаются как реально существующие частицы (молекулы, ионы, электроны и т.д.), так и доли таких частиц (например, 1/2 иона) или их группы. Доля реальной частицы определяется фактором эквивалентности – $f_{\text{экв}}(X)$, то есть фактор эквивалентности показывает, какая доля реальной частицы эквивалентна одному протону в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

В общем виде для кислотно-основной реакции

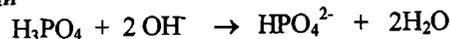


$$f_{\text{экв}}(H_nA) = 1/n;$$

для реакции



для реакции



$$f_{\text{экв}}(H_3PO_4) = 1/2.$$

При определении $f_{\text{экв}}(X)$ в окислительно-восстановительных реакциях следует учитывать число электронов, участвующих в полуреакциях.

Для окислительно-восстановительной реакции типа



полуреакция восстановления выражается следующим уравнением:



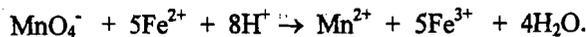
следовательно,

$$f_{\text{экв}}(\text{Окс.}_1) = 1/n.$$

Таким образом, $f_{\text{экв}}$ вещества X равен обратной величине числа электронов, участвующих в полуреакциях окисления или восстановления,



Рассмотрим конкретную окислительно-восстановительную реакцию



Запишем уравнение полуреакции восстановления



следовательно,

$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

В соответствии с полуреакцией



Молярная масса $M(X)$ – масса одного моля вещества. Молярную массу находят как отношение массы (m) вещества к его количеству в молях:

$$M(X) = \frac{m}{n}(X) \text{ [кг/моль, г/моль, мг/ммоль]}. \text{ Практическая единица массы в}$$

системе СИ – г/моль. Понятие молярной массы относится ко всем реальным и условным частицам, участвующим в химическом взаимодействии. Так, например, молярная масса эквивалента обозначается $M(1/z X)$, и это означает массу одного моля эквивалента.

Молярная масса эквивалента вещества X – масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X – $f_{\text{экв}} \cdot M(X) = M(1/z X)$ ($M(1/z X)$ – тождественна издавна известному грамм-эквиваленту вещества X, но в связи с изменением понятия о моле изменилась и трактовка эквивалента).

В системе СИ определяют “концентрацию количества вещества”, заменив обычный термин “концентрация”.

Концентрация количества вещества $C(X)$ – это отношение количества вещества $n(X)$ к объему раствора V

$$C(X) = \frac{n(X)}{V}.$$

$$\text{С учетом соотношения} \quad M(X) = \frac{m}{n(X)}.$$

$$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V}, \text{ моль/дм}^3.$$

В связи с тем, что основной единицей количества вещества является “моль”, вместо термина “концентрация количества вещества” используется термин “молярная концентрация”. В системе СИ молярная концентрация обозначается моль/л. Раствор, в котором концентрация количества вещества составляет 0,1 моль/дм³, часто называют децимолярным раствором и обозначают как 0,1 м раствор. Поскольку прежний термин “молярность” полностью охватывается новым термином “концентрация количества вещества”, то он является излишним и рекомендуется от него в дальнейшем отказаться. Однако использование прилагательного “молярный” разрешается.

Термин “молярная концентрация” распространяется на концентрацию любых видов частиц.

Молярную концентрацию эквивалента $C(1/z X)$ называли ранее “нормальностью”, а растворы “нормальными”. В системе СИ слово “нормальность” не применяется. Слово “нормальный” в тексте принято сокращенно обозначать “н”. Например, 2 н. раствор H_2SO_4 , или 2 н. H_2SO_4 , или $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$.

Если нормальные и молярные концентрации совпадают, то употребляют только слово “молярные”.

В общем виде соотношение между молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалента представляется в виде

$$C(X) = 1/z \cdot C(1/z X).$$

Массовая концентрация $T(X)$ – это отношение массы вещества к объему раствора:

$$T(X) = \frac{m}{V}, \text{ г/дм}^3.$$

Массовая концентрация, выраженная в г/см^3 или мг/см^3 , называется титром или титром рабочего раствора. Для вычисления массы определяемого вещества (Y) по результатам титрования часто используют титр по определяемому веществу $T(X/Y)$, который показывает какому количеству граммов вещества Y эквивалентен 1 см^3 рабочего раствора X .

Массовая доля $\omega(X)$ компонента в веществе – это отношение массы X -го компонента $m(X)$, содержащегося в веществе, к общей массе вещества a .

Массовое отношение (доля) является относительной величиной, поэтому единицами являются доли единицы, проценты, промилле и миллионные доли.

$$\omega(X) = m(X) / a \text{ - доли единицы,}$$

$$\omega(X) = m(X) / a \cdot 100 \text{ процент, сотые доли, \%}$$

$$\omega(X) = m(X) / a \cdot 10^3 \text{ промилле, тысячные доли,}$$

$$\omega(X) = m(X) / a \cdot 10^6 \text{ миллионные доли, млн}^{-1}.$$

В количественном анализе массовая доля измеряется обычно в процентах.

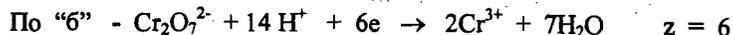
Примеры вычислений при приготовлении растворов

Пример 1. Сколько граммов бихромата калия надо взять а – для приготовления 1 дм^3 $0,2 \text{ м}$ раствора,

б – 2 дм^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

По “а” - $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,192 \text{ г/моль}$

$$m = 294,192 \cdot 0,2 \cdot 1 = 58,84 \text{ г.}$$



$$M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,192/6 = 49,03 \text{ г/моль}$$

$$m = 49,03 \cdot 0,1 \cdot 2 = 9,806 \text{ г.}$$

Пример 2. Сколько см^3 хлороводородной кислоты плотностью $1,19$ ($37,2 \%$) надо взять для приготовления 250 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента $0,2 \text{ моль/дм}^3$?

Решение: $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль} \quad z = 1.$

Находим количество граммов хлороводородной кислоты, находящейся в 250 см^3 раствора

$$\frac{36,5 \cdot 0,2 \cdot 250}{1000} = 1,825 \text{ г.}$$

В 100 г концентрированной кислоты или в $100/1,19 \text{ см}^3$ содержится $37,2 \text{ г}$ хлороводородной кислоты

$$\begin{array}{l} \frac{100}{1,19} \text{ см}^3 \text{ ----- } 37,2 \text{ г} \\ X \text{ см}^3 \text{ ----- } 1,825 \text{ г} \end{array}$$

$$X = \frac{100 \cdot 1,825}{1,19 \cdot 37,2} = 4,12 \text{ см}^3.$$

Пример 3. Вычислить молярную концентрацию эквивалента азотной кислоты плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$ ($65,3 \%$).

Решение: $f_{\text{эв}}(\text{HNO}_3) = 1 \quad M(\text{HNO}_3) = 63,02 \text{ г/моль}$

$$\begin{array}{l} \frac{100}{1,4} \text{ см}^3 \text{ ----- } 65,3 \text{ г} \\ 1000 \text{ см}^3 \text{ ----- } X \text{ г} \end{array}$$

$$X = \frac{1000 \cdot 65,3 \cdot 1,4}{100} \text{ г}$$

$$C(\text{HNO}_3) = \frac{1000 \cdot 65,3 \cdot 1,4}{100 \cdot 63,02} = 14,5 \text{ моль/дм}^3.$$

Общая формула для вычисления молярной концентрации эквивалента концентрированного раствора кислоты или щелочи

$$C(1/z X) = \frac{10 \cdot C\% \cdot \rho}{M(1/z X)} \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 4. Вычислить титр раствора бихромата калия, полученного растворением $1,125 \text{ г}$ в 250 см^3 раствора.

Решение:

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1,125}{250} = 0,004500 \text{ г/см}^3.$$

Пример 5. Вычислить титр раствора серной кислоты, $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Решение: $M(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 49,04 \text{ г/моль};$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1 \cdot 49,04}{1000} = 0,004904 \text{ г/см}^3.$$

Общая формула для вычисления титра раствора:

$$T(X) = \frac{C(1/z X) \cdot M(1/z X)}{1000} \text{ г/см}^3.$$

Пример 6. Вычислить титр раствора перманганата калия по железу, молярная концентрация эквивалента которого равна $0,1135 \text{ моль/дм}^3$.

Решение: $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \quad z = 1, \quad M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ г/моль}.$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe})}{1000} = \frac{0,1135 \cdot 55,85}{1000} = 0,006339 \text{ г/см}^3.$$

Общая формула вычисления условного титра рабочего раствора или титра по определяемому веществу

$$T(X/Y) = \frac{C(1/zX) \cdot M(1/zY)}{1000} \text{ г/см}^3.$$

Примеры вычисления результатов анализа

В основе вычислений лежит фундаментальное положение о том, что вещества вступают в реакцию в эквивалентных отношениях. Эти отношения определяются на основании уравнения реакции, включающего стехиометрические коэффициенты и позволяющего вычислить факторы эквивалентности, эквиваленты веществ и количества вещества эквивалента. Количество вещества эквивалента можно вычислить, используя различные способы выражения концентрации растворов, следующим образом:

- 1) $n(1/z X) = \frac{m(X)}{M(1/zX)}$ моль.
- 2) $n(1/z X) = \frac{C(1/zX) \cdot V(X)}{1000}$ моль.
- 3) $n(1/z X) = \frac{C(X) \cdot V(X) \cdot M(X)}{1000 \cdot M(1/zX)}$ моль, где $M(X)/M(1/z X) = z$.
- 4) $n(1/z X) = \frac{T(X) \cdot V(X)}{M(1/zX)}$ моль.
- 5) $n(1/z X) = \frac{T(X/Y) \cdot V(X)}{M(1/zY)}$ моль.
- 6) $n(1/z X) = \frac{V(X) \cdot C\% \cdot \rho}{M(1/zX)}$ моль.

Количества вещества эквивалента участников реакции равны между собой - это позволяет производить различные вычисления.

В титриметрическом анализе используют различные приемы титрования.

1. Метод прямого титрования, когда определяемое вещество непосредственно реагирует с раствором титранта. Для проведения анализа этим методом достаточно одного рабочего раствора. Типичным примером такого метода является титрование щелочи кислотой или наоборот.

Пример 7. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 20 см³ его израсходовано 19,20 см³ 0,1 м раствора гидроксида натрия.

Решение:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}).$$

Молярная масса эквивалента соляной кислоты равна ее молярной массе.

Молярная масса эквивалента гидроксида натрия равна его молярной массе.

$$C(\text{HCl}) \cdot 20 = 0,1 \cdot 19,20; \quad C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 19,20}{20} = 0,0960 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 8. Вычислить процентное содержание соды в образце технической соды. Навеску 0,2648 г растворили в 250 см³ раствора. На титрование 25 см³ этого раствора пошло 2,45 см³ 0,1970 м раствора соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого.

