

41212 112 112 50.11 272
e 247

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

В. Г. СВИРИДЕНКО, Н. И. ДРОЗДОВА,
А. В. ХАДАНОВИЧ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

по разделу «Количественный анализ»

для студентов специальностей

1 – 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)»

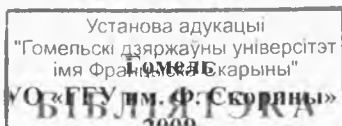
1 – 51 01 01 «Геология и разведка месторождений
полезных ископаемых»

Читальный зал № 4

В 2 частях

Часть 2

УК 8590



УДК 543 : 543.061 : 543.062(075.8)

ББК 24.4 : 24.441 : 24.442 я 73

С 247

Рецензенты:

А. В. Лысенкова, доцент кафедры общей и биоорганической химии
УО «Гомельский государственный медицинский университет»,
кандидат химических наук;

Ю. М. Жученко, профессор кафедры химии УО «Гомельский
государственный университет им. Франциска Скорины»,
доктор биологических наук

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Свириденко, В. Г.

С 247 Аналитическая химия : практическое пособие по разделу
«Количественный анализ» для студентов специальностей
1–31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)»
и 1–51 01 01 «Геология и разведка месторождений полезных
ископаемых» : в 2 ч. Ч. 2 / В. Г. Свириденко, Н. И. Дроздова,
А. В. Хаданович; М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т
им. Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2009. – 72 с.
ISBN 978–985–439–444–2

Целью практического пособия является оказание методической
помощи студентам в изучении раздела аналитической химии, посвященного
количественному анализу. Каждое занятие включает теоретическое
введение, в котором отражены особенности изучаемых методов анализа,
вопросы и задачи для самоконтроля, примеры решения типовых
задач, указания к выполнению лабораторных работ. Пособие может
быть использовано при выполнении лабораторных работ по курсу
«Аналитическая химия».

Адресовано студентам биологического и геолого-географического
факультетов. Может быть использовано учащимися химико-биологических
классов гимназий и лицеев.

УДК 543 : 543.061 : 543.062(075.8)

ББК 24.4 : 24.441 : 24.442 я 73

ISBN 978–985–439–444–2

© Свириденко В. Г., Дроздова Н. И.,
Хаданович А. В., 2009

© УО «Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины», 2009

Содержание

Введение.....	4
Занятие 1 Гравиметрический (весовой) анализ.....	5
Занятие 2 Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации).....	20
Занятие 3 Метод перманганатометрии.....	32
Занятие 4 Метод йодометрии.....	42
Занятие 5 Комплексонометрический метод анализа.....	55
Литература	64
Приложение А Справочные таблицы	65

Введение

Аналитическая химия изучает теоретические основы методов химического анализа, устанавливает закономерности определения качественного и количественного состава вещества.

Основная цель изучения дисциплины – развитие навыков аналитических приемов, изучение теоретических основ качественного и количественного анализа, развитие химического мышления. Необходимо чтобы будущий специалист мог не только самостоятельно осуществлять качественное и количественное определение компонентов природных объектов, но и переносить общие методы научной работы в работу по специальности.

Основными задачами при изучении количественного анализа являются:

- овладение основными теоретическими понятиями химических и физико-химических методов анализа;
- формирование умений и навыков при выборе методов и способов проведения количественного анализа;
- приобретение навыков в выполнении количественных определений при анализе природных веществ и технических материалов;
- развитие у студентов в процессе обучения аналитической химии нестандартного мышления для работы в смежных с химией областях науки – минералогии, геологии, физиологии, микробиологии, а также в медицинских, агрономических и технических науках.

В настоящее пособие включен материал, позволяющий в полном объеме изучить основы химического количественного анализа: основы методов гравиметрии (весового), титриметрии (объемного). Титриметрический метод анализа предполагает освоение студентами основ методов кислотно-основного, окислительно-восстановительного, комплексонометрического титрования.

Изложение материала в пособии включает основные теоретические понятия по теме, примеры важнейших количественных расчетов и решение типовых задач, вопросы для самоконтроля, подробные инструкции для выполнения лабораторного практикума, что позволяет формировать творческий подход у студентов при изучении дисциплины, что важно для успешного овладения в дальнейшем специальными дисциплинами.

Руководство предназначено для проведения лабораторных занятий по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов факультета заочного обучения специальностей 1 – 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)» и 1 – 51 01 01 «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых».

Занятие 1

Гравиметрический (весовой) анализ

- 1.1 Сущность гравиметрического анализа
- 1.2 Осаждение и кристаллизация
- 1.3 Вычисления в гравиметрическом анализе

Основные понятия по теме

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

Гравиметрический анализ состоит в определении массы и содержания какого-либо элемента, радикала или химического соединения, находящегося в испытуемой пробе в процентах. Искомую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде определенного соединения.

Определение начинается с взятия навески анализируемого вещества и перевода его в раствор. Далее определяемый компонент осаждают из раствора в виде какого-либо малорастворимого соединения (**осаждаемая форма**), которое затем отделяют от маточного раствора, удаляют все посторонние примеси, адсорбировавшиеся на осадке, и переводят посредством высушивания или прокаливания в устойчивое соединение вполне определенного состава (**весовая форма**). Определив массу выделенного соединения, можно затем легко вычислить массу определяемого компонента и его содержание в навеске в процентах.

Например, требуется определить содержание серебра в нитрате серебра. Для этого нужно взять точную (аналитическую) навеску этой соли. Допустим, отвешено 0,2549 г вещества. Соль растворяют в воде и ион серебра осаждают хлороводородной кислотой:



Полученный осадок после соответствующей обработки взвешивают на аналитических весах. Допустим, масса весовой формы при этом оказалась равной 0,2148 г. Находят массу серебра в осадке:

143,35 г AgCl содержат 107,90 г Ag

0,2148 г AgCl содержат x г Ag

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

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

0,2549 г AgNO_3 содержат 0,1617 г Ag

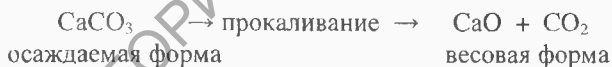
100 г AgNO_3 содержат y г Ag

$$y = \frac{0,1617 \cdot 100}{0,2549} = 63,44 \text{ г или } 63,44 \%$$

При осаждении, если не соблюдать определенные условия, форма осадков может получиться различная. При неправильном осаждении кристаллических осадков могут получиться мелкокристаллические, проходящие через фильтр и сильно загрязняющиеся осадки. Полученные осадки в ходе анализа приходится прокалывать. При прокаливании осадки химически изменяются. Именно поэтому в гравиметрическом анализе различают осаждаемую и весовую формы. В некоторых случаях осаждаемая и весовая формы по своему составу одинаковы:



В других случаях осаждаемая и весовая формы имеют различный состав:



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

Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:

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

Требования, предъявляемые к весовой форме:

- 1) точное соответствие состава химической формуле;
- 2) достаточная химическая устойчивость. Она не должна поглощать оксид углерода (IV) воздуха, водяные пары, не окисляться кислородом

воздуха, не разлагаться при более высоких температурах;

3) содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим, так как в этом случае погрешности взвешивания менее скажутся на результатах анализа.

Перечисленные требования к осадкам определяют, в свою очередь, **требования к осадителю**: он должен образовывать осадок с исследуемым компонентом с наименьшей растворимостью.

Если нам необходимо осадить кальций, то наибольшую точность количественного его определения дает осаждение в виде оксалата кальция CaC_2O_4 , растворимость которого ниже растворимости всех других солей этого элемента.

Выгодно, чтобы осадитель был веществом летучим. Выпавший осадок оказывается загрязненным посторонними примесями, в том числе и ионами осадителя, которые приходится отмывать. Однако отмывание может оказаться недостаточно полным, и при прокаливании оставшаяся часть улетучится.

Осадитель должен быть специфическим, т. е. осаждают избирательно (определенный ион, не затрагивая других). Например, ион Al^{3+} определяют, осаждая его аммиаком в виде гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующим прокаливанием и взвешиванием Al_2O_3 . Однако, в присутствии иона Fe^{3+} такое определение невозможно, так как ион Fe^{3+} также осаждается аммиаком. Если специфический реактив трудно подобрать, то в таком случае мешающие примеси тем или иным способом удаляют из раствора.

Необходимое количество осадителя зависит от содержания определяемого элемента в исследуемом веществе и от величины навески анализируемого вещества. Величина навески исследуемого вещества влияет на точность проведенного анализа. Чем больше величина навески, тем выше точность проведенного анализа. Слишком большое количество осадка трудно отмыть от примесей и это увеличивает время, необходимое для анализа.

Применение слишком малых навесок может явиться причиной значительных относительных ошибок. Например, если общая масса осадка 0,5 г, а потери его 0,0005 г, то ошибка составит 0,1 %. При массе осадка в 0,05 г при тех же потерях ошибка возрастает в 10 раз и будет равна 1 %.

Таким образом, при уменьшении навески возрастает относительная ошибка анализа. Практикой установлено, что величина осадка в случае кристаллических осадков должна составлять около 0,5 г, а в случае аморфных осадков около 0,2–0,3 г. Исходя из этого, можно рассчитать оптимальную величину навески.

Допустим, что мы определяем содержание бария в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждая его в виде кристаллического осадка сульфата бария BaSO_4 . В этом случае величина навески может быть определена из пропорции:

233,43 г BaSO_4 содержится в 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

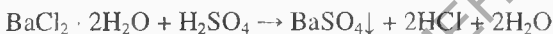
0,5 г BaSO_4 содержится в x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$x = \frac{0,5 \cdot 244,31}{233,43} \approx 0,52 \text{ г}$$

Подобные вычисления не требуют большой точности. Навеска хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может лежать в пределах 0,5–0,6 г. Количество отвешенного вещества должно быть точно известно до четвертого знака.

Допустим, что взятая нами навеска хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равнялась 0,5234 г. Исходя из взятой навески, нетрудно рассчитать необходимое количество осадителя.

Согласно уравнению:



на 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ затрачивается 98,06 г H_2SO_4

на 0,5234 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ затрачивается x г H_2SO_4

$$x = \frac{0,5234 \cdot 98,06}{244,31} \approx 0,21 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Далее перейдем от массы серной кислоты к ее объему. Предположим, что в лаборатории имеется 2 н раствор серной кислоты H_2SO_4 . Рассчитаем, в каком объеме 2 н раствора серной кислоты содержится 0,2101 г ее.

98,06 г H_2SO_4 содержится в 1000 мл раствора

0,2101 г H_2SO_4 содержится в x мл раствора

$$x = \frac{0,2101 \cdot 1000}{98,06} \approx 2 \text{ мл}$$

Таким образом, на осаждение бария из навески 0,5234 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ потребуется приблизительно 2 мл 2 н раствора серной кислоты.

Известно, что абсолютно нерастворимых в воде веществ нет. Как

бы мала ни была растворимость осадка, всегда будут иметь место потери вещества, вследствие его недоосаждения. Поэтому при анализе исследователя интересует не абсолютная, а практическая полнота осаждения. Практически полным осаждением считается такое осаждение, когда количество остающегося в растворе вещества не выходит за пределы точности взвешиваний на аналитических весах, т. е. не превышает 0,0001 г. Этому условию отвечает небольшое количество осадков.

Процесс кристаллизации характеризуется двумя стадиями: образование зародышевых центров кристаллизации и дальнейший их рост.

Для получения крупнокристаллического осадка необходимо способствовать протеканию второй стадии процесса и как можно сильнее ослабить первую стадию процесса кристаллизации. Мелкие кристаллические осадки неудобны: они проходят через поры фильтра, закупоривая их; имея большую развитую поверхность, больше адсорбируют посторонние вещества, медленно оседают на дно сосуда. Аморфные (объемистые) осадки, вроде гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, очень трудно промываются и весьма склонны увлекать с собой имеющиеся в растворе посторонние вещества. Крупнокристаллические осадки легко фильтруются и промываются.

Факторы, влияющие на форму и структуру осадка. Осаждение из концентрированных растворов приводит к образованию мелкокристаллического осадка. Для аморфных осадков увеличение концентрации приводит к переходу неустойчивой студенистой формы в более плотные осадки.

Повышение температуры ускоряет формирование кристаллической решетки, а также тормозит первую стадию процесса кристаллизации (образование зародышевых центров кристаллизации).

Большое значение имеют порядок и скорость осаждения, а также время выдерживания осадка после осаждения. Наличие различных солей в растворе также влияет на структуру осадка. Электролиты способствуют уплотнению коллоидных осадков.

Поэтому для получения форм осадков, удобных для работы с ними (укрупнение кристаллических), необходимо: осаждение вести из относительно разбавленных растворов или из горячих растворов; приливать осадитель надо постепенно при помешивании, чтобы концентрация взаимодействующих ионов не была очень большой (в этом случае ионы успевают расположиться в кристаллическую решетку); прибавлять вещества, способствующие повышению растворимости осадка (например, HCl к $BaSO_4$). В этом случае тормозится первая стадия процесса кристаллизации.

Полученные осадки должны некоторое время постоять («созревание

осадка»). При этом мелкие кристаллики растворяются, а крупные растут.

Фильтрование и промывание. Фильтрование проводят через обеззоленные фильтры. При сгорании и прокаливании такого фильтра он оставляет весьма мало золы, масса которой выходит за пределы чувствительности весов. Если же масса золы превышает 0,0002 г, то ее приходится вычитать из массы осадка.

Беззольные фильтры бывают различной плотности и применяются в зависимости от размеров частиц осадка. Для фильтрования аморфных осадков применяются наименее плотные, быстро фильтрующие фильтры (черная лента), а для фильтрования кристаллических осадков следует брать фильтры средней плотности (белая лента) и, наконец, для отделения мелкокристаллического осадка берут наиболее плотные фильтры (синяя лента).

Перед фильтрованием необходимо правильно поместить фильтр в воронку. Сложенный вчетверо фильтр прижимают так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки. Правильной формы воронки обычно имеют угол 60° , но бывают и отклонения. Воронка при этом должна быть совершенно сухой. Вставленный в воронку фильтр должен не доходить до краев ее на 5–15 мм. После этого, придерживая пальцем, смачивают фильтр дистиллированной водой. Воронку с влажным фильтром помещают в малое кольцо штатива, подставив под нее чистый стакан так, чтобы конец трубки воронки касался стенки стакана. Фильтрование начинают, сливая (декантируя) жидкость над осадком через носик стакана по стеклянной палочке с резиновым наконечником. Фильтруемую жидкость наливают на 4–5 мм ниже верхней кромки фильтра. Затем осадок заливают промывной жидкостью, помещивают стеклянной палочкой, дают осесть и снова сливают отстоявшуюся жидкость. Подобное декантирование производят несколько раз и только потом переносят осадок на фильтр.

