

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Рекомендовано

*учебно-методическими объединениями высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию,
по образованию в области природопользования и лесного хозяйства
в качестве учебно-методического пособия по дисциплине
«Аналитическая химия» для студентов высших учебных заведений
специальностей 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств»,
1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины»*

Минск 2007

УДК 543.062(075.8)
ББК 24.4я7
К 56

Рецензенты:

кафедра аналитической химии БГУ

(зав. кафедрой профессор, доктор химических наук Е. М. Рахманько);
доцент кафедры химии БГПУ им. Максима Танка,
кандидат химических наук *Е. И. Плюгачева*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Коваленко, Н. А.

К56 Химические методы количественного анализа : учеб.-метод. пособие по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов специальностей 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко. – Минск : БГТУ, 2007. – 84 с.

ISBN 978-985-434-713-4.

Предлагаемое пособие содержит описание лабораторных работ по количественному химическому анализу, краткие теоретические введения по основным темам, правила и приемы работы в аналитической лаборатории. Для организации самостоятельной работы приводятся программы коллоквиумов и индивидуальные задания.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям «Технология полиграфических производств» и «Химическая технология переработки древесины».

УДК 543.062(075.8)
ББК 24.4я7

ISBN 978-985-434-713-4

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2007
© Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н., 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия, являясь фундаментальной наукой, имеет большое практическое значение, поскольку без данных химического анализа о содержании основных и примесных компонентов в сырье, полупродуктах или конечных продуктах производства невозможна правильная организация технологического процесса. Одним из разделов аналитической химии являются химические методы анализа, основанные на использовании реакций нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования.

Задачей данного пособия является осмысленное усвоение студентами теоретического материала по химическим методам количественного анализа, приобретение умений и навыков экспериментальной работы. Выполнение лабораторного практикума по количественному анализу способствует выработке у студентов четкости действий, собранности, внимания и предельной аккуратности.

Пособие охватывает основные разделы курса «Аналитическая химия» и содержит описание лабораторных работ по количественному химическому анализу. В нем изложены общие правила работы в лаборатории с химической посудой и реактивами, правила техники безопасности, а также приемы основных химико-аналитических операций. Большинство лабораторных работ имеет краткие теоретические вступления, позволяющие осмысленно провести количественные определения. Выбор лабораторных работ проведен с учетом будущей специализации студентов «Технология полиграфических производств» и «Химическая технология переработки древесины».

Для приобретения студентами навыков расчетов, относящихся к химическим методам анализа, в пособие включены индивидуальные задания для самоподготовки и приведены подробные решения типовых задач по основным разделам курса. В комплексе с описанием лабораторных работ в пособии приведены планы коллоквиумов для самоподготовки и примеры составления отчетов по результатам гравиметрических и титриметрических определений.

При составлении пособия использован многолетний опыт и традиции кафедры аналитической химии, учтены замечания и пожелания коллег по работе и студентов.

1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Требования безопасности при выполнении лабораторных работ

1. К работе в лаборатории допускаются студенты только после инструктажа преподавателем по вопросам охраны труда и росписи об этом в соответствующем журнале.

2. Все присутствующие должны работать в халатах для предотвращения попадания химических веществ на одежду и открытые поверхности тела.

3. Все присутствующие должны соблюдать дисциплину. Категорически запрещено курение, употребление пищи и напитков.

4. При работе необходимо соблюдать чистоту и порядок как на своем рабочем месте, так и в вытяжных шкафах. Пролитые или просыпанные реактивы, а также разбитую посуду на рабочих местах или на полу необходимо немедленно убрать.

5. Все работы, связанные с выделением вредных или пожароопасных паров или газов, следует проводить в вытяжных шкафах.

6. Нельзя пользоваться надбитой или треснувшей посудой.

7. Во избежание попадания на лицо брызг кипящей жидкости нельзя наклоняться над сосудом.

8. При разбавлении концентрированных кислот необходимо вливать *кислоту в воду*.

9. Химический стакан с горячей жидкостью переносится двумя руками после обертывания его полотенцем, не прижимая к себе.

10. Нельзя набирать растворы в пипетку ртом. Для этой цели следует применять резиновую грушу.

11. Остатки и отходы растворов перед сливом в канализацию необходимо нейтрализовать.

12. Нельзя использовать вещества и растворы из посуды без этикеток и надписей.

13. Реактивы общего пользования, находящиеся в вытяжном шкафу, нельзя уносить на свои рабочие места.

14. Запрещается использовать неисправные электроприборы (повреждена изоляция проводов, выключатели, розетки и т. д.).

15. Запрещается оставлять без присмотра включенные в сеть электронагревательные и другие приборы.

16. По окончании работы необходимо отключить электрооборудование, вымыть посуду и убрать свое рабочее место.