Решение:



$$M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль};$$

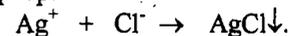
$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10}{1000}$$

Правую часть уравнения надо умножить на 10, так как 2,45 см³ раствора HCl пошло на титрование 1/10 навески соды (250/25). Отношение 250/25 называется фактором аликвотности или аликвотной долей.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,1970 \cdot 2,45 \cdot 10 \cdot 53}{1000};$$

$$\omega \% = \frac{0,1970 \cdot 2,45 \cdot 10 \cdot 53 \cdot 100}{0,2648 \cdot 1000} = 96,4 \%$$

2. Метод обратного титрования (его еще называют методом титрования по остатку). В этом методе используются два титрованных рабочих раствора: основной и вспомогательный. Широко известно, например, обратное титрование хлорид-иона в кислых растворах. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток титрованного раствора нитрата серебра (основного рабочего раствора). При этом происходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра

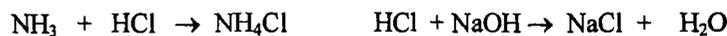
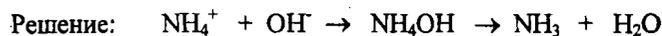


Не вступившее в реакцию избыточное количество азотнокислого серебра оттитровывают стандартным раствором тиоцианата аммония (вспомогательного рабочего раствора)



Содержание хлорида легко рассчитать, так как известно общее количество вещества (моль) серебра, введенное в раствор, и количество вещества AgNO₃, не вступившее в реакцию с хлоридом.

Пример 9. Пробу соли аммония в 1,000 г обработали избытком концентрированного раствора гидроксида натрия. Выделившийся аммиак был поглощен 50,0 см³ хлороводородной кислоты $C(\text{HCl}) = 1,072$ моль/дм³. На титрование избытка кислоты пошло 25,40 см³ раствора гидроксида натрия ($T(\text{NaOH}) = 0,004120$ г/см³). Вычислить процентное содержание аммиака в пробе.



z для всех участников реакции равен единице.

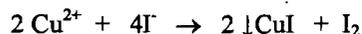
$$\frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} = \frac{T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} + \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)}$$

$$m(\text{NH}_3) = \left[\frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} - \frac{T(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} \right] \cdot M(\text{NH}_3) =$$

$$\left[\frac{1,072 \cdot 50}{1000} - \frac{0,004120 \cdot 25,4}{40} \right] \cdot 17,03 = 0,8586 \text{ г.}$$

$$\omega \% (\text{NH}_3) = \frac{0,8586 \cdot 100}{1,0} = 85,86 \%$$

3. Метод косвенного титрования (титрование заместителя или титрование по замещению). В этом методе к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия затем оттитровывают рабочим раствором. Например, при иодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют избыток KI. Происходит реакция

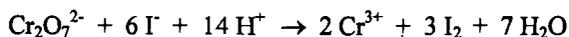
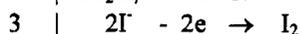
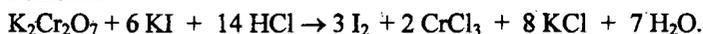


Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Известны и более сложные титриметрические методики анализа, являющиеся комбинацией этих трех основных.

Пример 10. К раствору бихромата калия добавили избыток KI, и выделившийся йод оттитровали 24,40 см³ раствора Na₂S₂O₃. С (Na₂S₂O₃) = 0,1 моль/дм³.

Сколько граммов бихромата калия содержалось в растворе?

Решение:



$$f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6; \quad M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 49,03 \text{ г/моль,}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000}$$

$$= \frac{0,1 \cdot 24,40 \cdot 49,03}{1000} = 0,1126 \text{ г.}$$

Вычисления такие же, как в методе прямого титрования, так как

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

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

Техника соизмерения колбы с пипеткой

Точность измерения объемов является одним из основных положений, определяющих правильность титриметрического анализа. Она достигается применением измерительной посуды (мерные колбы, мерные цилиндры, бюретки и пипетки).

Мерные колбы служат для приготовления титрованных растворов, а также для точного разбавления их и растворов анализируемого вещества до определенного объема.

Бюретки служат для титрования и представляют собой цилиндрические градуированные трубки с суженным концом, имеющие либо кран, либо специальное приспособление для слива раствора.

Перед проведением анализа обычно проводят калибровку мерной посуды весовым методом. В лабораторной практике вместо проверки калибровки мерной посуды точным весовым методом часто пользуются более простым соизмерением колбы с пипеткой, с помощью которых ведут дальнейшую работу.

Соизмерение колбы с пипеткой – это обеспечение необходимой кратности числа объемов пипетки в объеме колбы. Эту кратность учитывают при определении количества вещества в равнодольной части объема раствора (в аликвотной части). Производят соизмерение следующим методом: мерную колбу и пипетку тщательно моют, колбу сушат, пипетку же только вытирают снаружи.

После того, как мерная колба, пипетка, дистиллированная вода приняли температуру помещения, переносят пипеткой порции воды в мерную колбу, соблюдая правила пользования пипеткой. Если пользуются мерной колбой вместимостью 100 см³ и пипеткой на 20 см³, то после внесения пипеткой в мерную колбу пяти порций воды положение мениска должно в точности соответствовать кольцевой метке, имеющейся на шейке колбы. Если точного совпадения нет, то на шейку колбы наносят новую метку, отвечающую наблюдаемому положению мениска. Метка может быть сделана из бумаги, на шейку колбы аккуратно наклеивают бумажную полоску так, чтобы получилось кольцо, верхний край которого расположен в плоскости, касательной к нижнему, вогнутому краю мениска. Наклеенную бумажку целесообразно парафинировать или покрыть лаком. Метка может быть выполнена и в виде резинового колечка, надетого на шейку колбы. В этом случае при пользовании колбой нужно строго следить за тем, чтобы случайно не переместить кольцо. Проверку емкости мерной колбы для надежности проводят 2 – 3 раза, каждый раз высушив колбу.

Если во время работы ввиду поломки или по другой причине приходится заменить пипетку или мерную колбу, то следует вновь произвести проверку кратности объемов мерной колбы и пипетки описанным выше способом.

Техника работы на полумикробюретке

Бюретки служат для точного измерения объема рабочего раствора, расходуемого при титровании. Полумикробюретка объемом 5 см³ представляет собой толстостенную стеклянную трубку длиной 30 – 35 см, внутренним диаметром 2–4 мм, со шкалой, имеющей цену деления 0,01 см³.

Отсчеты уровня раствора по шкале бюретки производят с точностью 0,005 см³, оценивая на глаз положение уровня мениска между делениями шкалы. Расход рабочего раствора на титрование должен составлять 3,5 – 4,5 см³. При этом абсолютная и относительная ошибки измерений имеют следующую величину:

абсолютная ошибка: $0,005 \text{ см}^3$;
 относительная ошибка: $\frac{0,005}{4,0} \cdot 100 = 0,12 \%$.

При расходе на титрование меньшего количества см^3 , рабочего раствора относительная ошибка определения возрастает; например, при расходе на титрование 2 см^3 раствора она составляет

$$\frac{0,005}{2,0} \cdot 100 = 0,25 \%$$

В конце титрования рабочий раствор из бюретки приливают долями капли. В качестве затворов в полумикробюретках применяются поршневые устройства или упругие резиновые груши диаметром 30–40 мм, сжатие которых регулируется специальными винтовыми зажимами. Такие бюретки с пневматическими затворами могут применяться для работы с разнообразными растворами. Их легко промывать, так как рабочий раствор в них не соприкасается с пневматическим устройством.

Дозирование раствора из бюретки с пневматическим затвором после небольшой тренировки не представляет труда. Для взятия долей капли прикасаются внутренней поверхностью горла колбы к кончику бюретки. Доли капли переходят на стенку колбы и тогда, когда не заметно выступающего из кончика бюретки мениска. Если же взять долю капли не удастся, осторожно уменьшают разрежение. Если при этом из кончика бюретки выступает целая капля, то, действуя затвором, втягивают большую часть капли обратно в бюретку, после чего, прикасаясь колбой, снимают на горлышко долю капли и смывают ее в колбу из промывалки. Следует иметь в виду, что при быстрых манипуляциях затвором жидкость может вытекать неравномерно и иногда с некоторым запаздыванием, поэтому под конец титрования очередной поворот регулирующего винта следует проводить лишь после прекращения капания раствора. При колебаниях давления в помещении, вызываемых, например, открыванием дверей, при наличии сильной тяги, может происходить самопроизвольное вытекание капель раствора из бюретки. Бюретку не следует устанавливать вблизи нагревательных приборов, так как изменение температуры воздуха также может явиться причиной самопроизвольного истечения жидкости из бюретки.

Для заполнения бюретки применяют небольшой стаканчик или колбочку на 30–50 см^3 . Перед началом работы их ополаскивают небольшими порциями раствора, затем наливают рабочий раствор для 3–4-кратного наполнения бюретки.

После заполнения бюретки раствором мениск устанавливают на нулевое деление, выпуская излишек раствора. Удобно отбирать раствор небольшими кусочками фильтровальной бумаги, прикладывая бумажку к кончику бюретки легко установить мениск на нужное деление. При установке мениска на нулевую метку и при отсчетах в процессе титрования необходимо, чтобы глаз работающего находился на уровне мениска. Если раствор бесцветен или имеет бледную окраску, отсчет уровня производят по нижнему (вогнутому) краю мениска, если

же раствор окрашен интенсивно (KMnO_4 , I_2), отсчет производят по верхнему (ровному) краю мениска.

При титровании из полумикробюретки подача рабочего раствора должна производиться со скоростью не более 1 капли за 3–5 секунд, в противном случае много раствора останется на внутренней стенке бюретки в виде медленно стекающей тонкой пленки. Натекание раствора со стенки всегда вносит некоторую ошибку в измерение объемов, называемую ошибкой натекания. В большинстве случаев при соблюдении одинаковых условий титрования эта ошибка компенсируется такой же ошибкой при установлении титра рабочего раствора. Для уменьшения ошибки натекания титрование нужно проводить достаточно медленно и всегда в одинаковых условиях. Отсчет уровня следует производить спустя 10–15 секунд по окончании титрования, чтобы по возможности исключить ошибку натекания. По окончании работы бюретку оставляют до следующего дня, заполненной наполовину дистиллированной водой.

I. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Приготовление рабочих растворов

Рабочие растворы (стандартные или титранты) кислоты или щелочи (например, хлороводородной кислоты или гидроксида натрия) готовятся обычно из концентрированных растворов кислот и щелочей.