Для перенесения осадка на фильтр его взмучивают промывной жидкостью, количество которой должно быть таким, чтобы поместилось на фильтре в один прием. Потеря одной капли суспензии может привести к ошибке анализа. Маленькими порциями промывной жидкости возможно полнее переносят осадок на фильтр. Приставшие к стенке стакана частицы осадка снимают резиновым наконечником стеклянной палочки. Эти операции удобнее всего делать при помощи промывалки. В конце операции кусочком фильтровальной бумаги обтирают палочку и помещают осадок на фильтр.

Далее приступают к промыванию осадка на фильтре. Для этого наливают на осадок по каплям небольшие порции промывной жидкости

и дают ей полностью стечь. Эту операцию повторяют несколько раз до отрицательной реакции на отмываемую примесь, делая пробу на полноту промывания. Для этого собирают в чистую пробирку несколько миллилитров стекающей с фильтра жидкости и испытывают удаляемый ион подходящим реактивом.

Все описанные операции фильтрования и промывания необходимо проводить без длительных перерывов, так как иначе осадок высохнет, превратится в плотную массу и промыть его хорошо будет уже невозможно. Промывание производят промывными жидкостями, а не дистиллированной водой, так как в ней будет больше растворяться осадка. Поэтому к дистиллированной воде добавляют вещества, содержащие одноименный ион с осадком. Эти вещества должны легко удаляться при прокаливании осадка и не должны образовывать с отмываемыми от осадка веществами каких-либо нелетучих соединений.

Например, осадок сульфата бария обычно промывают разбавленной серной кислотой, которая при последующем прокаливании будет легко удалена. Однако фильтр с серной кислотой при высушивании делается хрупким, что может привести к потере осадка при перенесении в тигель. Поэтому после обработки осадка слабым раствором серной кислоты последнюю удаляют, промывая осадок легколетучим нитратом аммония. Использовать большие объемы промывных жидкостей не следует. Чем с большим объемом соприкоснется осадок, тем большая будет его потеря, которая не должна превышать чувствительности аналитических весов 0,0001 г.

Высушивание и прокалывание. После промывания осадка воронку накрывают листком фильтровальной бумаги, сгибая края вокруг воронки. Предварительно необходимо записать на ней формулу осадка и фамилию работающего. Затем с помощью промывалки смачивают фильтровальную бумагу. Влажные края фильтровальной бумаги плотно прижимают к наружной стенке воронки. Получается крышечка, предохраняющая осадок от попадания всяких загрязнений.

Воронку с содержимым помещают в термостат, где и высушивают при температуре 80–90°C. Когда бумага станет сухой можно приступить к следующей операции – обугливанию и прокаливанию. Прокалывание осадков производится в предварительно прокаленном и доведенном до постоянной массы тигле, т. е. прокалывают пустой тигель до тех пор, пока масса его не перестанет изменяться. Прокалывание следует проводить в тех же условиях, в каких будет затем прокаливаться тигель с осадком. Лучше это производить в муфельной печи, в которую можно поместить одновременно несколько тиглей. Чистый пустой тигель

помещают в нагретую до требуемой температуры печь и через определенное время тигель переносят тигельными щипцами в эксикатор, где он должен охладиться до комнатной температуры. После этого снова такое же время прокаливают тигель и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Если разница в массе после первого и второго прокаливания не превышает 0,0002 г, то можно считать, что постоянство массы тигля достигнуто. Если разница получилась больше этого значения, то необходимо повторить прокаливание с последующим взвешиванием до постоянной массы тигля.

В подготовленный таким образом тигель помещают вынутый из воронки фильтр с осадком. Желательно, чтобы фильтр слегка был влажным. Края фильтра заворачивают так, чтобы осадок оказался внутри фильтра. Затем тигель с осадком ставят в фарфоровый треугольник и осторожно начинают нагревать маленьким пламенем горелки. Сначала удаляется оставшаяся влага, а затем фильтр начинает обугливаться. При этом необходимо следить, чтобы фильтр не загорался, так как при горении возможны потери осадка. Если же фильтр воспламенился, необходимо отставить горелку и прикрыть тигель фарфоровой крышкой для прекращения доступа воздуха.

После того как произойдет обугливание и перестанет выделяться дым, при помощи тигельных щипцов переносят тигель с осадком в муфельную печь. После прокаливания тигель с осадком переносят в эксикатор, после охлаждения взвешивают. Прокаливание тигля с веществом и взвешивание повторяют до получения постоянной массы. Время прокаливания может быть различным и зависит от структуры осадка. Так, например, осадок сульфата бария BaSO_4 прокаливают около 45 мин при определенной температуре, а осадок CaC_2O_4 – 60 мин и т. д.

Вычисления в гравиметрическом анализе. Часто при определениях массы веществ для вычислений в гравиметрическом анализе используют факторы пересчета (f), или **аналитические множители**. Аналитический множитель представляет собой отношение молекулярной (атомной) массы определяемого вещества (элемента) к молекулярной массе осадка (весовой формы). В расчетах обычно участвуют величины переменные и постоянные. К первым относятся, например, масса навески, масса осадка; ко вторым – атомные и молекулярные массы, не зависящие ни от условий задачи, ни от условий опыта. Отношение постоянных величин есть тоже величина постоянная, которую можно вычислить заранее и заменить ею отношение постоянных величин.

Величина фактора пересчета остается постоянной только при условии, если не изменяются ни весовая форма, ни определяемое вещество.

Так, например, при определении бария гравиметрическим методом в виде сульфата бария аналитический множитель равен:

$$f = \frac{A_{Ba}}{M_{BaSO_4}} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887,$$

где A – атомная масса бария, M – молекулярная масса сульфата бария.

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

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

где q – навеска исследуемого вещества, p – масса прокаленного осадка.

Тогда процентное содержание бария в хлориде бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ определится:

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

Вопросы для самоконтроля

1 Какие факторы влияют на полноту осаждения веществ из растворов?

2 Перечислите требования, предъявляемые к осаждаемой и весовой формам.

3 Перечислите основные этапы операций фильтрования и промывания осадков.

Задачи

1 При каком значении pH достигается практически полное осаждение $Cu(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$?

2 Произведение растворимости PbS равно $PR = 1 \cdot 10^{-29}$. Вычислить растворимость (моль/л) и концентрацию ионов Pb^{2+} в насыщенном растворе.

3 Из навески 0,4525 г криолита получили 0,0809 г Al_2O_3 . Вычислить процентное содержание Na_3AlF_6 в криолите.

4 Из навески цемента массой 1,5000 г получили прокаленный осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массой 0,2105 г. Сколько процентов MgO содержится в цементе?

Примеры решения и оформления задач

Пример 1 Допустим, что мы осаждаем ионы Ba^{2+} вычисленным по уравнению реакции количеством серной кислоты (2 мл 2 н раствора – см. выше). Сколько сульфата бария BaSO_4 останется при этом в растворе?

Решение

Используя вычисленное количество осадителя на каждый ион бария, вводят в раствор по одному иону SO_4^{2-} . Следовательно, и по окончании осаждения концентрации этих ионов должны быть равны между собой.

Так как произведение их концентраций равно $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,08 \cdot 10^{-10}$, то концентрация каждого из них будет:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{1,08 \cdot 10^{-10}} \approx 10^{-5} \text{ (г-ион/л)}.$$

Растворимость

$$\text{BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

или

$$1 \cdot 10^{-5} \cdot 233,43 \approx 0,002334 \text{ (г/л)}.$$

При анализе мы имеем не 1 л, а около 100 мл раствора. Следовательно, оставшееся количество сульфата бария BaSO_4 составляет около $0,002334 \cdot 0,1 \approx 0,0002334 \text{ (г/100 мл)}$, что превышает 0,0001 г. Осаждение в этом случае нельзя считать практически полным.

Пример 2 Рассчитаем, как изменится растворимость сульфата бария, если вести осаждение бария не эквивалентным количеством серной кислоты, а полуторным избытком, т. е. не 2 мл, а 3 мл 2 н раствора серной кислоты H_2SO_4 .

Решение

Прибавляя 1 мл 2 н раствора серной кислоты H_2SO_4 сверх эквивалента, тем самым вводим в раствор 0,001 моль серной кислоты

H_2SO_4 , или 0,001 г-иона SO_4^{2-} . С введением одноименного иона растворимость сульфата бария BaSO_4 должна понизиться и станет равна x г-ион/л. Так как каждая молекула сульфата бария дает один ион Ba^{2+} и один ион SO_4^{2-} , то концентрация ионов Ba^{2+} будет также равна x г-ион/л.

Поставщиком ионов SO_4^{2-} в раствор будет как серная кислота 0,001 г-ион/л, так и осадок – x г-ион/л. Тогда $[\text{Ba}^{2+}] = x$; $[\text{SO}_4^{2-}] = x + 0,001$, а $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x(x + 0,001) = 1,08 \cdot 10^{-10}$.

Так как $x < 10^{-5}$, то можно им пренебречь. Тогда $x \cdot 0,001 = 1,08 \cdot 10^{-10}$, откуда $x = 10^{-7}$ г-моль/л. Такова величина растворимости сульфата бария в литре, или, умножив на молекулярную массу сульфата бария, получим: $10^{-7} \cdot 233,43 = 0,00002334$ (г/л).

В 100 мл она составит 0,000002334 (г/100 мл), что находится за пределами чувствительности весов.

Таким образом, небольшой избыток осадителя понижает растворимость осадка BaSO_4 в 100 раз.

Пример 3 Рассмотрим величину потери осадка BaSO_4 при определении процентного содержания бария в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение

Подсчитаем общий объем жидкости, с которым соприкоснется осадок сульфата бария BaSO_4 :

Объем раствора при растворении навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 100 мл.

Объем раствора серной кислоты (осадителя) – 30 мл.

Промывание декантацией три раза – 40 мл.

Промывание на фильтре три раза – 30 мл.

Всего 200 мл.

Растворимость $\text{BaSO}_4 = 0,0025$ г/л.

Найдем растворимость BaSO_4 в нашем объеме жидкости:

в 1000 мл раствора содержится 0,0025 г BaSO_4

в 200 мл раствора содержится x г BaSO_4

$$x = \frac{0,0025 \cdot 200}{100} = 0,0005 \text{ г } \text{BaSO}_4$$

Эти потери велики и находятся в пределах чувствительности весов. Однако прибавление к промывной жидкости серной кислоты (одноименного иона осадка) приводит к значительному понижению растворимости сульфата бария, которой можно уже пренебречь.

Лабораторная работа

Определение содержания бария в хлориде бария

Цель: формирование умений и навыков по выполнению гравиметрического анализа, овладение техникой декантации и фильтрования, техникой проведения озоления, приобретение навыков работы с аналитическими весами, освоение расчетов в весовом методе.

Материалы и оборудование: весы аналитические, термостойкая стеклянная химическая посуда, фильтры беззольные, водяная баня, муфельная печь, сушильный шкаф, установка для фильтрования, рабочие растворы (2н растворы H_2SO_4 и BaCl_2).

Сущность гравиметрического весового анализа заключается в том, что анализируемое вещество переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо трудно растворимого соединения (или выделяют в свободном состоянии). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают (или высушивают) и точно взвешивают на аналитических весах. По весу осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента в процентах от навески. Весовым методом определяют кристаллизационную воду в солях, гигроскопическую воду в почве, многие элементы в минералах и т. д.

В ходе анализа различают следующие операции:

- 1) отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу;
- 2) взятие навески;
- 3) растворение;
- 4) осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения);
- 5) фильтрование;
- 6) промывание осадка (с пробой на полноту промывания);
- 7) высушивание и прокаливание осадка;
- 8) взвешивание;
- 9) вычисление результатов анализа.

Ход работы

Навеску образца, содержащего некоторое количество $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворяют в воде, осаждают ион бария в виде сульфата BaSO_4 и по массе последнего вычисляют результат. Реакция осаждения протекает по уравнению:



Сульфат бария удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к осадкам; он малорастворим ($\text{ПРBaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$), устойчив на воздухе, его состав строго соответствует формуле.

В качестве осадителя используют серную кислоту. Сульфат бария образует очень мелкие кристаллы, проходящие через поры фильтра. Поэтому в ходе анализа создают условия, обеспечивающие получение крупных кристаллов.

Перед началом определения тщательно моют посуду, прокалывают тигель до постоянной массы.

1 Взятие навески и ее растворение. Получите у лаборанта задачу для определения содержания ионов Ba^{2+} .

2 Осаждение. К полученному раствору хлорида бария прибавьте 5 мл 0,2 н раствора HCl , нагревайте на плитке (на асбестовой сетке) почти до кипения (кипение недопустимо, так как возможно разбрызгивание и будут потери Ba^{2+}). Параллельно в другом стакане (или колбе) нагревайте до кипения 15 мл 0,2 н. H_2SO_4 . Затем горячий раствор серной кислоты очень медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании палочкой приливайте к горячему раствору BaCl_2 . Старайтесь не касаться палочкой дна и стенок стакана при перемешивании, так как осадок плотно прилипнет к стеклу. Поэтому, не вынимая палочку из стакана, поставьте стакан с жидкостью и осадком на горячую водяную баню, дайте им отстояться.

Когда раствор над осадком станет прозрачным, сделайте пробу на полноту осаждения: по стенке стакана прибавьте к раствору 2–3 капли H_2SO_4 . Если не появится муть, то сульфат бария больше не образуется и полнота осаждения ионов Ba^{2+} достигнута. В обратном случае, еще добавьте в стакан горячего раствора H_2SO_4 , хорошо перемешайте и дайте отстояться.

Когда полнота осаждения ионов Ba^{2+} будет достигнута, не вынимая палочку, накройте стакан листом бумаги и оставьте на один час для созревания осадка при температуре 60–70° С.

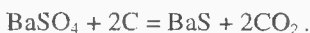
3 Фильтрование и промывание осадка. Возьмите беззольный фильтр «синяя лента», подгоните его к воронке, поместите воронку в кольцо штатива, поставьте под воронку чистый стакан, чтобы конец воронки касался стенки стакана. Затем осторожно по стеклянной палочке декантируйте (сливайте) прозрачную жидкость с осадка на фильтр. (Следует помнить, что прежде чем вливать новую порцию жидкости на фильтр, надо дать стечь до конца предыдущей). Одновременно

приготовьте промывную жидкость. В промывалке к 200–300 мл дистиллированной воды прибавьте 8–10 капель 0,2 н H_2SO_4 .