1.2. Первая помощь при несчастных случаях

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, – порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. В особо серьезных случаях необходимо немедленно обратиться к врачу.

Для оказания помощи в лабораториях имеется аптечка. Основные правила первой помощи заключаются в следующем.

1. При ранении стеклом удалите осколки из раны, смажьте края раны раствором йода и перевяжите бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, а затем обработайте место ожога разбавленной уксусной кислотой в случае ожога щелочью или раствором соды в случае ожога кислотой. После этого снова промойте пораженное место водой.

3. При ожоге горячими предметами обожженное место обработайте свежеприготовленным раствором перманганата калия, смажьте обожженное место мазью от ожога или вазелином.

4. При химических ожогах глаз обильно промойте их водой, используя глазную ванночку, а затем немедленно обратитесь к врачу.

1.3. Организация лабораторных занятий

Лабораторные работы по количественному химическому анализу выполняются *индивидуально*. К выполнению лабораторной работы допускаются студенты, которые:

✓ составили письменные отчеты и защитили ранее выполненные работы;

✓ прошли инструктаж по технике выполнения лабораторной работы;

✓ сдали допуск по теоретическим вопросам (устное собеседование с преподавателем).

Студенты, **не оформившие отчеты** и **не защитившие** более двух работ, **не допускаются** к выполнению последующих лабораторных работ.

Лабораторные работы считаются выполненными успешно, если полученный студентом результат в пределах допустимой погрешности совпадает с истинным значением.

После выполнения каждого цикла работ проводится проверка усвоения теоретического материала – коллоквиум. К сдаче коллоквиума допускаются студенты, которые выполнили все лабораторные работы цикла, сдали и защитили индивидуальное задание по соответствующему разделу. Студенты, **не сдавшие коллоквиум** по предыдущему разделу, к выполнению последующих лабораторных работ **не допускаются**.

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Основные положения

Сущность гравиметрии заключается в точном измерении массы определяемого компонента, выделенного в свободном состоянии или в виде соединения определенного состава. Наибольшее распространение в аналитической практике получила гравиметрия по методу осаждения. В методе осаждения определяемый компонент выделяют в виде малорастворимого соединения, которое после соответствующей обработки (фильтрование, промывание, высушивание или прокаливание) взвешивают.

Процесс образования осадков протекает в несколько стадий. При этом различают три параллельно протекающих процесса:

- ✓ образование центров кристаллизации (первичных кристаллов);
- ✓ рост кристаллов;
- ✓ агрегация кристаллов.

Число и размер частиц осадка зависят от соотношения скорости образования центров кристаллизации и скорости роста кристаллов. Скорости обоих процессов определяются величиной относительного пересыщения Q :

$$Q = (C - S)/S,$$

где C – концентрация осаждаемого вещества в растворе, получаемая в момент внесения осадителя; S – растворимость.

При небольшом значении Q преимущественно происходит рост кристаллов и образуются *крупнокристаллические осадки*. Поэтому для получения крупнокристаллических осадков увеличивают растворимость S (повышение температуры растворов) или уменьшают концентрацию C (разбавление растворов, медленное добавление осадителя, перемешивание растворов). С увеличением относительного пересыщения процесс образования центров кристаллизации подавляет рост кристаллов, в результате чего образуется мелкодисперсный осадок. При выдерживании кристаллического осадка в контакте с маточным раствором происходит процесс старения (созревания) осадка, заключающийся в растворении мелких кристаллов и упорядочении роста крупных кристаллов.

С учетом механизма образования необходимо соблюдать *оптимальные условия осаждения кристаллических осадков*:

- 1) проводить осаждение из разбавленных растворов;
- 2) добавлять осадитель медленно, по каплям (особенно в начале осаждения), при интенсивном перемешивании;
- 3) проводить осаждение из горячих растворов;
- 4) оставлять осадок на «старение».

Образование **аморфных осадков** происходит в том случае, если растворимость осадков очень мала. При добавлении небольших количеств осадителя в системе образуются коллоидные растворы – диспергированные в растворе твердые частицы осаждаемого вещества размером $10^{-5} - 10^{-7}$ см. После образования твердой частицы осадка на ее поверхности адсорбируются ионы, входящие в состав малорастворимого соединения (первичный адсорбционный слой). В результате коллоидная частица приобретает положительный или отрицательный заряд. Под действием электростатических сил вокруг такой заряженной частицы образуется слой противоионов, часть которых прочно связана с первичным адсорбционным слоем, а часть находится в диффузном слое. Благодаря наличию двойного электрического слоя (первичного адсорбционного и противоионов) коллоидные частицы отталкиваются друг от друга. Другим фактором устойчивости коллоидных систем является сольватация, т.е. адсорбция молекул растворителя на поверхности коллоидных частиц.