Расчет объема раствора концентрированной кислоты или щелочи, необходимого для приготовления раствора с заданной концентрацией эквивалента.

Пример 1. Сколько см^3 хлороводородной кислоты (плотностью $1,12 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 250 см^3 раствора кислоты с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$?

Проведем вычисления двумя способами.

Способ 1.

Определим молярную концентрацию эквивалента концентрированной соляной кислоты, взятой для приготовления $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора, затем для вычисления требуемого объема хлороводородной кислоты используем закон эквивалентов.

1. Определение молярной концентрации эквивалента.

В 100 г исходного раствора кислоты содержится 23,8 г

или $\frac{100}{1,12} \text{ см}^3$ ----- 23,8 г

1000 см^3 ----- X г

$$X = 1000 \cdot 23,8 \cdot 1,12 / 100 = 266,6 \text{ г/дм}^3;$$

$$C(\text{HCl}) = \frac{1000 \cdot 23,8 \cdot 1,12}{100 \cdot 36,5} = 7,3 \text{ моль/дм}^3.$$

36,5 г/моль - молярная масса эквивалента хлороводородной кислоты.

Результат вычисления молярной концентрации эквивалента кислоты или щелочи по данному процентному содержанию и плотности можно выразить следующей формулой:

$$C(1/z X) = \frac{10 \cdot C\% \cdot \rho}{M(1/zX)} \text{ моль/дм}^3.$$

2. Определение объема концентрированного раствора хлороводородной кислоты

$$C(\text{HCl})_{\text{конц}} \cdot V(\text{HCl})_{\text{конц}} = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$V(\text{HCl})_{\text{конц}} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{C(\text{HCl})_{\text{конц}}} = \text{см}^3.$$

Способ 2.

Можно провести расчет, не вычисляя молярной концентрации эквивалента хлороводородной кислоты, а используя понятие концентрации растворов:

1. Используя понятие молярной концентрации эквивалента вычисляем количество (г) хлороводородной кислоты, необходимое для приготовления раствора заданной концентрации

$$0,1 \cdot 0,25 \cdot 36,5 = 0,9125 \text{ г.}$$

2. Используя понятие процентной концентрации исходной (используемой для приготовления раствора) кислоты

100 г исходного раствора содержит	23,8 г кислоты
X г -----	0,9125 г

$$X = \frac{100 \cdot 0,9125}{23,8} = 3,83 \text{ г.}$$

Учитывая, что плотность кислоты равна 1,12 г/см³,

$$V(\text{HCl})_{\text{конц}} = \frac{100 \cdot 0,9125}{23,8 \cdot 1,12} = 3,42 \text{ см}^3.$$

Сравним результаты расчетов 1-м и 2-м способами; они должны совпадать.

Пример 2. Сколько см³ 9 %-го процентного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 0,25 дм³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³.

Проведем вычисления двумя способами.

Способ 1.

Определим молярную концентрацию эквивалента концентрированного раствора гидроксида натрия, затем для вычисления требуемого объема щелочи используем закон эквивалентов.

1. Определение молярной концентрации эквивалента

в 100 г исходного раствора гидроксида натрия содержится	9 г NaOH
100 / 1,10 см ³ -----	9 г
1000 см ³ -----	X г

$$X = \frac{1000 \cdot 9 \cdot 1,10}{100} = 99 \text{ г/дм}^3$$

$$C(\text{NaOH}) = \frac{99}{40} = 2,475 \text{ моль/дм}^3.$$

40 г/моль – молярная масса эквивалента NaOH.

Результат вычисления молярной концентрации щелочи по данному процентному содержанию и плотности выражается формулой, представленной на предыдущей странице.

2. Определение объема концентрированного раствора щелочи.

$$C(\text{NaOH})_{\text{конц}} \cdot V(\text{NaOH})_{\text{конц}} = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$V(\text{NaOH})_{\text{конц}} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{C(\text{NaOH})_{\text{конц}}} = \frac{0,1 \cdot 250}{2,475} = 10,1 \text{ см}^3.$$

Способ 2.

Можно провести расчет, не вычисляя молярной концентрации эквивалента гидроксида натрия, а используя понятия концентрации растворов.

1. Используя понятие молярной концентрации эквивалента вычисляем количество (г) гидроксида натрия, необходимое для приготовления 0,1 моль/дм³ раствора.

$$0,1 \cdot 0,25 \cdot 40 = 1,0 \text{ г.}$$

2. Для приготовления раствора щелочи используется раствор с известной концентрацией и плотностью, отсюда:

В 100 г исходного раствора щелочи содержится	9 г щелочи
X -----	1 г

$$X = \frac{100 \cdot 1,0}{9} = 11,11 \text{ г.}$$

Учитывая плотность раствора щелочи, вычисляем

$$V(\text{NaOH})_{\text{конц}} = \frac{11,11}{1,10} = 10,1 \text{ см}^3.$$

Сравним результаты, полученные при расчетах 1-м и 2-м способами; они должны совпадать.

Техника приготовления рабочих растворов

Для приготовления рабочих растворов кислоты или щелочи в мерную колбу определенной вместимости (в нашем случае 250 см³) помещают небольшое количество дистиллированной воды (100-150 см³). Маленьким мерным цилиндром отмеряют рассчитанное количество см³ концентрированной хлороводородной кислоты и выливают ее в мерную колбу, затем объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают раствор, опрокидывая и встряхивая колбу.

Точную концентрацию полученного раствора устанавливают.

Установка молярной концентрации эквивалента раствора хлороводородной кислоты

Концентрацию рабочего раствора соляной кислоты устанавливают методом пипетирования. На аналитических весах взвешивают навеску соды, растворяют ее в мерной колбе, соизмеренной с пипеткой, и для титрования отбирают аликвотные части приготовленного раствора.

Навеску соды рассчитывают с учетом того, чтобы на титрование 1/5 части ее (аликвотной части) пошло 3,5–4,5 см³ соляной кислоты из следующего соотношения:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль.}$$

Вычисляем минимальный и максимальный размеры навески:

$C(\text{HCl})$ – приблизительная концентрация приготовленного раствора хлороводородной кислоты;

$$V(\text{HCl}) = 3,5 \text{ см}^3 \text{ - (минимальный объем);}$$

$$V(\text{HCl}) = 4,5 \text{ см}^3 \text{ - (максимальный объем);}$$

$$m(\text{min}) = 0,1 \cdot 3,5 \cdot 53 \cdot 5 = 92,7 \text{ мг;}$$

$$m(\text{max}) = 0,1 \cdot 4,5 \cdot 53 \cdot 5 = 119,2 \text{ мг.}$$

При взятии 1-й навески количество соды должно колебаться, очевидно, в пределах 100 – 120 мг. В дальнейшем величину навески можно корректировать в соответствии с затраченным на титрование первой навески объемом раствора соляной кислоты.

Сода, так же как и другое стандартное вещество, применяемое для установки молярной концентрации эквивалента раствора, взвешивается на аналитических весах с точностью до 0,0001 г или 0,1 мг.

Величину навески находят по разности двух взвешиваний пробирки с содой. Пробирку для взвешивания (“собачку”) следует брать небольшую, длиной 50 – 55 мм, диаметром 6 – 7 мм. Чтобы пробирка занимала устойчивое положение на чашке весов, к ней припаивают две стеклянные ножки.

Навеску вносят из “собачки” в мерную колбу вместимостью 100 см³, соизмеренную с пипеткой, через сухую воронку, вставленную в колбу. Затем навеску с воронки и шейки колбы тщательно смывают водой из промывалки и ополаскивают над колбой конец воронки. Приливают воды примерно до половины объема колбы и полностью растворяют навеску. Небольшими порциями вливают воду и перемешивают раствор, встряхивая колбу. Под конец доливают воду по каплям точно до метки, закрывают колбу пробкой и снова тщательно перемешивают раствор, переворачивая колбу вверх дном.

При взятии навески в тетради надо произвести следующую запись:

вес пробирки с содой

до отсыпания

12,5932 г

после отсыпания

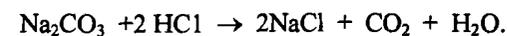
12,5016 г

вес навески

0,0916 г.

Титрование раствора соды хлороводородной кислотой

При титровании происходит следующая реакция:



Для титрования переносят пипеткой (предварительно сполоснув ее полученным раствором 2–3 раза небольшими порциями) по 20 см³ раствора соды в четыре конические колбы вместимостью 100 см³, прибавляют по 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют до перехода желтой окраски раствора в оранжевую.

Необходимо сравнить окраску раствора с образцом или свидетелем, который готовят следующим образом; в колбу для титрования наливают ~ 20 – 25 см³ дистиллированной воды, приливают 2 капли индикатора и долями капли приливают раствор кислоты до появления слабой оранжевой окраски. В качестве второго свидетеля берут такие же количества воды и индикатора, но кислоту не добавляют. Заканчивая титрование, пробу ставят между приготовленными свидетелями и сравнивают окраску. Раствор считается оттитрованным, когда оттенок полученной окраски близок к оттенку первого свидетеля.

Концентрация рабочего раствора соляной кислоты должна быть близка к 0,1 моль/дм³. Прежде чем приступить к окончательному определению, концентрацию кислоты рассчитывают по одной навеске. Для этого достаточно оттитровать 3 – 4 пробы и вычислить концентрацию с точностью до двух значащих цифр. Если необходимо, изменяют концентрацию кислоты. Окончательно концентрацию устанавливают по 3–4 навескам соды.

Вычисление молярной концентрации эквивалента раствора хлороводородной кислоты

Концентрацию хлороводородной кислоты рассчитывают по каждой из взятых навесок соды с усреднением для каждой навески четырех объемов кислоты, пошедших на титрование аликвотных долей, по формуле

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{5 \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)},$$

вытекающей из равенства количества вещества эквивалента, вступающего в реакцию между содой и кислотой

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)},$$

1/5 – аликвотная доля раствора, взятого на титрование.

Пример. Для определения концентрации соляной кислоты были взяты четыре навески соды: 112,1; 127,8; 129,9; 109,1 мг.

На титрование были израсходованы следующие количества раствора хлороводородной кислоты, в см³:

для первой навески: 4,365 4,355 4,360 4,380;
 для второй навески: 4,550 4,555 4,560 4,555;
 для третьей навески: 4,630 4,605 4,620 4,605;
 для четвертой навески: 3,800 3,950 3,950 4,085.

Решение. Находим усредненный объем раствора соляной кислоты, затраченный на титрование каждой из четырех навесок соды (следует помнить, что для усреднения можно брать только объемы, отклонения которых между собой не превышает 0,3 %).