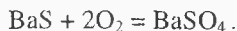
Декантировав всю жидкость с осадка, приступайте к его промыванию. Для этого налейте в стакан 15–20 мл промывной жидкости, перемешайте палочкой содержимое стакана, дайте осадку отстояться и декантируйте жидкость на фильтр. Промывание повторите несколько раз до полного удаления ионов Cl^- , т. е. пока собранная в пробирку порция фильтрата не будет давать осадка AgCl (в присутствии AgNO_3). Отмыв осадок от примесей Cl^- , количественно (без потерь) перенесите его на фильтр. (Это самый ответственный момент в работе). Для этого осадок размешайте в небольшом количестве промывной жидкости. Полученную суспензию осторожно по палочке слейте на фильтр. Обмывая стакан из промывалки маленькими порциями промывной жидкости и сливая ее вместе с частицами осадка на фильтр, старайтесь осадок полней перенести на фильтр. В конце все приставшие к стенке стакана частицы осадка снимайте сложенным кусочком беззольного фильтра, передвигая последний внутрь стакана стеклянной палочкой. Другим кусочком фильтра оботрите палочку и поместите оба кусочка на фильтр. Убедившись, что частиц осадка ни в стакане, ни на палочке не осталось, приступайте к промыванию осадка на фильтре. Последнее удобнее всего делать с помощью промывалки. Струю жидкости из промывалки, во избежание разбрызгивания, нужно направлять не на центр осадка, а на боковую его поверхность, смывая частицы осадка в самый низ фильтра. Как и в случае декантации, новую порцию жидкости можно вливать тогда, когда предыдущая жидкость стекла полностью. На фильтре осадок промойте дистиллированной водой несколько раз до полного удаления ионов SO_4^{2-} . Промывание прекращайте, когда собранная в пробирку порция фильтрата перестанет давать осадок сульфата бария при добавлении хлорида бария.

4 Высушивание и прокаливание осадка. Воронку с осадком накройте листом фильтровальной бумаги и поместите в сушильный шкаф ($t^\circ = 100\text{--}150^\circ$). Подсохший фильтр сверните, положите в прокаленный до постоянной массы тигель и поставьте в муфельную печь, прокаливая в ней 30–35 минут. Затем тиглю с осадком дайте остыть в эксикаторе, взвесьте его на аналитических весах. Прокаливание (по 10–15 минут) и взвешивание повторите несколько раз до получения постоянной массы.

При прокаливании с фильтром сульфат бария частично восстанавливается углем до сульфида:



Однако BaS снова окисляется кислородом воздуха:



5 Вычисления. Результаты всех взвешиваний записывают в лабораторный журнал. Форма записи:

- 1 Постоянная масса тигля.
- 2 Масса тигля с BaSO₄ после первого взвешивания.
- 3 Масса тигля с BaSO₄ после второго взвешивания.
- 4 Постоянная масса тигля с BaSO₄.
- 5 Масса BaSO₄.

Для определения бария путем взвешивания BaSO₄ фактор пересчета равен:

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

$$\alpha \text{Ba}^{2+} = f \frac{\text{Ba}^{2+}}{\text{BaSO}_4} \cdot m \text{BaSO}_4.$$

Занятие 2

Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации)

2.1 Сущность метода нейтрализации. Ацидометрия и алкалиметрия

2.2 Индикаторы метода кислотно-основного титрования

2.3 Приготовление титрованных растворов и основные расчеты в методе нейтрализации

Основные понятия по теме

В основе метода кислотно-основного титрования положена реакция взаимодействия ионов водорода или гидроксония с ионами гидроксила, сопровождающаяся образованием слабодиссоциированных молекул воды (растворителя):



Этот метод применяется для количественного определения кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.), гидроксидов (KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.), солей, способных гидролизаться в водных растворах (Na_2CO_3 , K_2CO_3), их смесей (смесь NH_4Cl и NaOH) и т. п.

Кислотно-основное титрование имеет два основных метода: **ацидиметрия** – определение оснований и **алкалиметрия** – определение кислот.

В качестве рабочих растворов используют чаще всего растворы кислот соляной и серной, растворы гидроксидов NaOH и KOH . Поскольку эти кислоты и гидроксиды не могут быть использованы как исходные вещества для приготовления титрованных растворов, то сначала готовят растворы примерной концентрации, а точный титр и нормальность их устанавливают по исходным веществам. Чаще всего применяют 0,1–0,5 н растворы.

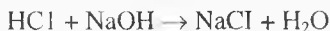
В качестве исходных веществ для установления титра растворов кислот используют тетраборат натрия или карбонат натрия безводный, а для установления титра растворов щелочей – щавелевую $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарную $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ кислоту. Все эти вещества весьма удобны для работы и дают хорошие результаты при титровании.

Для выяснения сущности процессов, происходящих при кислотно-основном титровании, изучают реакцию среды в эквивалентной точке

при различных случаях титрования. При данном методе точка эквивалентности может лежать в нейтральной ($\text{pH} = 7$), щелочной ($\text{pH} > 7$) и кислой среде ($\text{pH} < 7$).

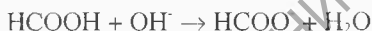
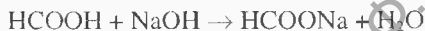
Различают следующие случаи титрования.

Титрование сильной кислоты сильной щелочью:



Образующаяся соль – хлорид натрия – не подвергается гидролизу, и раствор будет иметь нейтральную реакцию. Следовательно, при титровании сильной кислоты сильной щелочью точка эквивалентности находится в нейтральной среде.

Титрование слабой кислоты сильной щелочью:



В точке эквивалентности образуется соль – формиат натрия, – которая, являясь солью слабой кислоты и сильного основания, гидролизуется:



и в растворе появляется избыток ионов OH^- . Следовательно, при титровании слабых кислот сильными основаниями точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности и будет находиться в щелочной среде.

Титрование слабого основания сильной кислотой:



Образующаяся соль – хлорид аммония – также гидролизуется, и в растворе накапливаются ионы H^+ , что смещает точку эквивалентности в кислую зону. Поэтому при титровании слабого основания сильной кислотой точка эквивалентности тоже не совпадает с точкой нейтральности.

Из всего этого следует, что природа реагирующих кислот и оснований оказывает непосредственное влияние на величину pH раствора в точке

эквивалентности, что и наблюдается при различных случаях титрования.

Индикаторы метода кислотно-основного титрования. При протекании реакции нейтрализации не наблюдается каких-либо внешних признаков (эффектов), которые можно было бы наблюдать визуально. Поэтому для фиксирования точки эквивалентности необходимо применять соответствующие индикаторы. Последние меняют окраску в зависимости от изменения величины pH раствора, вследствие чего их называют **pH-индикаторами**.

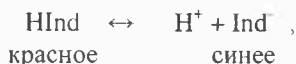
Известно довольно большое количество веществ, обладающих этим свойством, но не все они могут использоваться в качестве индикаторов. Вещества, которые можно применять в качестве индикаторов, должны удовлетворять определенным требованиям:

- окраска индикатора должна быть хорошо заметной;
- цвет индикатора должен резко изменяться в небольшом интервале pH;
- изменение окраски должно быть обратимым.

Окраска индикаторов метода кислотно-основного титрования меняется в определенном интервале значений pH, часто не строго в точке эквивалентности, а с некоторыми отклонениями как в ту, так и в другую сторону. Эту погрешность называют **индикаторной ошибкой титрования**.

Механизм химико-физических процессов, вызывающих изменение окраски индикаторов, оставался неясным до конца 19 столетия и только В. Оствальдом (1894) была предложена **ионная теория индикаторов**, основанная на теории электролитической диссоциации. Согласно этой теории индикаторы метода кислотно-основного титрования рассматриваются как органические кислоты или основания, у которых цвет недиссоциированных молекул и ионов имеет различную окраску. Так, если взять лакмус, то в водных растворах недиссоциированные молекулы имеют красную окраску, анионы – синюю.

Реакцию диссоциации этого соединения можно выразить следующей схемой:



т. е. молекулы лакмуса в данном случае играют роль донора протонов, и если к раствору добавить 1–2 капли раствора гидроксида натрия, то OH⁻-ионы соединяются с H⁺-ионами, и образуют молекулу воды. Поэтому равновесие сдвинется вправо и окраска раствора станет синей вследствие появления ионов Ind⁻.

При добавлении 1–2 капель раствора соляной кислоты равновесие сместится в сторону образования HInd и раствор приобретет красную окраску. В случае нейтральной реакции молекулы и ионы HInd и Ind будут находиться в эквивалентном количестве и цвет раствора будет фиолетовым.

Следовательно, одни индикаторы будут донорами протонов – кислотные индикаторы, а другие могут играть роль акцептора H⁺-ионов, т. е. будут основными:



Индикаторы, имеющие две окрашенные формы, называют *двухцветными* (лакмус, метиловый оранжевый, метиловый красный и др.), а имеющие только одну окраску (одну форму) – *одноцветными* (фенолфталеин).

Ионная теория индикаторов наглядно объясняет механизм изменения окраски их под влиянием ионов H⁺ и OH⁻, поступающих в раствор. Она допускает и количественную интерпретацию. Ионная теория не дает полного представления о влиянии строения органических веществ на их цветность.

Как известно, окраска органических соединений зависит от наличия в их молекулах особых групп атомов, называемых «носителями цвета» – *хромофорами*. Хромофорами являются карбонильные группы, расположенные в определенной последовательности, нитрогруппа O = N → , которая может переходить в нитрозогруппу HO—N =, азогруппа — N = N — превращающаяся в гидразогруппу = N—NH —, бензойная группа переходящая в хиноидную и др.

Кроме хромофорных групп, на окраску веществ влияет наличие и других групп, которые усиливают интенсивность окраски первых. К этим группировкам атомов относятся гидроксильная группа OH, аминогруппа —NH₂, эфирная группа —O—CH₃, радикальная группа —C₂H₅ и др. Эти группы называются *ауксохромными*.

Дальнейшие, более глубокие исследования механизма действия индикаторов показали, что ионная теория Оствальда не полностью раскрывает действительное положение вещей. Как выяснилось, окраска индикаторов зависит не только от диссоциации (ионизации) молекул индикатора, но и от их структуры и наличия в них хромофорных и ауксохромных группировок. Эти положения послужили основанием к возникновению новой теории индикаторов – хромофорной.

Приготовление исходных и рабочих титрованных растворов. Рабочими титрованными растворами (титрантами) называются растворы с точно известной концентрацией. Титрованные растворы могут быть

приготовлены различными способами. Если взять точную навеску нужного вещества (m , г), количественно перенести ее в мерную колбу, растворить и долить дистиллированной водой до метки, а затем закрыть пробкой и переменить, то получим раствор требуемой концентрации, титр которого будет легко определяться по формуле:

$$T = m / V.$$

Титрованные растворы, приготовленные таким способом, называют **стандартными растворами** или **растворами с приготовленным титром**. Однако далеко не все вещества могут быть использованы для приготовления таких растворов. Например, гидроксид калия, хлороводород и др. непригодны для приготовления таких растворов, так как в процессе взятия навески и приготовления их концентрация будет меняться. Гидроксид калия будет вступать в реакцию с оксидом углерода (IV) и парами воды, находящимися в воздухе, хлороводород будет улетучиваться и т. д.

Вещества, которые могут быть использованы для получения растворов с приготовленным титром, называют **исходными (стандартными) веществами**. Последние должны удовлетворять следующим требованиям: вещества должны быть химически чистыми, состав их должен строго соответствовать химической формуле, они должны быть устойчивы в растворе и при хранении в твердом состоянии, для повышения точности концентрации раствора величина их грамм-эквивалента должна быть по возможности наибольшей.

К таким веществам относят тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, карбонат натрия Na_2CO_3 , щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, янтарную кислоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, хлорид калия KCl , хлорид натрия NaCl , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.

Приготовление титрованных растворов из исходных веществ проводят таким же образом. Навеску вещества, необходимую для получения определенного объема раствора нужной концентрации, рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{n \cdot \Xi \cdot V}{1000}.$$

Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а путем титрования ими раствора того или иного исходного вещества (или наоборот), называют **растворами с установленным титром**. Так, например, титр раствора серной кислоты определяют по тетраборату натрия, концентрацию раствора щелочи – по щавелевой кислоте и т. п.

Титры рабочих растворов могут быть также установлены косвенным путем, например: титр соляной кислоты – по раствору тетрабората натрия, а титр гидроксида калия – по соляной кислоте.

Кроме того, в лабораторной практике титрованные растворы готовят, пользуясь «фиксаналями» – стандарт-титрами. Фиксанал представляет собой строго определенное количество вещества (или его раствора), помещенного в запаянную ампулу, которое рассчитано для приготовления 1 л (чаще всего) 0,1 н раствора. Поскольку ампула запаяна, то фиксанал может храниться весьма продолжительное время, за исключением растворов щелочей, последние при хранении быстро мутнеют вследствие взаимодействия щелочи со стеклом ампулы. Помутневшие растворы щелочей к употреблению непригодны.

Для приготовления титрованных растворов из фиксаналов в горлышко мерной колбы на 1000 мл вставляют воронку, в нее помещают стеклянный боек, на который соответствующим углублением устанавливают ампулу фиксанала. Затем легким ударом ампулы о боек разбивают стекло и, пробив стеклянной палочкой верхнее отверстие в ампуле, переносят вещество в мерную колбу. Ампулу и воронку тщательно моют дистиллированной водой, убирают воронку, добавляют раствор до метки и перемешивают.

Следует подчеркнуть, что при установке титра рабочего раствора необходимо по возможности применять те же методы и условия, какие будут использованы при проведении основного анализа.

По своему назначению титрованные растворы делят на *рабочие* и *исходные*. С помощью рабочих растворов производят титриметрические (объемно-аналитические) определения, узнают количество определяемых веществ в растворах. С помощью же исходных растворов определяют титр и нормальность рабочих растворов.

Титрование при выполнении титриметрических определений производят двумя способами:

а) **способом отдельных навесок**, при котором берут несколько (2–3) близких по величине навесок анализируемого (или исходного) вещества, помещают каждую в отдельную колбу для титрования, растворяют в произвольном количестве дистиллированной воды и полученные растворы титруют;

б) **способом пипетирования** – в этом способе навеску анализируемого (или исходного) вещества переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки и тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой. Затем пипеткой берут определенную (аликвотную) часть раствора и титруют ее. Титрование повторяют 3–4 раза.

Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?
- 2 В чем состоит сущность ионной и хромофорной теории индикаторов?
- 3 Какие стандартные растворы применяются при кислотно-основном титровании?

Задачи

- 1 Какую массу дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20 мл 0,1 М раствора NaOH? ($M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126 \text{ г/моль}$).
- 2 9,7770 г концентрированного раствора HNO_3 разбавили водой до 1 л в мерной колбе. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовано 3,40 мл 0,1040 М раствора NaOH. Определите массовую долю азотной кислоты в ее концентрированном растворе.
- 3 На титрование 20,00 мл раствора HCl с титром, равным 0,001825 г/мл, израсходовано 23,04 мл раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора NaOH.
- 4 На титрование 0,2860 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ в присутствии метилового-оранжевого израсходовано 24,10 мл раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCl.

Примеры решения и оформления задач

Пример 1 Вычислить молярную концентрации и нормальность 12-процентного раствора серной кислоты H_2SO_4 .

Решение

Для перехода от одной концентрации к другой необходимо использовать табличные данные и найти плотность 12-процентного раствора H_2SO_4 ($d = 1,08$). Затем определить объем 100 г раствора по формуле:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{1,08} = 92,59 \text{ мл}$$

и вычислить, сколько граммов H_2SO_4 содержит 1 л 12-процентного раствора серной кислоты:

92,59 мл раствора содержит 12 (г) H_2SO_4

1000 мл раствора содержит x (г) H_2SO_4

$$x = \frac{12 \cdot 1000}{92,59} = 129 \text{ г}$$

Зная, что в 1 л 12-процентного раствора имеется 129 г H_2SO_4 , определяют его молярность:

$$M = \frac{m}{M_m} = \frac{129}{98,08} \approx 1,3 \text{ моль/л}$$

$$C_n = \frac{129}{\Xi} = \frac{129}{49,02} = 2,6 \text{ моль/л}$$

Пример 2 Сколько миллилитров соляной кислоты ($d = 1,19$) следует взять, чтобы приготовить 10 л 0,1 н раствора соляной кислоты HCl ?

Решение

Сначала находим, сколько граммов соляной кислоты следует взять, чтобы получить 1 л 0,1 н раствора: $\Xi_{\text{HCl}} = 36,46$: 1 = 36,46 (г).

Поскольку требуется 0,1 н раствора, следовательно, для приготовления 1 л нужно взять 0,1 моль п, (36,46 / 10), т. е. 3,646 г, для приготовления 10 л, откуда $m = 3,646 \cdot 10 = 36,46$ (г).

По таблице находим содержание HCl , при $d = 1,19 \text{ г/см}^3$ оно будет 38,30 %. Составляем соотношение:

100 г раствора содержат 38,30 г HCl

y г раствора содержат 36,46 г HCl

$$y = \frac{100 \cdot 36,46}{38,30} = 95,20 \text{ г}$$

Рассчитаем объем раствора: $V = \frac{m}{d} = \frac{95,2}{1,19} = 80 \text{ мл}$

Следовательно, для приготовления 10 л 0,1 н раствора нужно взять 80 мл соляной кислоты ($d = 1,19$), отмерив ее мерным цилиндром, и довести водой до объема 10 л.

Пример 3 Сколько граммов карбоната натрия Na_2CO_3 потребуется для приготовления 1 л 0,2 н раствора.

Решение

$$\vartheta_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_m}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль}$$

Для приготовления 1 л 0,2 н раствора карбоната натрия необходимо взять $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (53,0 \cdot 0,2) = 10,6$, а для 2 л раствора – 21,2 г.

Пример 4 Вычислить молярность 0,3 н раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение

Фактор эквивалентности f $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ равен $1/6$, поэтому молярность раствора равна:

$$C_M = C_n \cdot f = 0,3 \cdot \frac{1}{6} = 0,05 \text{ M}$$

Пример 5 Сколько нужно добавить воды к 100 мл 0,8 н раствора соляной кислоты HCl , чтобы получить 0,2 н раствор?

Решение

Известно, что произведение объема раствора на его нормальность равно числу n данного соединения в этом объеме, поэтому в данном случае можно применить равенство:

$$\begin{aligned} N_1 \cdot V_1 &= N_2 \cdot V_2 \\ V_2 &= \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2} = \frac{0,8 \cdot 100}{0,2} = 400 \text{ мл} \end{aligned}$$

Сколько же нужно добавить воды к 100 мл 0,8 н раствора, чтобы получить 0,2 н раствор?

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V_2 - V_1 = 400 - 100 = 300 \text{ (мл)}.$$

Лабораторная работа

Цель: формирование навыков работы с мерной посудой, навыков по приготовлению и стандартизации рабочих растворов; выполнение аналитических задач и основных расчетов в титриметрии, овладение методами статистической обработки полученных данных.

Материалы и оборудование: бюретка, пипетки на 10 мл, мерный цилиндр, градуированные пипетки, колбы для титрования, воронки, стандартные растворы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, рабочий раствор HCl , NaOH , исследуемые растворы HCl , уксусной кислоты, индикаторы.

Порядок титрования:

а) выливают из бюретки дистиллированную воду, ополаскивают ее изнутри приготовленным раствором HCl и заполняют до нулевой отметки. Следят за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. Бюретку устанавливают в штативе строго вертикально;

б) готовят пробы раствора натрия тетрабората для титрования. Из общей лабораторной склянки в чистую сухую колбу переносят около 50 мл раствора. Для ополаскивания аналитической пипетки ее заполняют раствором, который затем сливают. Подготовленной таким образом пипеткой переносят по 10 мл раствора в каждую из трех конических колб для титрования. В каждую колбу добавляют по 1–2 капли метилоранжа;

в) титруют раствор натрия тетрабората раствором HCl из бюретки. Первое титрование носит ориентировочный характер. Добавляя небольшими порциями из бюретки титрант, постоянно перемешивают содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда от 1 капли титранта произойдет изменение окраски из желтой в оранжевую. Второе и последующие титрования проводят более точно. Сначала в колбу для титрования быстро добавляют титрант в объеме, меньшем на 0,5 мл объема, определенного при ориентировочном титровании. Затем титрант добавляют по каплям, внимательно следя за изменением окраски раствора. Титрование прекращают, когда заметное изменение окраски происходит при добавлении всего одной капли.

Титрование повторяют до тех пор, пока не будет получено три сходящихся, т. е. отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 мл, результата. Все результаты заносят в таблицу 2.1.

Таблица 2.1

V раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, мл	V раствора HCl , мл	$C_n \text{HCl}$, моль/л	$T(\text{HCl})$, г/мл

г) объем раствора HCl, пошедший на титрование, находят как среднее арифметическое из 3 результатов:

$$V_{HCl} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Вычисления нормальности и титра производят с использованием закона эквивалентов:

$$C_H(HCl) \cdot V(HCl) = C_H(Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7),$$

$$T(HCl) = \frac{C_H(HCl) \cdot M_{\text{э}}(HCl)}{1000}$$

Опыт 1 Установление титра и нормальности раствора натрия гидроксида путем титрования рабочим раствором соляной кислоты

В основе определения лежит реакция: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$.

Заполняем бюретки 0,1 н рабочим раствором HCl. Отмеряем в колбы для титрования пипеткой по 10 мл раствора NaOH, нормальная концентрация которого составляет приблизительно 0,1 н, и добавляем по 1–2 капли фенолфталеина. Титрование ведется до того момента, пока раствор в колбе не обесцветится от одной капли титранта и бледно-розовая окраска не появится снова в течение 30 секунд.

Результаты титрования заносятся в таблицу 2.2.

Таблица 2.2

V NaOH, мл	V HCl, мл	C _H (NaOH), моль/л	T(NaOH), г/мл
10,0			

Опыт 2 Определение массы КОН в исследуемом растворе

Получите у лаборанта исследуемый раствор КОН в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду; перемешайте раствор, закрыв колбу пробкой. Используя аналитическую пипетку, перенесите в каждую колбу для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте по 1–2 капли фенолфталеина. Титрование исследуемого раствора выполняется рабочим раствором

соляной кислоты. Результаты титрования занесите в таблицу 2.3.

Таблица 2.3

V KOH, мл	V HCl, мл	C _H (KOH), моль/л	T(KOH), г/мл	m(KOH), г
10,0				

Массу KOH в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{KOH}) = T(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}),$$

где V = 50 мл

Опыт 3 Определение массы уксусной кислоты в растворе

Получите у лаборанта исследуемый раствор CH₃COOH в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. При помощи аналитической пипетки перенесите в три колбы для титрования по 10 мл исследуемого раствора и добавьте 1–2 капли фенолфталеина. Титруйте раствор уксусной кислоты рабочим раствором гидроксида натрия. Титрование выполняется до того момента, когда от одной капли титранта раствор в колбе окрашивается в бледно-розовый цвет и окраска не исчезает в течение 30 секунд. Результаты титрования заносятся в таблицу 2.4.

Таблица 2.4

V CH ₃ COOH, мл	V NaOH, мл	C _H (CH ₃ COOH), моль/л	T(CH ₃ COOH) г/мл	m(CH ₃ COOH), г
10,0				
10,0				
10,0				

Массу уксусной кислоты в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH}),$$

где V (CH₃COOH) = 50 мл.

Занятие 3

Метод перманганатометрии

3.1 Классификация методов редоксиметрии

3.2 Основы метода перманганатометрии

3.3 Расчеты в перманганатометрии

Основные понятия по теме

Редоксиметрия основана на окислительно-восстановительных реакциях, которые протекают между рабочим раствором и определяемым веществом. К этой группе относятся:

а) перманганатометрия – рабочий раствор KMnO_4 – окислитель, при помощи которого определяют ионы Fe^{2+} , NO_2^- , CNS^- и др.;

б) йодометрия, где в качестве окислителя используют I_2 , а в виде восстановителя I^- . Этим способом определяют KMnO_4 , MnO_2 , Cl_2 , Na_2SO_3 и др.;

в) хроматометрия – в качестве окислителя применяют рабочий раствор бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

г) броматометрия – используют в качестве рабочего раствора бромат калия KBrO_3 ;

д) ванадатометрия – рабочим раствором служит раствор ванадата аммония NH_4VO_3 ;

е) цериметрия – окислителем и рабочим раствором являются различные соединения церия $\text{Ce}(\text{IV})$.

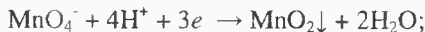
В основе **метода перманганатометрии** лежит реакция окисления ионом перманганата MnO_4^- . Окисление можно проводить перманганатом калия в кислой, щелочной или нейтральной среде. При реакции в кислой среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (II) и малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается:



Марганец снижает степень окисления на 5 единиц, что указывает на то, что MnO_4^- принимает пять электронов. Значит, эквивалентная масса KMnO_4 равна в данном случае:

$$M_{\text{э}} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ (г/моль)}$$

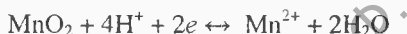
При окислении в щелочной или нейтральной среде марганец (VII) восстанавливается до марганца (IV), например до марганцоватистой кислоты $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Ион MnO_4^- принимает 3 электрона. Следовательно, эквивалентная масса KMnO_4 здесь будет равна:

$$M_{\text{э}} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ (г/моль)}$$

Ион Mn^{2+} и оксид марганца (IV) MnO_2 переходят друг в друга:



При увеличении концентрации ионов водорода в растворе равновесие сдвигается в сторону образования иона Mn^{2+} , и если бы в результате реакции окисления вещества перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде и образовался бы оксид марганца (IV), то он восстановился бы сразу же до Mn^{2+} ввиду большой концентрации ионов водорода. При малых же концентрациях ионов H^+ равновесие сдвигается в сторону образования оксида марганца (IV) MnO_2 , что и наблюдается при ведении реакции в щелочной или нейтральной среде.

В перманганатометрии реакцию почти всегда проводят в кислой среде, так как в результате реакции образуются почти бесцветные ионы Mn^{2+} , при окислении же в щелочной или нейтральной среде выпадает темно-бурый осадок MnO_2 , сильно затрудняющий фиксирование точки эквивалентности. Кроме того, окислительная способность перманганата калия в кислой среде гораздо выше ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ в}$), чем в щелочной ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = +0,59 \text{ в}$), и количество титруемых им восстановителей в первом случае значительно больше, чем во втором.

Установка титра рабочего раствора KMnO_4

Для установки титра раствора KMnO_4 предложено много различных стандартных веществ, например $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 , металлическое железо и т. п.

Наиболее удобными являются $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оба эти вещества должны быть химически чистыми и строго соответствовать своим

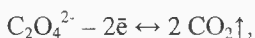
формулам.

Очистка $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ легко достигается перекристаллизацией соли из воды и высушиванием при $240\text{--}250^\circ\text{C}$. Оксалат натрия негигроскопичен, не содержит кристаллизационной воды и не изменяется при хранении. Щавелевую кислоту очищать несколько труднее, чем $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Она также негигроскопична, но содержит кристаллизационную воду, и, в отличие от $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, способна выветриваться.

Протекающая при титровании этих веществ перманганатом суммарная реакция соответствует уравнению:



Окисление $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов происходит по схеме:



следовательно, эквивалентные массы $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равны соответственно:

$$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{134,00}{2} = 67,00 \text{ (г/моль)},$$

$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ (г/моль)}.$$

Приготовление раствора стандартного вещества

На аналитических весах берут точную навеску около 0,335 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или 0,315 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, переносят ее без потерь в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют в холодной дистиллированной воде, разбавляют раствор до метки водой и тщательно перемешивают. Затем вычисляют и записывают нормальность раствора.

Титрование. Помещают в колбу для титрования 15–20 мл 2н раствора серной кислоты и нагревают до $80\text{--}85^\circ\text{C}$. Пипеткой берут аликвотную часть (25,00 мл) полученного раствора исходного вещества и вносят в нагретый раствор серной кислоты (нагревать и кипятить кислые растворы щавелевой кислоты не рекомендуется, так как она разлагается).

Раствор KMnO_4 помещают в бюретку и устанавливают уровень жидкости на нуле. Если нижний край мениска в бюретке плохо виден, можно все отсчеты делать по верхнему краю мениска. Далее раствор KMnO_4 приливают по каплям к горячему раствору исходного вещества. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Первые капли раствора KMnO_4

обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного Mn^{2+} , являющегося катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Нужно уловить момент, когда одна капля перманганата окрасит весь раствор в не исчезающий в течение 30 сек бледно-розовый цвет.