а) объем раствора соляной кислоты, расходуемый на титрование первой навески.

Объем раствора HCl 4,380 сильно отличается от других данной серии опытов и поэтому исключим его из дальнейших расчетов. Средний объем $V_{cp.1}$, пошедший на каждое титрование, равен:

$$V_{cp.1} = \frac{4,365 + 4,355 + 4,360}{3} = 4,360 \text{ см}^3.$$

Относительное отклонение сомнительной величины будет равно

$$\frac{4,380 - 4,360}{4,360} \cdot 100 = 0,46 \% \quad (> 0,3 \%).$$

б) объем раствора хлороводородной кислоты, расходуемый на титрование второй навески.

$$V_{cp.2} = \frac{4,550 + 4,555 + 4,560 + 4,555}{4} = 4,555 \text{ см}^3;$$

в) объем раствора хлороводородной кислоты, расходуемый на титрование третьей навески.

Отмечаем, что в этой серии титрований величина 4,630 сильно завышена, поэтому ее исключаем

$$V_{cp.3} = \frac{4,605 + 4,605 + 4,620}{3} = 4,610 \text{ см}^3.$$

Проверяем относительную ошибку сомнительной величины.

$$\frac{4,63 - 4,61}{4,61} \cdot 100 = 0,43 \%, \text{ следовательно, эта величина отброшена правильно.}$$

г) объем раствора хлороводородной кислоты, расходуемый на титрование четвертой навески соды.

Отбрасываем два крайних результата в этой серии опытов, как отличающихся от величины 3,95.

$$V_{cp.4} = \frac{3,950 + 3,950}{2} = 3,950 \text{ см}^3.$$

Затем рассчитываем молярную концентрацию эквивалента для каждой навески по приведенной выше формуле:

$$C_1 (\text{HCl}) = \frac{112,1}{53 \cdot 4,360 \cdot 5} = 0,1057 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_2 (\text{HCl}) = \frac{127,8}{53 \cdot 4,555 \cdot 5} = 0,1059 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_3 (\text{HCl}) = \frac{122,9}{53 \cdot 4,61 \cdot 5} = 0,1062 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_4 (\text{HCl}) = \frac{109,1}{53 \cdot 3,95 \cdot 5} = 0,1056 \text{ моль/дм}^3.$$

$$C_{cp} (\text{HCl}) = \frac{0,1057 + 0,1059 + 0,1062 + 0,1056}{4} = 0,1058 \text{ моль/дм}^3.$$

Статистическая обработка результатов определения концентрации хлороводородной кислоты

Вычислим погрешность определения концентрации соляной кислоты, имея в виду, что число наших определений 3 – 4 соответствует выборочной совокупности варианта (вариант – отдельный результат определения) в отличие от генеральной совокупности. Выборочная совокупность подчиняется t-распределению (в отличие от генеральной совокупности, которая подчиняется нормальному закону распределения).

Пользуясь таблицей, вычислим дисперсию и стандартное отклонение отдельного результата определения концентрации по формулам дисперсию:

$$S_i^2 = \frac{\sum (C_i - C_{cp})^2}{n-1}, \quad S_i^2 = \frac{22 \cdot 10^{-8}}{4-1} = 7,3 \cdot 10^{-8};$$

Для удобства расчета составим таблицу:

№ опытов	Отдельный результат определения, C_i	Среднее арифметическое, C_{cp}	Отклонение от среднего, $(C_i - C_{cp}) \cdot 10^4$	Квадрат отклонения от среднего, $(C_i - C_{cp})^2 \cdot 10^8$
1	0,1057	0,1058	1,0	1,0
2	0,1059		1,0	1,0
3	0,1062		4,0	16,0
4	0,1056		2,0	4,0

$$\Sigma C_i = 0,4234$$

$$\Sigma (C_i - C_{cp})^2 = 22 \cdot 10^{-8}$$

стандартное отклонение:

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_{cp})^2}{n-1}}, \quad S_i = \sqrt{7,3 \cdot 10^{-8}} = 2,65 \cdot 10^{-4}.$$

Вычисление доверительного интервала.

Для определения доверительного интервала, внутри которого с данной степенью надежности находится истинное среднее значение, надо вычислить:

1. S_c – стандартное отклонение среднего результата определения (среднего арифметического)

$$S_c = \frac{S_f}{\sqrt{n}}$$

2. Найти по таблице значение $t_{\alpha k}$ - коэффициента Стьюдента, соответствующего t - распределению. Для этого выбираем надежность $\alpha = 0,95$ (т.е. из 100 определений 95 находятся в пределах ошибок $2 \cdot S_c$). Число степеней свободы $k = 4 - 1 = 3$. По таблице находим $t_{\alpha k} = 3,182$.

Доверительный интервал (ξ) равен

$$\xi = t_{\alpha k} \cdot \frac{S_c}{\sqrt{n}} = 3,182 \cdot \frac{2,65 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{4}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Коэффициент вариации

$$\omega = \frac{\xi \cdot 100}{C(HCl)} = \frac{0,0004 \cdot 100}{0,1058} = 0,2 \%$$

Значение $C(HCl)$ с учетом погрешности определения:

$$C(HCl) = (0,1058 \pm 0,0004) \text{ моль/дм}^3.$$

Коэффициенты нормированных отклонений (коэффициенты Стьюдента)

$k = n - 1$	1	2	3	4	5
$t_{\alpha k}$ при $\alpha = 0,95$	12,706	4,303	3,182	2,776	2,571
$t_{\alpha k}$ при $\alpha = 0,99$	63,657	9,925	5,841	4,604	4,032
	6	7	8	9	10
$t_{\alpha k}$ при $\alpha = 0,95$	2,447	2,365	2,306	2,262	2,228
$t_{\alpha k}$ при $\alpha = 0,99$	3,707	3,499	3,355	3,250	3,169

Определение концентрации рабочего раствора щелочи с помощью раствора хлороводородной кислоты

Концентрацию рабочего раствора щелочи устанавливаем по раствору соляной кислоты, применяя закон эквивалентов

$$C(HCl) \cdot V(HCl) = C(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

$$C(NaOH) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NaOH)}$$

Для определения концентрации раствора щелочи устанавливаем объемное соотношение между вступающими в реакцию растворами кислоты и щелочи.

Для этого в 4 - 5 колбочек для титрования наливают из бюретки, точно отмеренные объемы от 3,5 до 4,5 см³ рабочего раствора кислоты, ~ 20 см³ дистиллированной воды, добавляют по 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором щелочи до перехода окраски раствора в оранжевую (необхо-

дим свидетель). Затем находят отношение объемов кислоты и щелочи. Объемное отношение кислоты и щелочи вычисляется до третьего знака после запятой, оно должно быть близким к единице, если концентрации растворов, как кислоты, так и щелочи около 0,1 моль/дм³.

Результаты титрования можно записать в виде таблицы:

№ пробы	V(HCl), см ³	V(NaOH), см ³	V(HCl)/V(NaOH)
1	3,010	3,000	1,003
2	3,540	3,500	1,011
3	4,010	4,000	1,002
4	4,260	4,250	1,004
5	4,510	4,500	1,003

Среднее значение отношения

$$\left(\frac{V(HCl)}{V(NaOH)} \right) = \frac{1,003 + 1,002 + 0,004 + 1,003}{4} = 1,003.$$

Найденное число показывает, что 1 см³ раствора щелочи реагирует с 1,003 см³ раствора кислоты, концентрация которой определена ранее - 0,1058.

$$C(NaOH) = C(HCl) \cdot \left(\frac{V(HCl)}{V(NaOH)} \right) = 0,1058 \cdot 1,003 = 0,1061.$$

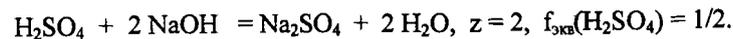
Титр раствора щелочи, показывающий, сколько граммов ее содержится в одном миллилитре раствора, рассчитывают по формуле

$$T(NaOH) = \frac{C(NaOH) \cdot M(NaOH)}{1000} = \frac{0,1062 \cdot 40,00}{1000} = 0,004244 \text{ г/см}^3$$

Титр щелочи по серной кислоте показывает, со сколькими граммами серной кислоты реагирует 1 см³ раствора щелочи. Его рассчитывают:

$$T(NaOH/H_2SO_4) = \frac{C(NaOH) \cdot M(1/2H_2SO_4)}{1000} = \frac{0,1061 \cdot 49,03}{1000} = 0,005202 \text{ г/см}^3.$$

Определение количества серной кислоты



Определение количества серной кислоты производят путем титрования ее рабочим раствором щелочи известной концентраций в присутствии метилового оранжевого.

Трилон Б содержит наряду с карбоксильными группами еще и третичные аминогруппы, поэтому он считается не только органической кислотой, дающей соли с различными катионами, но и комплексообразующим веществом.

Комплексон III образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соли. Последние получаются в тех случаях, когда катион металла замещает атомы водорода функциональных групп органического соединения и одновременно взаимодействует с другими группами посредством координационной связи.

Образование трилоном Б внутрикомплексного соединения с каким-нибудь катионом происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп (за счет координационной связи).

Реакция взаимодействия трилона Б с металлами выражается уравнениями следующего вида:



Молярная масса эквивалента катиона металла любой валентности равна половине молярной массы данного металла.

Увеличение концентрации водородных ионов способствует диссоциации внутрикомплексных соединений. Связывание ионов водорода с помощью основных буферных растворов облегчает их образование.

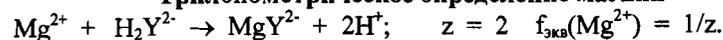
В объемном анализе комплексон III применяется для определения магния, кальция и других щелочно-земельных металлов, ионов редкоземельных элементов, ионов марганца, цинка, меди, никеля, алюминия и многих других металлов. Комплексонометрическое определение элементов проводится как методом прямого, так и методом обратного титрования, что значительно расширяет его возможности.

В качестве индикаторов применяются вещества, образующие комплексные окрашенные соединения с ионами металлов, менее прочные, чем комплекс металла с трилоном Б. При титровании комплексон сначала реагирует со свободными ионами металла, а затем с теми, которые были связаны с индикатором. Таким образом, при введении эквивалентного количества трилона Б происходит высвобождение индикатора и изменение окраски раствора.

В качестве индикаторов, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексные соединения, применяются некоторые органические вещества, например, мурексид (аммониевая соль пурпуровой кислоты), красители - хромоген черный, кислотный хром-синий и другие.

Хромоген черный образует с ионами металлов комплексные соединения вишнево-красного цвета, свободный индикатор окрашивает щелочной раствор в синий цвет.