Точное титрование проводят не менее трех раз и из сходящихся отсчетов (разница между ними должна быть не более 0,1 мл) берут среднее.

Расчеты. По израсходованным на титрование объемам растворов $KMnO_4$ и исходного вещества и нормальности его раствора обычным способом находят нормальность раствора перманганата.

Для перманганатометрических определений рекомендуется применять 0,05 н раствор перманганата калия $KMnO_4$. Однако применение его связано с некоторыми практическими затруднениями. Очень трудно получить перманганат калия в чистом виде. Обычно он загрязнен следами оксида марганца (IV). Кроме того, дистиллированная вода обычно содержит следы веществ, которые восстанавливают перманганат калия с образованием оксида марганца (IV). Раствор, приготовленный отвешиванием определенного количества химически чистой соли, растворением ее и разбавлением в мерной колбе, нельзя считать титрованными. Титр его можно установить не ранее, чем через 7–12 дней после приготовления раствора. Чтобы раствор был достаточно устойчив и титр его не изменялся, надо удалить из него оксид марганца (IV) MnO_2 , для чего необходимо пропустить раствор перед его употреблением через фильтр, не восстанавливающий перманганат калия $KMnO_4$. Присутствие оксида марганца (IV) каталитически ускоряет саморазложение перманганата калия при стоянии раствора. Кислые растворы перманганата калия нельзя сохранять, так как они разлагаются быстрее нейтральных растворов.

Надо иметь в виду, что перманганат калия окисляет резину, корковые пробки, фильтровальную бумагу, поэтому нельзя фильтровать раствор перманганата калия через бумажный фильтр, а использовать для этих целей стеклянные фильтры или сливать раствор сифоном.

Вопросы для самоконтроля

1 Чем отличаются реакции окисления-восстановления от реакций обмена? Что такое окисление? Восстановление?

2 Напишите уравнения реакции взаимодействия калия перманганата с натрием сульфитом в различных средах. Расставьте коэффициенты в соответствующих уравнениях реакций методом полуреакций.

3 Почему при титровании щавелевой кислоты первые капли раствора перманганата обесцвечиваются медленно, тогда как в дальнейшем это обесцвечивание происходит практически мгновенно? Что можно сделать для того, чтобы так же мгновенно обесцвечивались и первые капли KMnO_4 ?

Задачи

1 Рассчитайте навеску KMnO_4 , необходимую для приготовления 1 л 0,1 н раствора калия перманганата.

2 На титрование 25 мл 13,05 н раствора KMnO_4 в кислой среде пошло 10,2 мл раствора натрия нитрита. Вычислите массу натрия нитрита, содержащегося в 100 мл раствора.

3 Для определения концентрации раствора перманганата калия взяли навеску оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 1,3444 г и поместили в мерную колбу на 200,0 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора затратили 20,04 мл раствора KMnO_4 . Рассчитать $T(\text{KMnO}_4)$, $T(\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ и нормальную концентрацию раствора перманганата калия.

Примеры решения и оформления задач

Пример 1 Для установки титра раствора KMnO_4 был использован раствор щавелевой кислоты, полученный растворением навески $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 3,1501 г в мерной колбе объемом 500 мл. Рассчитайте титр и нормальность раствора щавелевой кислоты.

Решение

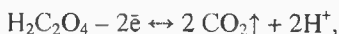
1) определяем химическое количество вещества щавелевой кислоты:

$$n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{3,1501}{126} = 0,025 \text{ моль};$$

2) количество вещества эквивалента (n_z) вычисляем по формуле:

$$n_z = n \cdot z,$$

где z – число электронов, отданных щавелевой кислотой при окислении



$$n_z(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) \cdot z = 0,025 \cdot 2 = 0,05 \text{ моль};$$

3) рассчитываем нормальность и титр раствора щавелевой кислоты:

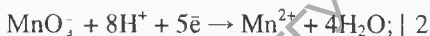
$$C_n(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = \frac{n_z(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{V} = \frac{0,05}{0,5} = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$T(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = \frac{C_n \cdot M_z(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)}{1000} = \frac{0,1 \cdot 45}{1000} = 0,0045 \text{ г/мл}$$

Пример 2 На титрование 25 мл раствора сульфата железа (II) в кислой среде пошло 20 мл раствора KMnO_4 , титр которого равен 0,000632 г/мл. Вычислите массу навески $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, пошедшую на приготовление указанного объема раствора сульфата железа (II).

Решение

При титровании соли Fe^{2+} протекает реакция:



1) нормальность раствора KMnO_4 рассчитываем по формуле:

$$C_n = \frac{T \cdot 1000}{M_z};$$

$$M_z(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль};$$

$$C_n(\text{KMnO}_4) = \frac{0,000632 \cdot 1000}{31,6} = \frac{158}{5} = 0,02 \text{ н}$$

2) нормальность раствора FeSO_4 рассчитываем по закону эквивалентов:

$$C_n(\text{FeSO}_4) = \frac{C_n(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{FeSO}_4)} = \frac{0,02 \cdot 20}{25} = 0,016 \text{ н}$$

3) так как для рассматриваемого процесса $n(\text{FeSO}_4) = n_3(\text{FeSO}_4)$, следовательно

$$n(\text{FeSO}_4) = C_n \cdot V = 0,016 \cdot 0,25 = 0,004 \text{ моль,}$$

$$n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = n(\text{FeSO}_4) = 0,004 \text{ моль}$$

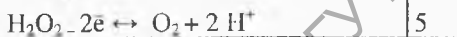
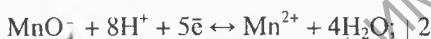
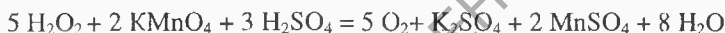
4) масса навески $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна:

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = n \cdot M = 0,004 \cdot 278 = 1,112 \text{ г}$$

Пример 3 2,5 г водородпероксида разбавили водой до 200 мл. На титрование 5,0 мл полученного раствора в кислой среде пошло 20 мл 0,05 н раствора калия перманганата. Какова массовая доля H_2O_2 в исходном концентрированном растворе?

Решение

При титровании водородпероксида протекает реакция:



1) нормальность раствора H_2O_2 рассчитываем по закону эквивалентов:

$$C_n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C_n(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{0,05 \cdot 20}{5} = 0,2 \text{ н}$$

2) устанавливаем титр раствора водородпероксида:

$$T(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C_n \cdot M_r(\text{H}_2\text{O}_2)}{1000} = \frac{0,2 \cdot 17}{1000} = 0,0034 \text{ г/мл}$$

3) рассчитываем массу и массовую долю H_2O_2 в растворе:

$$m = T \cdot V = 0,0034 \cdot 200 = 0,68 \text{ г;}$$

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{0,68}{2,5} \cdot 100\% = 27,2\%$$

Лабораторная работа

Цель: изучение теоретических основ перманганатометрии как одного из ведущих методов оксидиметрии; приобретение навыков по перманганатометрическому титрованию и выполнению количественных расчетов, стандартизации растворов.

Материалы и оборудование: бюретки, пипетки (аналитические, глазные, Мора), мерные колбы, колбы для титрования, стеклянные воронки, мерные цилиндры, стандартный раствор дигидрата щавелевой кислоты, рабочий раствор KMnO_4 , 1М раствор H_2SO_4 для создания среды, исследуемые растворы FeSO_4 , H_2O_2 .

Окислительно-восстановительные процессы играют важную роль в обмене веществ и энергии, происходящем в организме человека и животных. На использовании ОВ реакций основаны многие методы, применяемые в количественном анализе и получившие общее название методов оксидиметрии. Перманганатометрия – метод, базирующийся на применении в качестве титранта-окислителя калия перманганата в сильно-кислой среде. В связи с высоким значением стандартного потенциала калия перманганата ($\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{В}$) его можно применять для определения широкого набора веществ, способных окисляться – сульфид-, сульфит-, нитрит-, арсенит-анионов, катиона Fe^{2+} , гидразина, ряда органических кислот и др.

Опыт 1 Установление титра и нормальности рабочего раствора KMnO_4 по стандартному раствору щавелевой кислоты

Заполните бюретку рабочим раствором KMnO_4 , точную концентрацию которого следует установить. Так как раствор KMnO_4 имеет темную окраску, то нулевое деление по бюретке и отсчеты объема при титровании устанавливают и определяют по верхнему краю мениска.

В колбу для титрований внесите 10 мл стандартного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавьте мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты. Содержимое колбы осторожно нагрейте на плитке до 70–80°C, то есть до начала запотевания внутренних стенок колбы для титрования (кипятить нельзя), и титруйте горячую смесь раствором KMnO_4 . В начале титрования каждую следующую каплю раствора

KMnO₄ прибавляйте лишь после того, как полностью обесцветится окраска от предыдущей капли. Титрование заканчивают при появлении бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Если кислоты будет недостаточно, то выпадает осадок MnO₂.

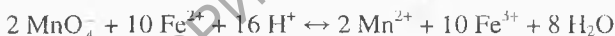
Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитайте нормальность и титр раствора KMnO₄. Результаты титрования внесите в таблицу 3.1.

Таблица 3.1

V(H ₂ C ₂ O ₄), мл	V(KMnO ₄), мл	V _{ср} (KMnO ₄), мл	C _н (KMnO ₄), моль/л	T(KMnO ₄), г/мл
10,0				
10,0				
10,0				

Опыт 2 Определение ионов Fe²⁺ в определенном объеме анализируемого раствора FeSO₄

Определение ионов Fe²⁺ основано на реакции:



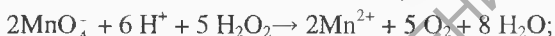
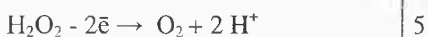
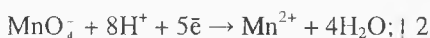
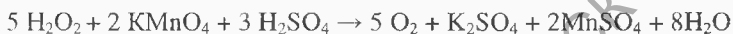
Получите у лаборанта исследуемый раствор FeSO₄ в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду, перемешайте раствор. Перелейте полученный раствор в стаканчик. В колбу для титрования внесите 1,0 мл анализируемого раствора FeSO₄ и добавьте мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора H₂SO₄. Содержимое колбы титруйте без нагревания раствором KMnO₄ до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 сек. Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов. По результатам титрования рассчитайте нормальность анализируемого раствора соли железа (II) и массу Fe²⁺ в указанном объеме раствора, заполните таблицу 3.2.

Таблица 3.2

$V(\text{Fe}^{2+})$, мл	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$C_{\text{H}}(\text{Fe}^{2+})$, моль/л	$T(\text{Fe}^{2+})$, г/мл	$m(\text{Fe}^{2+})$, г
10,0				
10,0				
10,0				

Опыт 3 Определение содержания водородпероксида в растворе перманганатометрическим методом

Количественное определение водородпероксида основано на реакции окисления его калия перманганатом в кислой среде:



Получите у лаборанта исследуемый раствор H_2O_2 в мерной колбе на 50 мл. Доведите объем в колбе до метки, приливая дистиллированную воду, перемешайте раствор. Перелейте полученный раствор в стаканчик. В колбу для титрования внесите 10 мл анализируемого раствора водородпероксида, затем мерным цилиндром прилейте 10 мл 4 н раствора H_2SO_4 . Содержимое колбы оттитруйте рабочим раствором KMnO_4 до появления не исчезающей бледно-розовой окраски. Повторите титрование до получения трех сходящихся результатов.

По результатам титрования рассчитайте нормальность и массу водородпероксида. Результаты титрований внесите в таблицу 3.3. Проведите статистическую обработку полученных результатов.

Таблица 3.3

$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, мл	$V(\text{KMnO}_4)$, мл	$C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/л	$T(\text{H}_2\text{O}_2)$, г/мл	$m(\text{H}_2\text{O}_2)$, г
10				
10				
10				

По окончании работы раствор KMnO_4 из бюретки слейте в емкость для этого раствора и ополосните бюретку водопроводной, а потом – дистиллированной водой.

Занятие 4

Метод йодометрии

- 4.1 Общая характеристика метода йодометрии
- 4.2 Условия проведения йодометрического анализа
- 4.3 Расчеты в йодометрии

Основные понятия по теме

Йодометрией называется метод титриметрического анализа, при котором о количестве определяемого вещества судят по количеству поглощенного или выделенного йода.

В качестве окислителя выступает элементарный йод, который способен вступать в реакцию с некоторыми восстановителями:



Стандартный потенциал пары $E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^-$ сравнительно невелик, он равен +0,54 в. Из этого следует, что в отличие от KMnO_4 , свободный йод является относительно слабым окислителем. Наоборот, йодид-ионы – значительно более сильный восстановитель, чем ионы Mn^{2+} .

Положение пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ примерно в середине таблицы окислительных потенциалов (см. таблицу 3) показывает, что: а) существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным йодом (таковы все восстановители, имеющие $E^\circ < +0,54$ в); б) имеется также ряд окислителей, способных восстанавливаться I^- -ионами (таковы все окислители, имеющие $E^\circ > +0,54$ в).

Отсюда возникает возможность двойного использования окислительно-восстановительных свойств пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ в титриметрическом анализе: для определения восстановителей – окислением их раствором йода и для определения окислителей – восстановлением йодид-ионами.

Измеряя количество поглощенного или выделенного йода, можно вычислить количество окислителей или восстановителей. Однако следует иметь в виду, что подобные определения возможны лишь в том случае, если эти обратимые реакции сделать практически необратимыми, т. е. чтобы они протекали до конца в нужную сторону.

Определение восстановителей. В качестве примера можно рассмотреть окисление тиосульфата натрия свободным йодом. Схему

процесса можно представить следующим образом:



При титровании раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствором йода присущая йоду темно-бурая окраска моментально исчезает. Когда же весь $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ будет окислен, одна лишняя капля раствора йода окрасит титруемую жидкость в бледно-желтый цвет. Здесь, следовательно, как и в перманганометрии, можно титровать без индикатора.

Однако окраска йода, получающаяся в конце титрования, слаба, что затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Поэтому гораздо удобнее применять в качестве индикатора чувствительный реактив на йод – раствор крахмала, образующий с йодом смешанное комплексно-адсорбционное соединение интенсивно синего цвета. При титровании в присутствии крахмала конец реакции определяют по появлению синей окраски, не исчезающей от одной лишней капли йода.

Можно также титровать раствор йода тиосульфатом до обесцвечивания синего раствора от одной капли последнего. В этом случае *раствор крахмала прибавляют в самом конце титрования*, когда йода останется очень мало и титруемый раствор будет иметь бледную (соломенно-желтую) окраску. Если прибавить крахмал раньше, когда йода в растворе еще много, то образующееся в большом количестве соединение йода с крахмалом медленно реагирует с тиосульфатом, поэтому раствор легко перетитровать.

Зная нормальность раствора йода и затраченные на титрование объемы растворов его и тиосульфата, можно найти нормальность и титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Наоборот, по известной нормальности или титру раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно подсчитать нормальность и титр раствора йода.

Аналогично определяют ряд других восстановителей, способных восстанавливать I_2 до I^- -иона.

Определение окислителей. Поскольку при определении восстановителей титруют раствором йода, то при определении окислителей, основанном на восстановлении их ионами I^- , титруют раствором KI . Однако в действительности такое титрование провести нельзя ввиду невозможности фиксировать точку эквивалентности. Так как при титровании раствором KI какого-нибудь окислителя конец реакции характеризовался бы прекращением образования свободного йода. Но этот момент, очевидно, заметить нельзя. Действительно, выше указывалось, что, пользуясь крахмалом в качестве индикатора, легко заметить момент появления в растворе I_2 (посинение) или момент его исчезновения

из раствора (обесцвечивание синего раствора), но не момент прекращения образования I_2 .

Поэтому в рассматриваемом случае применяют *косвенный метод* – метод замещения.

Схема йодометрического определения окислителей такова:

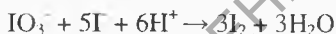
а) кислота + KI (избыток в колбе) + определяемый окислитель, отмеренный пипеткой (или навеска) $\rightarrow$ выделение I_2 (при стоянии);

б) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ (титрование I_2 тиосульфатом).

Понятно, что когда H^+ -ионы в реакции на стадии (а) не участвуют, то подкисление раствора, излишне. Избыток же KI необходим для растворения I_2 и предупреждения его улетучивания.

По этой схеме можно йодометрически определять многие окислители, способные окислять I^- до I_2 . Таковы, например, Cl_2 , Br_2 , $KMnO_4$, $KClO_3$, белильная известь $CaOCl_2$, нитриты, перекись водорода, соли железа (III), соли меди (II) и др.

Определение кислот. Йодометрический метод применяют также для определения кислот:



Как видно из уравнения, при реакции расходуются H^+ -ионы и выделяется эквивалентное количество йода. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом и по затраченному объему и нормальности раствора его вычисляют нормальность и титр соответствующего раствора кислоты.

Таким образом, йодометрическое титрование имеет весьма широкое применение. Важным преимуществом его является большая точность, связанная с высокой чувствительностью применяемого индикатора – раствора крахмала. Наименьшая концентрация свободного йода, которую можно обнаружить с помощью йод-крахмальной реакции, составляет при комнатной температуре от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ н при условии, если в растворе присутствует хотя бы немного (0,001 н или больше) I^- -ионов. При отсутствии их реакция менее чувствительна.

Условия проведения йодометрического анализа

1 Потенциал пары $I_2/2I^-$ невелик, потому многие йодометрические реакции обратимы и только при создании надлежащих условий они протекают практически до конца.

2 Йод – вещество летучее, поэтому *титрование ведут на холоде*. Это необходимо также и потому, что с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора.

3 Йодометрическое титрование *нельзя проводить в щелочной среде*, так как йод реагирует со щелочами:



Присутствие же гипойодида IO^- недопустимо, так как, являясь более сильным окислителем, чем I_2 , он окисляет тиосульфат частично до сульфата. Чем больше концентрация OH^- в растворе, тем большее количество тиосульфата превращается в сульфат. Из-за этой побочной реакции точное вычисление результатов анализа становится невозможным. Поэтому необходимо следить за тем, чтобы pH раствора не превышал 9.

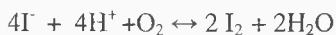
В тех случаях, когда при реакции образуются H^+ -ионы, для практически полного протекания ее в нужном направлении приходится эти ионы связывать, что достигается прибавлением NaHCO_3 . При этом раствор приобретает слабощелочную реакцию ($\text{pH} > 7$), не мешающую титрованию.

4 Растворимость йода в воде мала, поэтому при йодометрических определениях окислителей необходимо применять значительный избыток KI . Это способствует растворению выделенного при реакции йода, который с KI образует нестойкий комплексный ион $[\text{I}_3]^-$: $\text{I}_2 + \text{I}^- \leftrightarrow [\text{I}_3]^-$.

Образование этого соединения не мешает титрованию йода тиосульфатом, так как раствор его, вследствие обратимости написанной выше реакции, содержит достаточное количество йода. Кроме того, избыток KI способствует ускорению реакции между I^- и определяемым окислителем и более полному течению ее в нужном направлении.

5 Скорость реакции между определяемым окислителем и I^- -ионами оказывается обычно недостаточной. Поэтому к титрованию выделившегося йода приступают лишь через некоторое время после прибавления окислителя.

6 Реакционную смесь сохраняют в темноте, так как свет ускоряет в кислых растворах побочную реакцию окисления I^- -ионов до I_2 кислородом воздуха:

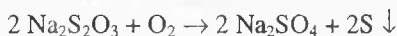


Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия. Учитывая высокую чувствительность крахмала к свободному йоду, в йодометрии употребляют рабочие растворы меньшей концентрации, чем в других методах титриметрического анализа. Обычно применяют 0,05–0,01 н раствора.

Эквивалентную массу тиосульфата натрия определяют по его реакции с йодом. Из этой реакции следует, что два иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

тиосульфата взаимодействуют с молекулой йода, отдают при этом два электрона, превращаясь в тетрагидрат-ион. Следовательно, Э ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) = 248,19 г/моль. Для приготовления 1 л приблизительно 0,01 н раствора необходимо взять около 2,5 г соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Приготовить титрованный раствор тиосульфата натрия путем взятия точной навески не представляется возможным, так как эта соль на воздухе очень легко выветривается. В водных растворах тиосульфат может разлагаться угольной кислотой и кислородом воздуха:



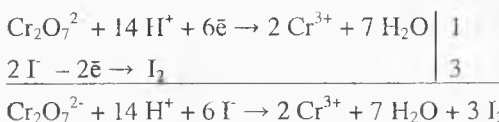
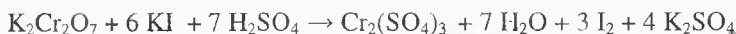
Наибольшему разложению тиосульфат натрия подвергается под влиянием микроорганизмов (тиобактерии) и света. Поэтому раствор тиосульфата вначале готовят приблизительно требуемой концентрации, дают ему постоять около 10 дней и только после этого устанавливают его титр по какому-либо исходному веществу.

Перед титрованием раствор тиосульфата натрия готовят следующим образом: дистиллированную воду, предназначенную для растворения тиосульфата натрия, предварительно кипятят для удаления оксида углерода (IV) и уничтожения бактерий. Затем воду охлаждают в колбе, закрытой пробкой с U-образной трубкой, наполненной твердым гидроксидом калия KOH. На технических весах берут грубую навеску тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и растворяют ее в прокипяченной и охлажденной дистиллированной воде. К раствору добавляют 0,2 г карбоната натрия Na_2CO_3 на каждый литр раствора. Раствор хранят в темном месте в хорошо закрытой посуде.

Титр раствора тиосульфата натрия устанавливается обычно при помощи приготовленного стандартного раствора дихромата калия.

Установка титра раствора тиосульфата натрия по дихромату калия. Дихромат калия – хорошее вещество для установки титра раствора тиосульфата натрия. Его легко можно получить в химически чистом виде путем перекристаллизации. Он не содержит кристаллизационной воды. Растворы дихромата калия очень устойчивы. Дихромат калия – сильный окислитель. Непосредственное титрование окислителей тиосульфатом натрия (и наоборот) не производится в связи с возникновением побочных реакций и трудностью определения эквивалентной точки.

При установке титра тиосульфата натрия по дихромату калия применяют метод замещения. Для этого используют вспомогательный раствор йодида калия. Установка титра тиосульфата натрия по дихромату калия сводится к тому, что дихромат калия как окислитель выделяет из йодида калия свободный йод в количестве, эквивалентном взятой навеске дихромата калия. Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия:



$$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{294,21}{6} = 49,04 \text{ (г/моль)}$$

Если приготовить раствор тиосульфата натрия приблизительно 0,05 н, то и раствор дихромата калия приблизительно нужен той же концентрации.

$$\text{Теоретическая навеска } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{49 \cdot 0,05}{4} = 0,6 \text{ г.}$$

Берут фактическую навеску дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на аналитических весах, количественно переносят ее в мерную колбу на 250 мл, растворяют в дистиллированной воде, после чего доливают воду до метки и, закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор. На основании фактической навески рассчитывают нормальность раствора дихромата калия.

Титрование ведут следующим образом. В коническую колбу приливают 20 мл раствора йодида калия, содержащего соли приблизительно в 1,5–2 раза больше по сравнению со взятой фактической навеской дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Затем приливают сюда 15–20 мл 20-процентного раствора серной кислоты и точно отмеренный пипеткой объем (20 или 25 мл) стандартного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Дают раствору постоять в темноте около 5 мин для завершения реакции, после чего прибавляют 100–150 мл воды и титруют приготовленным раствором тиосульфата натрия, титр которого требуется установить. Вначале титрование ведут без индикатора и только после того, как раствор делается светло-желтым, прибавляют 2–3 мл крахмала и продолжают

титрование до исчезновения синей окраски раствора и появления зеленой вследствие образования ионов Cr^{3+} .

Приготовление и установка титра раствора йода. Для приготовления 1 л приблизительно 0,1 н раствора йода необходимо взять 12,7 г химически чистого йода. В колбу на 1000 мл помещают около 20–25 г чистого йодида калия и растворяют его в 50–60 мл воды. Затем прибавляют рассчитанное количество йода - 12,7 г и после его растворения доливают водой до метки. Полученный раствор титруют раствором тиосульфата натрия. После того как раствор приобретет светло-желтую окраску, добавляют 2–3 мл крахмала. Титрование заканчивают после того, как синяя окраска раствора полностью исчезнет. Следует иметь в виду, что титр раствора йода со временем может измениться вследствие действия света и улетучивания йода. Поэтому титр рабочего раствора йода обычно время от времени проверяют.

Приготовление раствора йода по точной навеске химически чистого йода требует проведения предварительной подготовки. Йод обычно содержит примеси хлора, различных соединений йода с другими галогенами, а также гигроскопическую воду. Для очистки его пользуются тем, что давление паров твердого йода, равное атмосферному давлению, достигается при температуре более низкой, чем температура плавления йода. Поэтому, если нагревать твердый йод, он, не плавясь, обращается в пар, который конденсируется, образуя кристаллы на более холодных частях сосуда. Этот процесс испарения твердого тела, происходящего без образования жидкой фазы, называется *возгонкой* или *сублимацией*.

Для того чтобы путем сублимации очистить йод от примесей, нужно предварительно превратить их в нелетучие вещества. Для этого йод растирают в яшмовой или агатовой ступке с KI и CaO . Окись кальция поглощает воду, образуя Ca(OH)_2 , тогда как KI образует с примесями галогенидов свободный йод и нелетучие соли. Смесь йода с KI и CaO помещают в совершенно сухой стакан, накрывают его круглодонной колбой, наполненной холодной водой и осторожно нагревают на плитке. Время от времени оседающие на холодной поверхности колбы кристаллы йода переносят стеклянной палочкой на предварительно тарированное часовое стекло и взвешивают на технических весах. Процесс сублимации продолжают до тех пор, пока не будет получено столько йода, сколько необходимо для приготовления раствора его.

Раствор крахмала. Для приготовления раствора крахмала взвешивают 0,5 г так называемого «растворимого крахмала» и тщательно

растирают его с несколькими миллилитрами холодной воды. Полученную пасту вливают в 100 мл кипящей воды, кипятят еще около 2 мин (пока раствор не станет прозрачным) и фильтруют горячим. Вместо фильтрования можно дать крахмалу осесть на дно сосуда и при титровании пользоваться только верхним слоем совершенно отстоявшейся жидкости.

Растворы крахмала являются хорошим питательным субстратом для микроорганизмов и потому скоро портятся. Более устойчивый раствор крахмала можно получить, прибавляя к нему несколько мг HgI_2 .

С каплей 0,02 н раствора йода, прибавленной к 50 мл воды, 2–3 мл раствора крахмала должны давать синюю окраску. Если она получается не синей, а фиолетовой или буровой, это указывает на непригодность крахмала в качестве индикатора.

Вопросы для самоконтроля

- 1 В чем состоит особенность метода йодометрии?
- 2 Как действуют NaOH и Na_2CO_3 на раствор йода? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
- 3 Почему при йодометрическом определении окислителей употребляют избыток KI ?

Задачи

1 На титрование раствора, содержащего 2,5 г технического натрия тиосульфата, пошло 81,5 мл 0,100 н раствора йода. Вычислите массовую долю $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в техническом образце.

2 Для определения H_2S к 25,00 мл его раствора прибавили 50,00 мл 0,01960 н раствора йодида, после чего избыток не вошедшего в реакцию йода оттитровали 0,02040 н раствором натрия тиосульфата, которого затрачено 11,00 мл. Сколько граммов H_2S содержится в 1 л исследуемого раствора? (это обратное титрование).

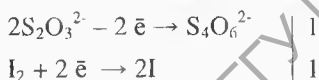
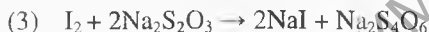
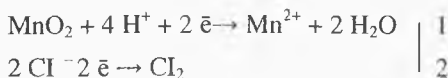
3 К подкисленному раствору калия йодида прилили 20,0 мл 0,1133 н раствора KMnO_4 и выделившийся йод оттитровали 25,9 мл раствора натрия тиосульфата. Вычислите нормальность раствора натрия тиосульфата.

Примеры решения и оформления задач

Пример 1 Навеска руды массой 0,2 г, содержащая MnO_2 , была обработана избытком концентрированной соляной кислоты. Образовавшийся при этом хлор был поглощен раствором калия йодида. Выделившийся йод был оттитрован 0,052 н раствором натрия тиосульфата и его израсходовано на титрование 42,5 мл. Определите массовую долю MnO_2 в руде.