Трилонометрическое определение магния



Раствор пробы, содержащей ионы магния, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют воду до метки и, закрыв пробкой, тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 20 см³ этого раствора (предварительно ополоснув этим раствором 2 – 3 раза) в колбу для титрования вместимостью 75 – 100 см³, добавляют 5 см³ аммиачного буферного раствора, несколько крупинок индикатора хромогена черного и медленно титруют стандартным раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски раствора в синюю (без сиреневого оттенка). Под конец титрование проводят очень медленно. Пошедшие на титрование отдельных проб анализируемого раствора объемы усредняют. Содержание магния во всей пробе определяют по формуле

$$m(\text{Mg}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot 5 \text{ мг.}$$

Комплексонометрическое определение жесткости воды

Жесткость воды определяется присутствием в воде ионов кальция и магния и является одним из наиболее важных показателей качества воды в различных подразделениях предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Измеряется жесткость в ммоль_{экв}/дм³.

Метод основан на титровании пробы воды трилоном Б (комплексон III) в присутствии различных индикаторов: хромогена черного (для определения общей жесткости или суммарного содержания ионов кальция и магния в аммиачном буферном растворе) и мурексида (для определения кальциевой жесткости в среде 2 н. раствора гидроксида натрия).

Ход определения. Вариант задачи, выданный преподавателем, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют дистиллированной водой до метки. Приготовленным раствором ополаскивают пипетку и затем отбирают в конические колбы четыре пробы. В две колбы добавляют по 5 см³ аммиачного буферного раствора, стеклянной палочкой несколько крупинок хромогена черного и титруют раствором трилона Б от вишнево-красного цвета до синего. Разница в объемах трилона (V₁) не должна превышать объема одной капли бюретки (0,04 – 0,06 см³). (Если разница больше титруют две другие пробы и затем отбирают вторично заданный вариант задачи).

В две другие колбы добавляют по 5 см³ 2 н. раствора гидроксида натрия, несколько крупинок индикатора мурексида и титруют раствором трилона Б от розового цвета до малинового (V₂). (Если разница больше титруют две другие пробы и затем отбирают вторично заданный вариант задачи).

После титрования проводят расчет общей, кальциевой и магниевой жесткости по формулам:

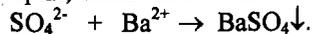
$$J_o = \frac{C(1/2\text{Тр.Б}) \cdot V_1(\text{Тр.Б})}{V_{\text{пробы}}} \cdot 1000 \text{ ммоль}_{\text{экв}}/\text{дм}^3;$$

$$J_{Ca} = \frac{C(1/2\text{Тр.Б}) \cdot V_2(\text{Тр.Б})}{V_{\text{пробы}}} \cdot 1000 \text{ ммоль}_{\text{экв}}/\text{дм}^3;$$

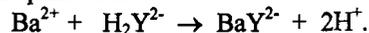
$$J_{Mg} = J_o - J_{Ca} \text{ ммоль}_{\text{экв}}/\text{дм}^3$$

Трилометрическое определение сульфат-ионов

Определение сульфат-ионов по методу обратного титрования основано на осаждении их ионами бария, взятыми в избытке:

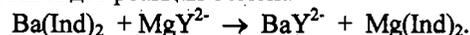


Объем и концентрация соли бария известны. Избыток ионов бария оттитровывают раствором трилона Б.



Титрование ионов бария трилоном Б затруднено, так как они дают слабо окрашенное соединение с индикатором хромогеном черным, и переход окраски раствора в точке эквивалентности получается недостаточно четким. Поэтому применяют так называемый метод титрования заместителя.

В данном случае метод основан на том, что ионы магния с трилоном Б образуют менее устойчивое комплексное соединение, чем ионы бария. Поэтому, если смешать раствор, содержащий ионы бария, с магниевым комплексом трилона Б, то произойдет реакция обмена



Ионы бария вытесняют из трилонового комплекса ионы магния, которые с индикатором дадут интенсивно окрашенное соединение.

Таким образом, последним титруется не слабо окрашенное соединение $\text{Ba}(\text{Ind})_2$, а $\text{Mg}(\text{Ind})_2$, и переход окраски раствора в точке эквивалентности становится отчетливым.

Техника выполнения определения.

Раствор, содержащий ионы SO_4^{2-} , дозируют в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют дистиллированной воды до метки и тщательно перемешивают, переворачивая колбу вверх дном. Приготовленным раствором дважды ополаскивают пипетку, после чего пипеткой отбирают по 20 см³ и переносят раствор в колбы для титрования вместимостью 100 см³. В каждую колбу с помощью пипетки вносят точно 5,0 см³ 0,15 моль/дм³ раствора BaCl_2 . Колбу ставят на плитку и кипятят в течение 10 мин. После охлаждения раствора добавляют ~ 5 см³ аммиачного буферного раствора и раствора комплексоната магния, несколько крупинок индикатора хромогена черного и, не отфильтровывая осадок, медленно титруют стандартным раствором комплексона III до перехода вишнево-красной окраски раствора в синюю (без сиреневого оттенка). Под конец титрование проводят особенно внимательно и медленно.

Для расчета берут среднее значение объема раствора комплексона III, пошедшее на титрование 1/5 части всего анализируемого раствора. Количество ионов SO_4^{2-} рассчитывают по формуле

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = [C(1/2 \text{BaCl}_2) \cdot V(\text{BaCl}_2) - C(1/2 \text{Na}_2\text{H}_2\text{T}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{T})] \cdot M(1/2 \text{SO}_4^{2-}) \text{ мг.}$$

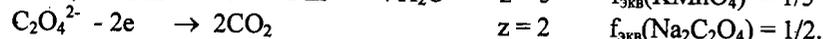
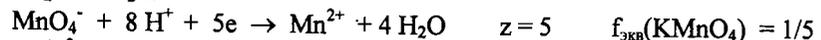
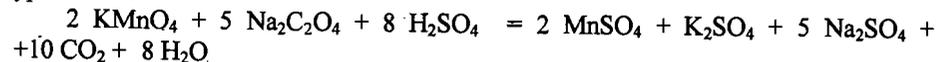
III. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

Определение молярной концентрации эквивалента раствора перманганата калия

Рабочий раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске. Твердый KMnO_4 содержит незначительное количество примесей, преимущественно двуокиси марганца, а дистиллированная вода содержит некоторое количество веществ, окисляющихся перманганат-ионом. Примеси, окисляющиеся KMnO_4 , могут попасть и из воздуха, поэтому свежеприготовленный раствор первое время изменяет свою концентрацию. Первоначально приготовленный раствор KMnO_4 оставляют на 7 – 10 дней, чтобы прошли все окислительные реакции и отстоялся образовавшийся осадок двуокиси марганца. Затем раствор отделяют от осадка фильтрованием через стеклянный фильтр или с помощью сифона и устанавливают точную концентрацию раствора перманганата калия с помощью одного из установочных веществ: оксалата натрия, двуводной щавелевой кислоты, металлического железа и др.

Взаимодействие перманганата калия с оксалатом натрия происходит по уравнению



Для приготовления раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ взвешивается точная навеска химически чистой, предварительно перекристаллизованной соли. Навеска оксалата натрия должна быть эквивалентна количеству KMnO_4 , затраченному на ее титрование при минимальном (3,5 см³) и максимальном (4,5 см³) расходе раствора

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \text{ мг,}$$

$$m_{\text{min}} = 0,1 \cdot 3,5 \cdot 67 \cdot 5 = 117,2 \text{ мг,}$$

$$m_{\text{max}} = 0,1 \cdot 4,5 \cdot 67 \cdot 5 = 150,7 \text{ мг.}$$

Таким образом, навеску оксалата натрия берут в пределах 110 – 150 мг и растворяют ее в мерной колбе вместимостью 100 см³, соизмеренной с пипеткой.

При взятии и растворении навесок оксалата натрия необходимо руководствоваться приемами, описанными в разделе о приготовлении раствора соды при установлении молярной концентрации эквивалента хлороводородной кислоты.

Приготовленным раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ополаскивают пипетку, затем раствор переносят в 4 колбы для титрования, прибавляют по 5 см³ раствора серной кислоты концентрацией 2 моль/дм³, нагревают на плитке до 60 – 70 °С и медленно титруют раствором перманганата калия. Ни в коем случае не допускать

закипания раствора, так как оксалат натрия может частично разлагаться и концентрация перманганата будет определена неправильно!

Первые капли раствора перманганата обесцвечиваются не сразу, а лишь после того, как в растворе появляется некоторое количество ионов двухвалентного марганца (см. уравнение последней реакции), затем реакция идет быстрее, и последующие капли обесцвечиваются сразу. Однако каждую следующую каплю раствора $KMnO_4$ надо прибавлять лишь после того, как обесцветится предыдущая капля. Если во время титрования раствор остыл, то его следует перед концом титрования снова нагреть. Заканчивать титрование следует, отбирая доли капли раствора перманганата. Титрование считается законченным, если раствор окрасился в бледно-розовый цвет, не исчезающий по истечении 1/2 – 1 минуты.

Раствор перманганата калия окрашен в фиолетовый цвет. При титровании перманганатом бесцветных растворов восстановителей анализируемый раствор остается бесцветным, пока не окислится все количество восстановителя, имеющееся в растворе. Двухвалентный ион марганца бесцветный. Как только появится незначительный избыток ионов перманганата, раствор окрашивается этими ионами в бледно-розовый цвет. Поэтому при титровании перманганатом не пользуются индикатором, а прекращают титрование при появлении бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение некоторого времени (30 - 60 с).

Процесс окисления перманганатом довольно сложный и сопровождается часто побочными реакциями, например, саморазложением. Когда титрованный раствор $KMnO_4$ прибавляют быстро, большими порциями, то часто образуется двуокись марганца. Указанные явления могут влиять на точность определения. Поэтому при титровании следует придерживаться тех условий, которые разработаны для выполнения проводимого анализа.

Для определения молярной концентрации эквивалента раствора $KMnO_4$ надо взять не менее 3 – 4 навесок; отклонение вычисленных значений концентраций по взятым навескам не должно превышать 0,3 %. При большем отклонении берут еще навески, пока не получат хорошо сходящихся результатов.

Пример расчета молярной концентрации эквивалента раствора перманганата калия

При установлении молярной концентрации эквивалента раствора перманганата калия были взяты три навески оксалата натрия: 1. 0,1354 г; 2. 0,1236 г; 3. 0,1427 г.

При титровании отдельных проб по 1/5 объема раствора мерной колбы были затрачены следующие количества раствора перманганата в миллилитрах:

для 1-й навески:	4,035	4,030	4,050	4,040
для 2-й навески:	3,700	3,710	3,700	3,710
для 3-й навески:	4,275	4,270	4,270	4,275.

Вычислить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия.