Решение

Запишем уравнения всех протекающих реакций:



На основании уравнений 1–3 составим цепочку превращений с учетом химических количеств реагирующих веществ:



Количество вещества эквивалента (n_3) вычисляем по формуле:

$$n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C_n \cdot V = 0,052 \cdot 0,0425 = 0,00221 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / z = 0,00221 / 1 = 0,00221 \text{ моль}$$

$$n(\text{MnO}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / 2 = 0,00221 / 2 = 0,001105 \text{ моль}$$

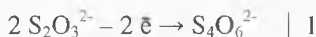
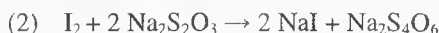
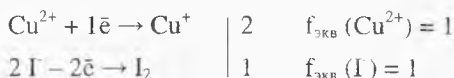
Рассчитываем массу и массовую долю MnO_2 в навеске руды:

$$m(\text{MnO}_2) = n \cdot M = 0,001105 \cdot 87 = 0,09644 \text{ г}$$

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{образца}}} \cdot 100 \% = \frac{0,09644}{0,2} \cdot 100 \% = 48,1 \%$$

Пример 2 К подкисленному раствору, содержащему 0,2812 г сульфата меди (II), прибавили избыток раствора калий йодида. Выделившийся йод был оттитрован раствором натрия тиосульфата, и его израсходовано на титрование 18,99 мл. Вычислите титр и нормальность раствора натрия тиосульфата.

Решение



Исходя из закона эквивалентов, $n_3(\text{CuSO}_4) = n_3(\text{I}_2) = n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
 $n_3(\text{CuSO}_4) = m / M_3 = m / (M \cdot f_{\text{экв}}) = 0,2812 / (160 \cdot 1) = 0,0017575$ моль,
 следовательно и $n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0017575$ моль.

Нормальность и титр раствора натрий тиосульфата рассчитываем по формулам:

$$C_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{n_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V} = \frac{0,0017575}{0,01899} = 0,09255 \text{ моль/л}$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_n \cdot M_r(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} = \frac{0,09255 \cdot 158}{1000} = 0,0146226 \text{ г/мл}$$

Лабораторная работа

Цель: Ознакомление с теоретическими основами йодометрии; приобретение навыков по йодометрическому титрованию и выполнению количественных расчетов.

Материалы и оборудование: бюретка, пипетки на 10 мл, мерный цилиндр, градуированные пипетки (5 мл и 2 мл) для растворов KI и крахмала, колбы для титрования, воронки и часовые стекла, стандартные растворы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и I_2 , рабочий раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2н растворы H_2SO_4 и HCl , раствор KI; исследуемые растворы CuSO_4 , аскорбиновой кислоты.

Метод йодометрии находит применение для точного количественного определения широкого спектра веществ в растворах, в том числе в биологических объектах.

Метод йодометрии основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с обратимым превращением I_2 в ионы I^- :



По сравнению с другими титриметрическими методами метод йодометрии отличается высокой степенью точности и надежности полученных данных.

Опыт 1 Установление титра и нормальности рабочего раствора тиосульфата натрия по дихромату калия

Заполните бюретку рабочим раствором $Na_2S_2O_3$, точную концентрацию которого следует установить. В колбы для титрования при помощи мерного цилиндра налейте по 10 мл 2 н раствора H_2SO_4 и по 10 мл KI . При этом раствор должен оставаться бесцветным. Затем при помощи аналитической пипетки внести в каждую колбу по 10 мл стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$. Закройте колбу часовым стеклом и поставьте в темное место на 3–5 мин. до завершения протекания реакции. После этого выделившийся йод быстро титруйте раствором тиосульфата натрия, сначала без крахмала до изменения окраски от темно-коричневой до светло-желтой (соломенной), а затем добавьте 1–2 мл раствора крахмала (раствор становится синим) и продолжайте медленно титровать, энергично перемешивая содержимое колбы, до полного исчезновения синей окраски от последней добавленной капли $Na_2S_2O_3$ и появления голубовато-зеленой (присутствие в растворе катионов Cr^{3+}).

Отсчитайте по бюретке объем рабочего раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование. Титрование повторите 3 раза. По результатам титрования рассчитайте нормальность и титр раствора тиосульфата натрия. Полученные данные занесите в таблицу 4.1.

Таблица 4.1

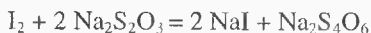
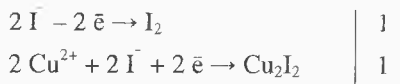
$V(K_2Cr_2O_7)$, мл	$V(Na_2S_2O_3)$, мл	$V_{cp}(Na_2S_2O_3)$, мл	$C_H(Na_2S_2O_3)$, моль/л	$T(Na_2S_2O_3)$, г/мл
10,0				
10,0				
10,0				

Опыт 2 Определение массы меди в исследуемом растворе

Количественное определение меди основано на реакциях:



телесного
цвета



Для количественного определения Cu^{2+} используют 40–60-кратный избыток KI. Особенностью этой реакции является то, что она ускоряется в присутствии небольшого количества кислоты. Для подкисления обычно используются 1 М H_2SO_4 , т. к. соляная кислота затрудняет восстановление меди, образуя комплексное соединение иона меди с хлорид-ионами.

Получите у лаборанта исследуемый раствор в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. Отберите при помощи аналитической пипетки по 10 мл полученного раствора в колбы для титрования, добавьте по 0,4–0,5 г кристаллического KI и по 5 мл 2 н раствора серной кислоты. Накрыв колбу часовым стеклом, оставьте смесь (для завершения реакции) в темноте на 5 мин. После этого оттитруйте раствор рабочим раствором тиосульфата натрия, прибавляя крахмал в самом конце титрования. Оттитрованный раствор имеет цвет слоновой кости вследствие наличия труднорастворимого йодида меди (I).

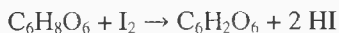
Титрование повторяют 3 раза. Для каждого результата титрования, рассчитывают нормальность, титр и массу меди в исследуемом растворе CuSO_4 . Полученные данные занесите в таблицу 4.2, выполните статистическую обработку полученных результатов.

Таблица 4.2

$V(\text{CuSO}_4)$, мл	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	$C_{\text{H}}(\text{CuSO}_4)$, моль/л	$m(\text{CuSO}_4)$, г
10,0			
10,0			
10,0			

Опыт 3 Определение аскорбиновой кислоты йодометрическим методом

Количественное определение аскорбиновой кислоты основано на реакции окисления ее йодом. При этом образуется окисленная форма аскорбиновой кислоты – дегидроаскорбиновая кислота:



Кислотный характер аскорбиновой кислоты обусловлен наличием енольных гидроксогрупп в ее молекуле.

Заполните бюретку стандартным раствором йода. В колбы для титрования отберите по 10 мл исследуемого раствора аскорбиновой кислоты и добавьте по 2 мл раствора крахмала. Содержимое колбы оттитруйте стандартным раствором йода до появления стойкого слабо-синего окрашивания. Титрование повторите до получения трех сходящихся результатов. По среднему значению объема йода, израсходованного на титрование, рассчитайте нормальность раствора и массу аскорбиновой кислоты в 10 мл раствора. Полученные данные занесите в таблицу 4.3.

Таблица 4.3

V(аск. к-ты), мл	V(I ₂), мл	C _н (аск. к-ты), моль/л	T(аск. к-ты), г/мл	m (аск. к-ты), г
10,0				
10,0				
10,0				

Занятие 5

Комплексонометрический метод анализа

5.1 Теоретические основы комплексонометрии

5.2 Индикаторы комплексонометрии, принцип их действия

5.3 Способы комплексонометрического титрования.

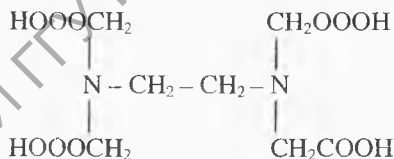
Основные понятия по теме

В аналитических лабораториях широко применяют методы анализа, основанные на использовании реакций, сопровождающихся образованием комплексных соединений катионов с органическими реагентами – комплексонами. Образующиеся соединения называют внутримолекулярными (хелатными, хелатными) солями.

Комплексонами обычно называют органические соединения, представляющие собой производные аминополикарбоновых кислот.

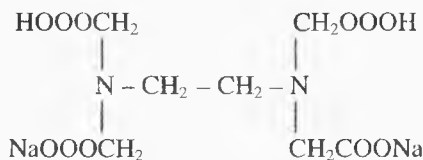
Простейший комплексон – нитрилотриуксусная кислота (НТА, комплексон I, сокращено H_2Y): $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$.

Наибольшее значение имеет четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, комплексон II, сокращено H_4Y):



Комплексоны наряду с карбоксильными группами ($-\text{COOH}$) содержат аминный азот. Благодаря такому строению эти соединения отличаются мульти(поли)дентантностью, т. е. способностью образовывать сразу несколько координационных связей с ионами металлов-комплексобразователей.

На практике обычно применяют двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, Na -ЭДТА, комплексон III или трилон Б, сокращено $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$):



Ион этилендиаминтетрауксусной кислоты с ионом металла образует до шести связей через атомы кислорода карбоксильных групп и атомы азота. Один ион комплексона заменяет несколько монодентантных лигандов. При титровании ЭДТА солей металлов-комплексобразователей протекают следующие реакции:



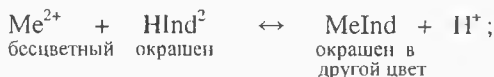
Согласно приведенным уравнениям, 1 моль реагирующих с Na-ЭДТА катионов, независимо от их степени окисления, связывает 1 моль Na-ЭДТА. Равновесия данных превращений смещены вправо, т. к. получаемые комплексные соединения являются очень прочными. Кроме того, в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна полнота протекания этих реакций увеличивается при повышении pH раствора, т. е. при связывании ионов водорода щелочью. Однако следует иметь в виду, что при повышении pH раствора в осадок может выпадать гидроксид металла. Поэтому при использовании комплексонов в аналитических целях требуется создание оптимального значения pH раствора, зависящего от прочности комплекса и растворимости соответствующего гидроксида.

Например, ион железа (III) образует как прочный комплекс с Na-ЭДТА, так и очень малорастворимый гидроксид. Поэтому реакция комплексообразования может протекать при pH не выше 3.

Катион Ca^{2+} образует менее прочный комплекс и сравнительно хорошо растворимый гидроксид. Он наиболее полно реагирует с Na-ЭДТА при pH 9–10. Определенное значение pH раствора достигается при помощи буферных растворов.

Точку эквивалентности в комплексометрии устанавливают с помощью индикаторов, представляющих собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения (металл-индикаторы). Получаемые при этом комплексные соединения менее устойчивы, чем внутрикомплексные соли, образуемые определяемыми катионами с комплексонами. Поэтому в процессе титрования комплексном растворе, содержащем окрашенное комплексное соединение, образуемое катионами с индикатором, в точке эквивалентности наблюдается изменение окраски раствора. Это объясняется тем, что комплексное соединение индикатора разрушается и индикатор выделяется в свободном

виде. Так как окраска комплексного соединения индикатора отличается от окраски свободного индикатора, то происходит изменение окраски титруемого раствора. Схематично это можно представить следующим образом:



Таким образом, металл-индикатор реагирует на изменение концентрации катиона аналогично тому, как кислотно-основной индикатор ведет себя при изменении pH титруемого раствора.

Индикатором на ионы магния, меди, цинка, марганца, алюминия др. является *эриохром черный Т*. Сам индикатор окрашен в синий цвет, а его комплексы с металлами имеют красное окрашивание. Уравнение реакции можно представить в следующем виде:



Другим широко распространенным металл-индикатором является *мурексид* (пурпурат аммония), образующий устойчивые комплексные соединения с катионами кальция, никеля, кобальта, меди и др.

Мурексид представляет собой темно-красный порошок, водный раствор которого окрашен в фиолетовый цвет, изменяющийся в зависимости от среды: pH < 9 – красно-фиолетовый, pH > 11 – сине-фиолетовый. В процессе титрования солей кальция и других металлов в присутствии мурексида в точке эквивалентности наблюдается изменение красного цвета раствора в сине-фиолетовый цвет.

В настоящее время разработаны комплексонометрические методы определения более 80 химических элементов.

Существуют следующие способы проведения комплексонометрического титрования.

Прямое титрование – наиболее распространенный прием. К анализируемому раствору прибавляют раствор титранта (например, ЭДТА) до тех пор, пока не будет достигнута точка эквивалентности, которую устанавливают посредством индикаторов или потенциометрически. По результатам титрования рассчитывают содержание определяемого элемента.

Прямое титрование удобно применять, если есть возможность подобрать соответствующий индикатор и если взаимодействие между катионом металла и ЭДТА происходит достаточно быстро.

Точность титрования определяется изменением концентрации ионов металла вблизи точки эквивалентности. Зависимость этой величины от количества прибавленного титранта выражают графически в виде кривой титрования, на оси ординат которой откладывают $-\lg [M] = p[M]$, а на оси абсцисс – объем рабочего раствора, израсходованного на титрование.

Обратное титрование используют в том случае, когда для прямого титрования нельзя подобрать соответствующий индикатор, или когда катионы металла очень медленно взаимодействуют с титрантом, или когда при благоприятных значениях pH определяемый ион металла осаждается в виде гидроксокомплексов. Во всех этих случаях к титруемому раствору прибавляют избыток ЭДТА, раствор оставляют на некоторое время, чтобы произошла реакция, или ускоряют процесс взаимодействия, подогревая раствор. Затем избыток ЭДТА титруют раствором второго металла, для которого реакция с комплексом соответствует всем предъявляемым требованиям.

При обратном титровании комплекс определяемого металла с ЭДТА на определение точки эквивалентности практически не влияет, так как он образуется медленно и также, как правило, медленно разлагается. Кривая обратного титрования идентична кривой прямого титрования, но противоположна по направлению.

Титрование по методу вытеснения применяют в тех же случаях, что и обратное. Вытеснительное титрование может до некоторой степени повысить селективность определения ряда ионов. К раствору определяемого металла прибавляют избыток комплексоната металла определенной концентрации. Обычно применяют комплексонат магния. При этом происходит реакция вытеснения:



после чего вытесненные ионы магния титруют комплексом.

Если реакция между ионами M^{n+} и комплексонатом магния проходит медленно, необходимо раствор оставить постоять или ускорить реакцию нагреванием. Селективность реакций в этом случае повышается за счет того, что ионы металлов, которые образуют менее прочные комплексы по сравнению с комплексом магния, практически не будут мешать определению.

При выборе комплексоната металла для использования в качестве

рабочего раствора (в нашем случае MgY^{2-}) необходимо соблюдать условие, чтобы вытеснительная реакция проходила достаточно полно: $K(\text{MY}^{(n-4)+}) \gg K(\text{MgY}^{2-})$.