Решение. Находим усредненный объем раствора перманганата калия, затраченный на титрование каждой из трех навесок оксалата натрия.

а) объем раствора $KMnO_4$ расходуемого на титрование первой навески. Объем раствора $KMnO_4$ 4,050 см³ отличается от других данных первой серии опытов, и поэтому отбросим это значение.

$$V_1 = \frac{4,035 + 4,030 + 4,040}{3} = 4,035 \text{ см}^3.$$

Относительная ошибка сомнительного опыта составляет

$$\frac{4,050 - 4,035}{4,035} \cdot 100 = 0,40 \%$$

больше 0,3 % и данный опыт в расчет не принимается.

б) объем раствора $KMnO_4$, пошедший на титрование второй навески:

$$V_2 = \frac{3,700 + 3,710 + 3,700 + 3,710}{4} = 3,705 \text{ см}^3.$$

в) объем раствора, расходуемого на титрование третьей навески:

$$V_3 = \frac{4,275 + 4,270 + 4,275}{4} = 4,272 \text{ см}^3.$$

Рассчитаем значение молярной концентрации эквивалента раствора $KMnO_4$ для каждой навески по формуле

$$C(1/5 KMnO_4) = \frac{m(Na_2C_2O_4)}{M(1/2 Na_2C_2O_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot 5}$$

а) расчетное значение концентрации раствора $KMnO_4$ для первой навески:

$$C(1/5 KMnO_4) = \frac{135,6}{67 \cdot 4,035 \cdot 5} = 0,1000 \text{ моль/см}^3.$$

б) расчетное значение концентрации $KMnO_4$ для второй навески:

$$C(1/5 KMnO_4) = \frac{123,6}{67 \cdot 3,705 \cdot 5} = 0,09974 \text{ моль/см}^3.$$

в) расчетное значение концентрации раствора $KMnO_4$ для третьей навески:

$$C(1/5 KMnO_4) = \frac{142,7}{67 \cdot 4,272 \cdot 5} = 0,09971 \text{ моль/см}^3.$$

Статистическая обработка результатов определения концентрации раствора перманганата калия

(проводится так же, как при определении концентрации хлороводородной кислоты)

Вычислим погрешность определения концентрации перманганата калия, имея в виду, что число наших определений невелико (3 – 4) и соответствует выборочной совокупности вариант (в отличие от генеральной совокупности). Выборочная совокупность подчиняется t-распределению (в отличие от генеральной совокупности, которая подчиняется нормальному закону распределения).

Для удобства расчета составим таблицу:

№ опыта	Отдельный результат определения, C_i	Среднее арифметическое, C_{cp}	Отклонение от среднего, $(C_i - C_{cp}) \cdot 10^4$	Квадрат отклонения от среднего, $(C_i - C_{cp}) \cdot 10^8$
1	0,1000	0,0998	3	9
2	0,0997		1	1
3	0,0997		1	1
$\Sigma C_i = 0,2995$			$\Sigma(C_i - C_{cp})^2 = 11 \cdot 10^{-8}$	

Пользуясь таблицей, вычислим дисперсию и стандартное отклонение отдельного результата определения концентрации по формулам:

$$\text{дисперсию } S_c^2 = \frac{\sum(C_i - C_{cp})^2}{n-1}; \quad S_c^2 = \frac{11 \cdot 10^{-8}}{3-1} = 5,5 \cdot 10^{-8},$$

стандартное

$$\text{отклонение: } S_c = \sqrt{\frac{\sum(C_i - C_{cp})^2}{n-1}}; \quad S_c = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-8}} = 2,346 \cdot 10^{-4}.$$

Вычисление доверительного интервала.

Для определения доверительного интервала, внутри которого с данной степенью надежности находится истинное среднее значение, надо вычислить:

1. S_c – стандартное отклонение среднего результата определения (среднего арифметического)

$$S_c = \frac{S_c}{\sqrt{n}}$$

2. Найти по таблице значение $t_{\text{ук}}$ - коэффициента Стьюдента, соответствующего t -распределению.

Для этого выбираем надежность определения $\alpha = 0,95$ (т.е. из 100 определений 95 будут иметь стандартное отклонение в пределах $2 S_c$). Число степеней свободы $\kappa = 3 - 1 = 2$.

По таблице находим: $t_{\text{ук}} = 4,303$.

Доверительный интервал (ξ), равен

$$\xi = 4,303 \cdot \frac{2,345 \cdot 10^{-4}}{3} = 4,303 \cdot 1,354 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3.$$

Коэффициент вариации

$$\omega = \frac{\xi \cdot 100}{C(1/5 KMnO_4)} = \frac{0,0006 \cdot 100}{0,0998} = 0,6 \%$$

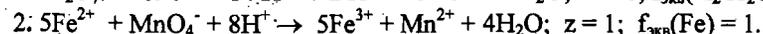
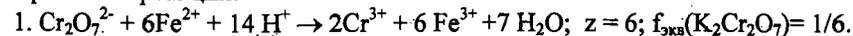
Значение $C(1/5 KMnO_4)$ с учетом погрешности определения:

$$C(1/5 KMnO_4) = (0,0998 \pm 0,0006) \text{ моль/дм}^3.$$

Определение количества бихромата калия перманганатометрическим методом

Бихромат калия определяется с помощью перманганатометрии, методом обратного титрования. Поскольку бихромат калия является сильным окислителем и непосредственно не реагирует с перманганатом, бихромат калия восстанавливают сначала ионами Fe^{2+} в кислой среде введением в раствор в избытке, а затем оттитровывают избыток соли двухвалентного железа рабочим раствором $KMnO_4$. Для анализа применяется соль Мора, которая является наиболее устойчивым соединением двухвалентного железа.

Уравнения реакций:



Подобно $K_2Cr_2O_7$, перманганатометрическим методом определяют и другие окислители, например, $KClO_3$, белильную известь, персульфаты и др.

Определение молярной концентрации эквивалента соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$.

Для установления концентрации соли Мора производят определение объемных отношений между солью Мора и раствором $KMnO_4$ (так же как при установлении концентрации щелочи по кислоте).

При установлении объемного отношения между двумя растворами удобно пользоваться двумя бюретками одинаковой емкости, но можно обойтись и одной бюреткой. Сначала из бюретки отмеривают в колбы для титрования соль Мора. Для выполнения определения в 3 – 4 конические колбы вместимостью 100 см^3 отмеривают различные количества соли Мора ($3,5 - 4,5 \text{ см}^3$). Добавляют в каждую колбу по 5 см^3 2 моль/дм³ серной кислоты. Затем, тщательно промыв бюретку дистиллированной водой, промывают и наполняют ее раствором перманганата калия и на холоду титруют этим раствором раствор соли Мора.

Концентрацию раствора рассчитывают следующим образом:

На титрование четырех порций раствора соли Мора объемом: 3,510; 3,835; 4,120 и 4,445 см^3 было израсходовано раствора $KMnO_4$ соответственно: 3,525; 3,855; 4,150 и 4,465 см^3 . По данным титрования вычисляем объемные отношения и составляем таблицу:

№ пробы	V(соли Мора), см^3	V ($KMnO_4$) см^3	$\frac{V(KMnO_4)}{V(\text{соли Мора})}$
1	3,510	3,525	1,004
2	3,835	3,855	1,005
3	4,120	4,150	1,009
4	4,445	4,465	1,005

Среднее значение 1,005.

Сомнительным значением объемного отношения является 1,009, проверим ошибку определения

$$\frac{1,009 - 1,005}{1,005} \cdot 100 = 0,39 \%$$

Указанное значение объемного отношения, отличающееся более чем на 0,3 %, отбросим.

Среднее значение отношения

$$\frac{V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{соли Мора})} = \frac{1,004 + 1,005 + 1,005}{3} = 1,005.$$

Найденное число показывает, что 1 см³ соли Мора соответствует 1,005 см³ раствора KMnO₄.

Зная концентрацию KMnO₄, можно рассчитать концентрацию раствора соли Мора:

$$C(\text{соли Мора}) = \frac{C(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{соли Мора})};$$

где $\frac{V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{соли Мора})}$ - объемное отношение.

Определение количества бихромата калия. После установления концентрации раствора соли Мора определяют количество бихромата калия.

Анализируемый раствор бихромата калия получают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют дистиллированной водой до метки и, закрыв пробкой, тщательно перемешивают, опрокидывая колбу вверх дном. Ополаскивают пипетку приготовленным раствором и переносят ею порции по 20 см³ в конические колбы вместимостью 100 см³, добавляют в каждую колбу точно отмеренный из бюретки определенный объем (4,5 см³) соли Мора, и титруют на холоду раствором KMnO₄ до появления бледно-розовой окраски раствора, которая свидетельствует об окончании реакции. Оттитровав 3 – 4 пробы, вычисляют средний объем раствора KMnO₄, расходуемый на титрование 1/5 части навески и количество K₂Cr₂O₇ рассчитывают по формуле, применяемой в методе обратного титрования:

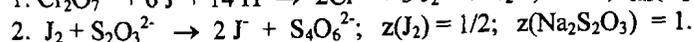
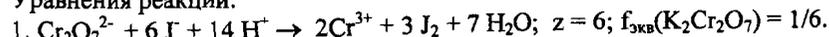
$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = [C(\text{с.М.}) \cdot V(\text{с.М.}) - C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)] \cdot M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 5 \text{ мг.}$$

ЙОДОМЕТРИЯ

Определение молярной концентрации эквивалента раствора тиосульфата натрия

Кристаллический Na₂S₂O₃ · 5 H₂O легко теряет кристаллизационную воду, имеет неопределенный состав; поэтому непосредственно по точной навеске приготовить рабочий раствор довольно трудно. Обычно приготавливают приблизительно 0,1 моль/дм³ раствор и устанавливают его концентрацию при помощи бихромата калия.

Уравнения реакций:



При взаимодействии бихромата калия с йодистым калием, взятым в избытке, выделяется эквивалентное количество йода, который затем титруют раствором тиосульфата натрия.