Обменная реакция протекает также при прямом титровании, если для индикации точки эквивалентности применяют металлохромный индикатор, который образует комплекс с дополнительно введенным металлом. Концентрация этого металла должна быть очень низкой, а устойчивость комплекса с индикатором должна быть намного меньше по сравнению с устойчивостью комплекса данного металла с ЭДТА. Кроме того, комплексонат этого металла должен быть намного менее устойчив по сравнению с комплексонатом определяемого металла, т. е. должны соблюдаться условия: $K(\text{XY}) \gg K(\text{MY}) \gg K(\text{MInd})$.

Косвенные способы титрования. Существует несколько вариантов косвенных методов. Например, определяемые ионы можно осадить, а затем определить ионы металла в осадке.

При взбалтывании растворов различных солей с амальгамой цинка происходит обменная реакция, более электроположительные металлы переходят в амальгаму, а ионы цинка переходят в раствор. После определения содержания перешедшего в раствор цинка рассчитывают содержание определяемого металла.

Вопросы для самоконтроля

- 1 Что такое комплексонометрия и комплексоны?
- 2 Какой рабочий раствор используется в комплексонометрии?
- 3 Почему комплексонометрическое титрование проводят в присутствии буферной системы?
- 4 Какие вещества используются в комплексонометрии в качестве первичных стандартов?

Задачи

1 Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем в избытке 1 моль/л NH_3 .

2 Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем, кроме того, 6,5 г/л KCN.

3 Найти массу серебра, находящегося в виде ионов в 0,5 л 0,1 М раствора ди(тиосульфато)аргентата натрия $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, содержащем, кроме того, 0,1 моль/л тиосульфата натрия.

4 Выпадет ли осадок галогенида серебра при прибавлении к 1 л 0,1 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащему 1 моль/л аммиака: а) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KBr ; б) $1 \cdot 10^{-5}$ моль KI , если $\text{ПР}(\text{AgBr}) = 6 \cdot 10^{-13}$, $\text{ПР}(\text{AgI}) = 1,1 \cdot 10^{-16}$?

Примеры решения и оформления задач

Пример 1 Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN .

Решение

Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению:



В присутствии избытка ионов CN^- , создаваемого при диссоциации KCN , это равновесие смещено влево настолько, что количеством ионов CN^- , образующихся при вторичной диссоциации, можно пренебречь. Тогда $[\text{CN}^-] = C_{\text{KCN}} = 0,01$ моль/л. По той же причине равновесная концентрация ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ равна общей концентрации комплексной соли (0,05 моль/л).

По условию задачи:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 1,1 \cdot 10^{-21}$$

Отсюда выражаем концентрацию ионов Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,05}{(0,01)^2} = 5,5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

Пример 2 Растворы солей кадмия образуют со щелочами осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а с сероводородом – осадок CdS . Чем объяснить, что при

добавлении щелочи к 0,05 М раствору $K_2[Cd(CN)_4]$, содержащему 0,1 моль/л KCN, осадок не образуется, тогда как при пропускании через этот раствор сероводорода выпадает осадок CdS?
 $K_{\text{нест}} [Cd(CN)_4]^{2-} = 7,8 \cdot 10^{-18}$.

Решение

Условия образования осадков $Cd(OH)_2$ и CdS могут быть записаны следующим образом:

$$[Cd^{2+}] [OH^-]^2 > PP(Cd(OH)_2) = 4,5 \cdot 10^{-15};$$

$$[Cd^{2+}] [S^{2-}] > PP(CdS) = 8 \cdot 10^{-27}.$$

В растворе комплексной соли при заданных условиях концентрация ионов Cd^{2+} вычисляется по уравнению (см. пример 1):

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_{\text{нест}} \cdot [Cd(CN)_4]^{2-}}{[CN^-]^4} = \frac{7,8 \cdot 10^{-18} \cdot 0,05}{(0,1)^4} = 3,9 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$$

Тогда концентрация ионов OH^- , достаточная для осаждения гидроксида кадмия, найдется из неравенства:

$$[OH^-] > \sqrt{\frac{PP_{Cd(OH)_2}}{[Cd^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-15}}{3,9 \cdot 10^{-15}}} \approx 1 \text{ моль/л}$$

Таким образом, в рассматриваемой системе при концентрациях ионов OH^- меньших, чем 1 моль/л, равновесие



смещено в сторону образования комплексного иона.

Условие образования осадка сульфида кадмия из заданного раствора тетрацианокадмата калия выразится неравенством:

$$[S^{2-}] > \frac{PP_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{8,0 \cdot 10^{-27}}{3,9 \cdot 10^{-15}} \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Следовательно, даже при малых концентрациях сульфид-иона равновесие $[Cd(CN)_4]^{2-} + S^{2-} \leftrightarrow CdS + 4 CN^-$ практически полностью смещено в сторону образования сульфида кадмия.

Лабораторная работа

Цель: изучение теоретических основ метода комплексонометрии, широко применяемого в аналитических исследованиях; приобретение навыков по комплексонометрическому титрованию и выполнению количественных расчетов.

Материалы и оборудование: бюретки, аналитические пипетки, мерные колбы, колбы для титрования, стеклянные воронки, мерные цилиндры, конические колбы, растворы аммиачно-аммонийного буфера, аммиака, аммония хлорида, стандартного раствора трилона Б, металл-индикаторы – мурексид, эриохром черный, исследуемые растворы.

Опыт 1 Комплексонометрическое определение кальция

Получите у лаборанта исследуемый раствор соли кальция в мерной колбе на 50 мл и доведите объем до метки дистиллированной водой. Приготовьте **аммиачно-аммонийный буферный** раствор, для чего в коническую колбу вместимостью 100 мл отберите мерным цилиндром по 20 мл 20 %-ных растворов аммиака и аммония хлорида.

В каждую колбу для титрования внесите по 10 мл исследуемого раствора при помощи аналитической пипетки; затем мерным цилиндром добавьте по 2 мл аммиачно-аммонийного буфера и по 3 капли раствора мурексида. Заполните бюретку стандартным раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/л и титруйте до перехода вишнево-красной окраски в синюю.

По результатам анализа рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр кальция в исследуемом растворе, а также его массу в 50 мл раствора. Полученные данные занесите в таблицу 5.1.

Таблица 5.1

$V(\text{Ca}^{2+})$, мл	$V(\text{ЭДТА})$, мл	$C_n(\text{Ca}^{2+})$, моль/л	$T(\text{Ca}^{2+})$, г/мл	$m(\text{Ca}^{2+})$, г
10,0				
10,0				
10,0				

Опыт 2 Определение общей жесткости воды

Жесткость воды зависит от содержания в ней солей многозарядных

катионов, чаще всего Ca^{2+} и Mg^{2+} , и ее выражают суммарным количеством вещества эквивалента этих и других многозарядных катионов в 1 л воды. Все катионы образуют прочные комплексы с трилоном Б. Поэтому комплексонометрическое титрование образцов воды оказывается прекрасным методом определения общей (суммарной) жесткости. Индикатор эриохром черный Т образует окрашенный комплекс с ионом магния, который характеризуется наибольшей константой устойчивости среди комплексонов многозарядных ионов. Поэтому в ходе анализа комплексон реагирует с ионами магния в последнюю очередь, что и обеспечивает определение суммарной жесткости.

Приготовьте аммиачно-аммонийный буфер, как описано в опыте 1. Мерной пипеткой отберите в колбы для титрования 10 мл анализируемой воды. добавьте 2 мл буферного раствора и добавьте по 10 мг (на кончике стеклянного шпателя) эриохрома черного Т. Заполните бюретку стандартным раствором Na-ЭДТА и титруйте исследуемый раствор до перехода окраски из красной в синюю с зеленоватым оттенком. В конце титрования титрант добавляйте медленно (с промежутком 5–8 секунд между каплями), следя за постепенным изменением окраски. Сделав отсчет показания бюретки, следует добавить еще 1 каплю титранта, чтобы убедиться, что окраска больше не изменяется. Титрование повторите до получения трех сходящихся результатов.

Из совокупности результатов титрования найдите среднее арифметическое значение объема титранта и рассчитайте жесткость воды (Ж) по формуле:

$$Ж = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000 \text{ (ммоль/л)}$$

Результаты опыта занесите в таблицу 5.2.

Таблица 5.2

$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	$V(\text{ЭДТА})$, мл	Ж, ммоль/л
10,0		
10,0		
10,0		

Литература

- 1 Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии : в 2 т. Т. 2 / Ю. А. Золотов. – Мн. : Высшая школа, 1999. – 845 с.
- 2 Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии : в 2 т. Т. 2 / Ю. А. Золотов. – Мн. : Высшая школа, 1996. – 461 с.
- 3 Васильев, В. П. Аналитическая химия : в 2 т. Т. 2 / В. П. Васильев. – Мн. : Высшая школа, 1989. – 420 с.
- 4 Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия : в 2 т. Т. 2 / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – Мн. : Высшая школа, 1990. – 384 с.
- 5 Мечковский, С. А. Аналитическая химия / С. А. Мечковский. – Мн. : Университетское, 1991. – 333 с.
- 6 Кунце, У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт – М. : Мир, 1997. – 424 с.
- 7 Введение в химию биогенных элементов и химический анализ / Е. В. Барковский [и др.]; под общ. ред. Е. В. Барковского. – Мн. : Высшая школа, 1997. – 176 с.
- 8 Аналитическая химия : учеб.-метод. комплекс / В. Г. Свириденко [и др.]. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2004. – 278 с.

Приложение А (справочное)

Справочные таблицы

Таблица А1 – Произведение растворимости
важнейших малорастворимых веществ

Формула вещества	ПР	$p\text{ПР} = -\lg \text{ПР}$
AgAsO_4	$1,0 \cdot 10^{-22}$	22,0
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,75
BaCO_3	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaC_2O_4	$2,6 \cdot 10^{-9}$	8,64
SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
$\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{Cr}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{Fe}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	37,20
$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{Al}^{3+}, 3\text{OH}^-)$	$1,0 \cdot 10^{-32}$	32,0
$\text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{Zn}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15
$\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{Cd}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
$\text{Co}(\text{OH})_2 (\text{Co}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	14,80
$\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{Cu}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66

Примечание:

$$\text{ПР}_k \cdot A_{\text{An}} = a_k^m \cdot a_{\text{An}}^n,$$

где a_k – активность катиона; a_{An} – активность аниона.

Показатель произведения растворимости $p\text{ПР}$ – логарифм произведения растворимости, взятый с обратным знаком

Таблица А2 – Константы ионизации кислот и оснований
(константы кислотности и основности)

Название вещества	Формула	$K_{a \cdot b}$
Одноосновные (однокислотные)		
Азотистая	HNO_2	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Фтористоводородная	HF	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Цианистоводородная	HCN	$6,5 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная	HCOOH	$1,80 \cdot 10^{-4}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Аммиак	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Двухосновные (двухкислотные)		
Сернистая K_1 K_2	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная K_1 K_2	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $1,3 \cdot 10^{-13}$
Кремневая K_1 K_2	H_2SiO_3	$1 \cdot 10^{-10}$ $2 \cdot 10^{-12}$
Свинца гидроксид K_1 K_2	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$8,71 \cdot 10^{-4}$ $1,51 \cdot 10^{-8}$
Трехосновные		
Борная K_1	H_3BO_3	$5,75 \cdot 10^{-10}$
Фосфорная K_1 K_2 K_3	H_3PO_4	$7,08 \cdot 10^{-3}$ $6,17 \cdot 10^{-8}$ $4,68 \cdot 10^{-13}$

Таблица А3 – Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем по отношению к нормальному водородному электроду

Окисленная форма	+ne	Восстановленная форма	E^0 , В
F_2	+2e	2F	+2,87
$H_2O_2 + 2H^+$	+2e	2H ₂ O	+1,77
$MnO_4^- + 8H^+$	+5e	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
Cl_2	+2e	2Cl ⁻	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	+6e	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
Br_2	+2e	2Br ⁻	+1,06
$NO_3^- + 3H^+$	+2e	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
$O_2 + 4H^+$ (pH 7)	+4e	2H ₂ O	+0,82
Fe^{3+}	+e	Fe^{2+}	+0,77
$O_2 + 2H^+$	+2e	H ₂ O ₂	+0,69
$MnO_4^- + 2H_2O$	+3e	$MnO_2 + 4OH^-$	+0,59
MnO_4^-	+e	MnO_4^{2-}	+0,57
I_2	+2e	2I ⁻	+0,54
$H_2SO_3 + 4H^+$	+4e	$S + 3H_2O$	+0,45
$SO_4^{2-} + 8H^+$	+6e	$S + 4H_2O$	+0,36
Cu^{2+}	+2e	Cu^0	+0,34
$SO_4^{2-} + 4H^+$	+2e	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,20
$S_4O_6^{2-}$	+2e	$2S_2O_3^{2-}$	+0,08
2H ⁺	+2e	H ₂	0,00
$O_2 + 2H_2O$	+2e	$H_2O_2 + 2OH^-$	-0,076
$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	+3e	$Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13
2H ⁺ (pH 7)	+2e	H ₂	-0,414
S	+2e	S^{2-}	-0,508
Zn^{2+}	+2e	Zn^0	-0,76
Al^{3+}	+3e	Al^0	-1,67

Таблица А4 – Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион и схема его диссоциация	Константа нестойкости, К
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,75 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{AgS}_2\text{O}_3]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,76 \cdot 10^{18}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,33 \cdot 10^{13}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$6,2 \cdot 10^{-36}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$2,2 \cdot 10^{22}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$

Установа адукацыі
"Гомельскі дзяржаўны ўніверсітэт
імя Францыска Скарыны"
БІБЛІЯТЭКА

Учебное издание

СВИРИДЕНКО Валентина Григорьевна
ДРОЗДОВА Наталья Ивановна
ХАДАНОВИЧ Альбина Викторовна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

по разделу «Количественный анализ»

для студентов специальностей

1 – 31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)»,

1 – 51 01 01 «Геология и разведка месторождений
полезных ископаемых»

Редактор *В. И. Шкредова*

Корректор *В. В. Калужина*

Лицензия № 02330/0549481 от 14.05.09.

Подписано в печать 11.12.09. Формат 60х84 ¹/₁₆.

Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 4,18.

Уч.-изд. л. 4,57. Тираж 100 экз. Заказ № 426.

1340-00

Отпечатано с оригинала-макета на ризографе
учреждения образования

«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Лицензия № 02330/0150450 от 03.02.09.

246019, г. Гомель, ул. Советская, 104