Навеску бихромата калия рассчитывают с учетом того, чтобы на титрование 1/5 части ее пошло 3,5 – 4,5 см³ раствора Na₂S₂O₃ по формуле

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 5 \text{ мг.}$$

$$m_{\text{min}} = 0,1 \cdot 3,5 \cdot 49,03 \cdot 5 = 85,8 \text{ мг.}$$

$$m_{\text{max}} = 0,1 \cdot 4,5 \cdot 49,03 \cdot 5 = 110 \text{ мг.}$$

Точную навеску бихромата калия (80 – 110 мг) вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, а затем добавляют воду до метки и, закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор. Отдельные порции раствора из мерной колбы переносят пипеткой на 20 см³ в 3 – 4 конические колбы вместимостью 100 см³. Затем добавляют йодистый калий из расчета 300 – 400 мг на каждую колбу (отбирая его стеклянной ложечкой). В каждую колбу приливают по 5 см³ 2 моль/дм³ раствора серной кислоты (при этом йодистый калий должен быть полностью смочен раствором) и оставляют на 10 минут в темноте. Обычно, приступая к титрованию содержимого одной колбы, добавляют кислоту в следующую и т.д. После выдержки титруют раствором тиосульфата. Раствор добавляют по каплям, хорошо перемешивая содержимое колбы. Незадолго до окончания титрования (когда раствор приобретает бледный лимонно-желтый оттенок) добавляют ~ 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей йодкрахмальной окраски от последней доли капли раствора тиосульфата. Оттитрованный раствор имеет бледный фиолетовый оттенок от присутствия ионов Cr³⁺. По результатам титрования не менее трех навесок бихромата калия вычисляют значение концентрации и титр раствора тиосульфата, исключив из расчета данные, отличающиеся более чем на 0,3 %.

Пример. Для установки титра 0,1 моль/дм³ раствора тиосульфата натрия было взято 3 навески K₂Cr₂O₇:

1) 112,5 мг; 2) 103,1 мг; 3) 106,8 мг. Средняя величина объема, затраченного на титрование 1/5 части каждой навески, составила

1) 4,620 см³; 2) 4,235 см³; 3) 4,385 см³.

Не прибегая к расчету концентрации раствора тиосульфата по каждой отдельной навеске, оценим отношение величины навесок к средней величине объема, расходуемого на титрование 1/5 навески (для каждой навески в отдельности). Эти величины должны быть примерно одинаковыми.

$$1) \frac{112,5}{4,62} = 24,35; \quad 2) \frac{103,1}{4,235} = 24,34; \quad 3) \frac{106,8}{4,385} = 24,36.$$

Для расчета концентрации и титра раствора Na₂S₂O₃ возьмем среднее значение отношения величины навески к средней величине объема, расходуемого на титрование, а именно 24,35.

Вычислим концентрацию раствора тиосульфата натрия:

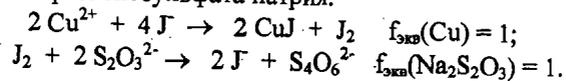
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 5};$$

среднее отношение $\frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = 24,35;$

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{24,35}{49,03 \cdot 5} = 0,0993 \text{ моль/дм}^3.$$

Определение меди в растворах ее солей йодометрическим методом

Определение ионов меди основано на окислении ею йодида калия, при этом выделяется эквивалентное количество йода, который оттитровывается рабочим раствором тиосульфата натрия.



Количественно эта реакция проходит в кислой среде (лучше в сернокислой) с большим избытком йодида калия.

Задачу помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют воды до метки и, закрыв пробкой, тщательно перемешивают. Ополоснув пипетку приготовленным раствором, переносят его порции по 20 см³ в конические колбы для титрования, добавляют 0,3 – 0,4 г йодистого калия, 5 см³ 2 моль/дм³ раствора серной кислоты и сразу титруют раствором тиосульфата натрия. Титрование ведут осторожно по каплям при тщательном перемешивании жидкости в колбе. В процессе титрования окраска раствора постепенно светлеет. Когда раствор в колбе примет лимонно-желтую окраску, добавляют в нее ~ 1 см³ раствора крахмала. Титрование заканчивают при исчезновении синей йодкрахмальной окраски. Оттитрованный раствор содержит осадок труднорастворимого йодида одновалентной меди телесного цвета.

После оттитровывания 3 – 4 порций раствора вычисляют количество меди по среднему результату титрования.

$$m(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}) \cdot 5 \text{ мг.}$$

БИХРОМАТОМЕТРИЯ

Определение железа в соли Мора

В бихроматометрии используют окислительные свойства бихромата калия:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}; \quad f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6.$$

Рабочий раствор бихромата калия готовят по точной навеске. Молярная масса эквивалента равна 49,03 г/моль.

В качестве индикатора применяются: дифениламин, натриевая или калиевая соль дифениламиндисульфоновой кислоты, фенилантралиновая кислота.

Наиболее важным применением бихроматометрии является определение железа в рудах, шлаках, сплавах и тому подобных веществах.

Приготовление рабочего раствора бихромата калия.

Для получения рабочего раствора бихромата калия достаточно взять на аналитических весах точную навеску его и растворить в определенном объеме раствора.

Навеску бихромата калия рассчитывают по формуле

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7).$$

Для приготовления 100 см³ 0,1 моль/дм³ раствора необходимо взять навеску:

$$m = 0,1 \cdot 100 \cdot 49,03 = 490,3 \text{ мг.}$$

Навеска берется, как обычно, по разности двух взвешиваний пробирки с веществом до и после отсыпания некоторой его части. Кристаллы бихромата калия с воронки тщательно смывают в колбу из промывалки дистиллированной водой. Колбу энергично встряхивают до полного растворения кристаллов (раствор должен быть прозрачным). После полного растворения объем раствора доводят до метки, закрывают пробкой и вновь тщательно перемешивают.

Пример расчета концентрации бихромата калия.

Предположим, что взятая навеска составила 503,2 мг.

Вес пробирки до отсыпания 10,7569 г

----- после отсыпания 10,2537 г

Вес навески 0,5032 г

$$C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{503,2}{100 \cdot 49,03} = 0,1026 \text{ моль/дм}^3.$$

Полученным раствором бихромата калия заполняют бюретку, предварительно ополоснув ее 2 – 3 раза этим же раствором.

Анализируемый раствор соли Мора получают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют воды до метки и тщательно перемешивают. Отбирают в конические колбы вместимостью 100 см³, порции по 20 см³ раствора (предварительно ополоснув пипетку), добавляют 5 см³ 2 моль/дм³ раствора серной кислоты и 5 капель индикатора дифениламина, 5 см³ фосфорной кислоты (для связывания ионов Fe³⁺ в прочный комплекс, что необходимо для уничтожения окраски раствора и понижения его окислительного потенциала) и титруют из бюретки раствором бихромата калия. Титрование ведут медленно, при энергичном перемешивании, до появления устойчивого сине-фиолетового окрашивания раствора. Титрование с новыми порциями раствора повторяют 3 – 4 раза. Для расчета берут среднее значение объема, пошедшее на титрование 1/5 части анализируемого раствора.

$$m(\text{Fe}^{2+}) = C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot 5 \text{ мг;}$$

$$M(\text{Fe}^{2+}) = 55,85 \text{ г/моль.}$$

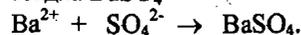
Например, если средний объем, пошедший на титрование, равен 4,355 см³ то

$$m(\text{Fe}^{2+}) = 0,1026 \cdot 4,355 \cdot 55,85 \cdot 5 = 124,8 \text{ мг.}$$

1У. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Определение Ba^{2+}

Определение Ba^{2+} основано на образовании труднорастворимого, мелкокристаллического осадка $BaSO_4$



Для осаждения Ba^{2+} применяется раствор серной кислоты.

Раствор, содержащий соль бария, получают в стакане емкостью 200 – 300 см³, в который опускают стеклянную палочку. Стакан покрывают часовым стеклом.

Для получения более крупных кристаллов осадка $BaSO_4$ осаждение необходимо вести из горячего разбавленного раствора горячим разбавленным раствором серной кислоты. Поэтому перед осаждением исследуемый раствор соли бария и раствор серной кислоты разбавляют дистиллированной водой. К нейтральному раствору соли бария, не вынимая палочки из стакана, прибавляют ~ 70 см³ дистиллированной воды и 1 – 2 см³ 10 % соляной кислоты. В другой стакан наливают 3 см³ 2 н. раствора серной кислоты и разбавляют ее до ~ 30 см³ дистиллированной водой. Оба стакана нагревают до кипения (но не кипятить!), снимают с плитки. Горячий раствор серной кислоты осторожно, по каплям, прибавляют в стакан с солью бария, энергично перемешивая раствор после каждой добавленной порции раствора кислоты. По окончании осаждения (не вынимая палочки!) накрывают стакан часовым стеклом или чистым листом бумаги (загните край бумаги, чтобы не слетела) и оставляют стоять на 10 – 12 часов (до следующего занятия). После перерыва прозрачный раствор декантируют через плотный беззольный фильтр (“синяя лента”). Прозрачная жидкость сливается на фильтр осторожно, по палочке, струя жидкости направляется на толстую часть фильтра. Осадок в стакане промывается 2 – 3 раза промывной жидкостью (2 – 4 см³ 2 н. раствора серной кислоты на 200 см³ воды) методом декантации. Для этого в стакан с осадком добавляют каждый раз по 25 – 30 см³ промывной жидкости, осадок взмучивают, а затем дают отстояться и прозрачную жидкость сливают на фильтр. При фильтровании и промывании осадка стеклянная палочка должна находиться или над воронкой с фильтром или в стакане.

После промывания осадок взмучивается с порцией промывной жидкости и очень осторожно по палочке переносится на фильтр. Стакан тщательно, полностью отмывается от оставшихся кристаллов $BaSO_4$. Остатки осадка со стенок стакана снимают кусочками фильтровальной бумаги, которые складывают в воронку с фильтром. Дальнейшее промывание производится на фильтре до отрицательной реакции на ионы хлора.

Реакция на ионы Cl^- . Соберите на часовое стекло с воронки 3 – 5 капель фильтрата, добавьте к нему 1 – 2 капли раствора HNO_3 и 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$. Осадок считается промытым, если в растворе не появится не только

мути, но и опалесценции. После промывания осадок залейте на фильтре 1 % раствором NH_4NO_3 , чтобы фильтр не был хрупким от присутствия ионов SO_4^{2-} .

Промытый фильтр с осадком на воронке закройте листом бумаги, загните ее края и поставьте сушиться в сушильный шкаф (необходимо следить, чтобы края фильтра не обуглились). Подсушенный фильтр с осадком перенесите в фарфоровый тигель (доведенный прокаливанием до постоянного веса). Фильтр сожгите на электроплитке, следя за тем, чтобы он не загорелся пламенем. Когда фильтр полностью обуглится, поместите тигель в муфельную печь и прокаливайте в течение 30 – 40 минут при 800 – 900 °С. Тигель с прокаленным осадком охладите в эксикаторе в течение 20 – 30 минут в весовой комнате и взвесьте на аналитических весах. Затем вновь поставьте тигель с осадком в муфель на 20 минут, охладите в эксикаторе в весовой комнате 20 – 30 минут (сколько охлаждали в первый раз) и вновь взвесьте. Если результаты первого и второго взвешиваний не совпадают (разница более 2-х единиц в последнем знаке), осадок прокалите вновь в течение 20 минут. При получении постоянного веса тигля с осадком рассчитайте количество бария, например:

вес тигля с осадком: 1) 12,5019 г

2) 12,5023 г

3) 12,5022 г

вес пустого фильтра: 1) 12,3291 г

2) 12,3290.

Вес осадка: 12,5022 г

12,3290 г

0,1732 г

$M(BaSO_4)$ 233,40 г

0,1732

$M(Ba^{2+})$

X

137,34 г

$$X = \frac{0,1732 \cdot 137,34}{233,40} = 0,1019 \text{ г.}$$

Количество $Ba^{2+} = 0,1019 \text{ г}$ или, с применением фактора пересчета – F:

$$X = F \cdot 0,1732 = 0,5884 \cdot 0,1732 = 0,1019 \text{ г.}$$

Определение Fe^{3+}

Определение Fe^{3+} весовым методом основано на осаждении соли железа гидроксидом аммония в виде $Fe(OH)_3$, получении весовой формы Fe_2O_3 прокаливанием и пересчете весовой формы на железо.



При прокаливании гидроксид железа превращается в оксид железа Fe_2O_3 , которую и взвешивают



Гидроокись железа - аморфный осадок, при ее осаждении применяют условия для осаждения аморфных осадков.

Раствор, содержащий соль железа, получают в стакан вместимостью 200 – 300 см³, в который опускают стеклянную палочку. Стакан покрывают часовым стеклом.

К полученному раствору соли железа, не вынимая палочки из стакана, прибавляют 15 см³ 2 моль/дм³ HCl, нагревают почти до кипения и осаждают железом 10-ти процентным раствором гидрата окиси аммония, добавляя его по каплям, до заметного, но слабого запаха аммиака, разбавляют 100 см³ горячей воды. Стакан (не вынимая палочки) погружают в кипящую водяную баню до полного осаждения гидроокиси железа (10 – 20 минут).

Прозрачную жидкость декантируют через фильтр “красная лента”, следя за тем, чтобы осадок не попадал на фильтр. Оставшийся в стакане осадок размещивают в небольшом количестве промывной жидкости (состав промывной жидкости: к 100 см³ кипящей воды прибавляют 2 – 3 см³ 2-х процентного раствора аммиака и 2 – 3 см³ нитрата аммония) и опять декантируют. Эту операцию повторяют три раза. Затем осадок переносят на фильтр и промывают его на фильтре промывной жидкостью до полного удаления ионов хлора (на часовое стекло собирают промывную жидкость, вытекающую из воронки в количестве 1 см³, прибавляют 3–5 капель 2 моль/дм³ азотной кислоты и по каплям азотно-кислого серебра, не должна появляться опалесценция). Осадок высушивают на стеклянной воронке при температуре 105 – 110 °С, переносят его во взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи до постоянного веса.

Вычисления ведут в расчете на железо с применением фактора пересчета.

Инструкция по технике безопасности при выполнении лабораторных работ

1. Во время лабораторных занятий в помещениях лабораторий должна соблюдаться полная тишина. Прием пищи и курение категорически запрещены.
2. Портфели и сумки не должны находиться на рабочих столах и на полу в проходах между ними.
3. Работу в лаборатории необходимо проводить в рабочих халатах, иметь при себе полотенце.
4. Никаких веществ в лаборатории не пробовать на вкус. Нюхать какие-либо вещества в лаборатории с осторожностью, не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары или газы движением руки.
5. Пробирку, в которой нагревается жидкость периодически потряхивать, держать отверстием в сторону, а не к соседу, так как жидкость, вследствие нагревания, нередко выбрасывается из пробирки. При нагревании растворов использовать “кипелки” из стеклянных капилляров, битого кирпича или специальных материалов.

6. Не наклоняться над сосудами, в которых что-нибудь кипит или в которые наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая), так как брызги могут попасть в глаза.

7. Не выпаривать на рабочих столах кислот, аммиачных жидкостей, жидкостей, содержащих сероводород, хлор, бром, синильную кислоту, хлороводородную кислоту, а также не прокаливать в тиглях веществ, содержащих ртуть.

8. Не выбрасывать и не выливать крепкие кислоты, ртутные соли, ртуть и остатки опасных веществ (фосфор, сероуглерод и т.п.) в раковины, а выливать в специальные емкости.

9. По использовании для работы того или иного реактива склянки с такими должны немедленно закрываться пробкой. В случае использования ряда реактивов, необходимо следить за тем, чтобы каждая посуда, содержащая тот или иной реактив, была закрыта своей пробкой. Склянка с раствором должна маркироваться четким шрифтом.

10. При приготовлении растворов кислот и щелочей из концентрированных растворов помнить правило: **КИСЛОТУ ИЛИ ЩЕЛОЧЬ ВЛИВАТЬ В ВОДУ, НО НЕ НАОБОРОТ!** “Жидкость большего удельного веса вливать в жидкость меньшего удельного веса при перемешивании”. Если при разбавлении кислот (щелочей), раствор сильно нагревается, то его необходимо охладить под струей холодной воды при перемешивании колбы, в специальном холодильнике, или оставить на воздухе, а затем приливать следующую порцию кислоты (щелочи).

11. Пробы концентрированных кислот и щелочей, а также органических веществ отбираются пипеткой с грушей или по закону сообщающихся сосудов, а также с помощью мерного цилиндра, мензурки. Во избежание ожогов полости рта и отравления категорически запрещается засасывать эти вещества через пипетку ртом.

12. При отборе проб неконцентрированных растворов кислот и других растворов пипеткой ртом необходимо пользоваться пипеткой с уширением в верхней ее части. Во избежание попадания растворов в рот отбор пробы следует проводить с осторожностью, следить за положением кончика пипетки, который должен быть погружен глубоко в объем анализируемого раствора.

13. Во избежание возможных взрывов не смешивать без надобности сухие соли друг с другом или крепкими кислотами.

14. При перемешивании приготовленных растворов в колбочке нельзя закрывать при этом горлышко колбочки пальцем. Правильно закрывать колбочку хорошо подобранной пробкой.

15. При переносе эксикаторов необходимо придерживать крышку эксикатора большими пальцами рук.

16. При прокаливании веществ в муфельной печи, чтобы избежать ожогов, пользоваться щипцами с длинной ручкой. С помощью щипцов перенести тигель из муфельной печи в эксикатор, не касаясь тигля руками.

17. Прокаливание веществ, находящихся на бумажном фильтре, необходимо проводить в две стадии: сначала обуглить бумажный фильтр в муфельной печи, находящейся в вытяжном шкафу, затем проводить прокаливание по методике.

18. При работе в вытяжных шкафах следует держать открытым лишь самое необходимое пространство шкафа и по окончании работы все лишнее и остающееся от работы немедленно должно быть убрано в шкаф, а шкаф закрыт.

19. В случае попадания кислоты на кожу, тотчас же промыть пораженное место холодной водой, затем смочить слабым раствором соды, смазать вазелином и перевязать.

20. При ожоге кожи щелочью промыть пораженное место холодной водой, затем смочить слабым раствором уксусной кислоты, смазать вазелином и перевязать.

21. При попадании брызг кислоты в глаза или на лицо, немедленно опустить лицо в чистую воду, промыть глаза миганием ими, а затем немедленно обратиться к врачу.

22. При всех работах соблюдать максимальную осторожность помня, что неаккуратность, невнимательность, недостаточное знакомство с прибором и свойствами веществ, с которыми ведется работа, может повлечь за собой несчастный случай.

23. Все твердые отходы, встречающиеся при химических работах в лаборатории, должны выбрасываться в ящики, специально для этого установленные, а не в раковины.

24. Каждый студент обязан убрать свое рабочее место и сдать дежурному по группе. Дежурный по группе сдает лабораторию дежурному лаборанту или преподавателю.

Библиографический список

- Алексеев В.Н. Количественный анализ. -М.:Химия, 1972.
 Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии.-М.: Химия, 1984.
 Васильев В.П. Аналитическая химия. -М.:Высш. шк.,1989. Т.1.
 Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. -М.:Химия, 1990. Т.1
 Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн.2.-М.: Высш. шк., 2003.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Основные величины в количественном анализе	-
Вычисления фактора эквивалентности, эквивалента и молярной концентрации эквивалента.....	-
Примеры вычислений при приготовлении растворов	6
Примеры вычисления результатов анализа	8
Техника соизмерения колбы с пипеткой	10
Техника работы на полумикробюретке	11

I. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ	13
Приготовление рабочих растворов	15
Техника приготовления рабочих растворов	16
Установка молярной концентрации эквивалента раствора хлороводородной кислоты	17
Титрование раствора соды хлороводородной кислотой	-
Вычисление молярной концентрации эквивалента раствора хлороводородной кислоты	-
Статистическая обработка результатов определения концентрации хлороводородной кислоты	19
Коэффициенты нормированных отклонений (коэффициенты Стьюдента).....	20
Определение концентрации рабочего раствора щелочи с помощью раствора хлороводородной кислоты	-
Определение количества серной кислоты	21
Определение NaHCO_3 и Na_2CO_3 при совместном присутствии методом фиксирования двух точек эквивалентности (методом двух индикаторов)	22
II. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	23
Трилонометрическое определение магния	24
Комплексонометрическое определение жесткости воды	25
Трилонометрическое определение сульфат-ионов	26
III. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ- ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ.....	27
Определение молярной концентрации эквивалента раствора перманганата калия	-
Пример расчета молярной концентрации эквивалента раствора перманганата калия	28
Статистическая обработка результатов определения концентрации раствора перманганата калия	29
Определение количества бихромата калия перманганатометрическим методом	31
ЙОДОМЕТРИЯ.....	32
Определение молярной концентрации эквивалента раствора тиосульфата натрия	-
Определение меди в растворах ее солей йодометрическим методом	34
БИХРОМАТОМЕТРИЯ	-
Определение железа в соли Мора	-
IV. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД	36
Определение Ba^{2+}	-
Определение Fe^{3+}	37
Инструкция по технике безопасности при выполнении лабораторных работ	38
Библиографический список	40

Валентин Александрович Федоров
Алексей Алексеевич Комиссаренков

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методическое пособие для проведения лабораторных работ
3-е издание, исправленное и дополненное

Редактор Н.П. Новикова
Техн. редактор Л.Я. Титова

Подп. к печати 10.10.2006.

Формат 60x84/16. Бумага тип. №1. Печать офсетная.

Уч.-изд. л. 2,75. Усл. печ.л. 2,45.

Тираж 400 экз. Изд. № 103. Цена «С». Заказ *1315*.

Ризограф ГОУ ВПО Санкт-Петербургского государственного
технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб.,
ул. Ивана Черных, 4.