Наличие двойного электрического слоя и сольватных оболочек препятствует процессу **коагуляции** – соединению коллоидных частиц в более крупные агрегаты и выпадению осадка. Коагуляции способствуют:

- ✓ добавление сильных электролитов;
- ✓ механическое воздействие (перемешивание, ультразвук);
- ✓ воздействие электрического поля;
- ✓ нагревание.

Роль перечисленных факторов заключается в разрушении сольватных оболочек и двойного электрического слоя вокруг частиц осадка. С учетом вышесказанного определены **оптимальные условия осаждения аморфных осадков**:

- 1) осаждать из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя;
- 2) осаждать из горячих растворов;
- 3) осаждать в присутствии электролита-коагулянта (лучше использовать летучие соли аммония);
- 4) осадитель добавлять быстро;

5) не оставлять на «старение» (во избежание загрязнения посторонними ионами за счет высокой удельной поверхности).

Для уменьшения адсорбированных примесей осадки промывают, используя *промывные жидкости*. В зависимости от природы образующегося осадка в состав промывных жидкостей должны входить:

- ✓ электролиты-коагулянты (для аморфных осадков);
- ✓ электролиты, содержащие одноименные с осадком ионы (для кристаллических осадков).

Результаты гравиметрических определений чаще всего выражают как массу определяемого компонента или его массовую долю в навеске анализируемого объекта. Для пересчета массы гравиметрической формы в массу определяемого компонента используют гравиметрический фактор (F):

$$F = \frac{a}{b} \cdot \frac{M_r(X)}{M_r(\text{гравиметр. формы})}.$$

Если гравиметрической формой является Fe_2O_3 , то для расчета массы железа (III) следует использовать

$$F = \frac{2M_r(\text{Fe})}{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

2.2. Техника выполнения основных операций

Осаждение. Проводят для выделения определяемого компонента из раствора в виде малорастворимого соединения. Осаждение считают *количественным*, если остаточная концентрация осаждаемого иона не превышает 10^{-6} моль/л.

Анализируемый раствор помещают в термостойкий стакан вместимостью 150–200 мл. В стакане находится палочка с резиновым наконечником, которую не вынимают из стакана до стадии фильтрования. Содержимое стакана нагревают, но не кипятят во избежание потерь за счет разбрызгивания раствора. Осадитель приливают по палочке и непрерывно перемешивают раствор после добавления каждой порции осадителя. Полноту осаждения проверяют, добавляя к раствору над осадком несколько капель осадителя. Если полнота осаждения достигнута, раствор над осадком

остаётся прозрачным. При появлении муты следует добавить ещё немного осадителя и вновь проверить полноту осаждения.

Фильтрация и промывание осадка. Проводят для отделения осадка от фильтрата и очистки осадка от примесных ионов.

Для отделения осадка от фильтрата используют фильтрующие тигли или бумажные фильтры. В гравиметрии для фильтрации применяют беззольные фильтры, масса золы которых после сжигания мала и указана на упаковке.

В зависимости от природы фильтруемого осадка используют фильтры различной пористости (табл. 2.1). Размер фильтра определяется объемом осадка, который должен занимать не более половины сложенного конусом фильтра.

Таблица 2.1

Виды фильтров, используемых в гравиметрии

Вид фильтра	Назначение
«Синяя лента»	Наиболее плотные; для фильтрации мелкокристаллических осадков (например, $BaSO_4$)
«Белая лента»	Средней плотности; для фильтрации осадков средней дисперсности (например, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$)
«Красная» или «черная лента»	Наименее плотные; для фильтрации крупнокристаллических и аморфных осадков (например, $Fe(OH)_3$)

Перед началом фильтрации подходящий по пористости и размеру фильтр складывают, помещают в воронку и разворачивают таким образом, чтобы образовался конус (рис. 2.1). Фильтр смачивают дистиллированной водой и плотно прижимают его к стенкам воронки. Край фильтра должен находиться ниже края воронки на 5–8 мм. Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива так, чтобы носик воронки был на 5–10 мм ниже верхнего края стакана, в который собирают фильтрат и промывные воды, и касался внутренней поверхности стакана.

Фильтрация проводят *методом декантации*. При этом способе фильтрации *осадок должен оставаться на дне стакана*. Стакан с осадком подносят к воронке, вынимают палочку и помещают ее почти вертикально над воронкой ближе к той части фильтра, где он сложен втрое (рис. 2.1, д). При этом палочка не должна касаться фильтра. Проводя носиком стакана по палочке, наклоняют стакан над воронкой и сливают (декантируют) жидкость

на фильтр. Уровень жидкости должен находиться на 4–5 мм ниже края фильтра. В противном случае часть осадка может подняться выше уровня фильтра и перейти через край. Если жидкость проходит сквозь фильтр медленно, стакан приводят в вертикальное положение, проводя его носиком по палочке. Палочку помещают в стакан, стараясь не взмутить осадок, и ставят стакан с осадком на стол.

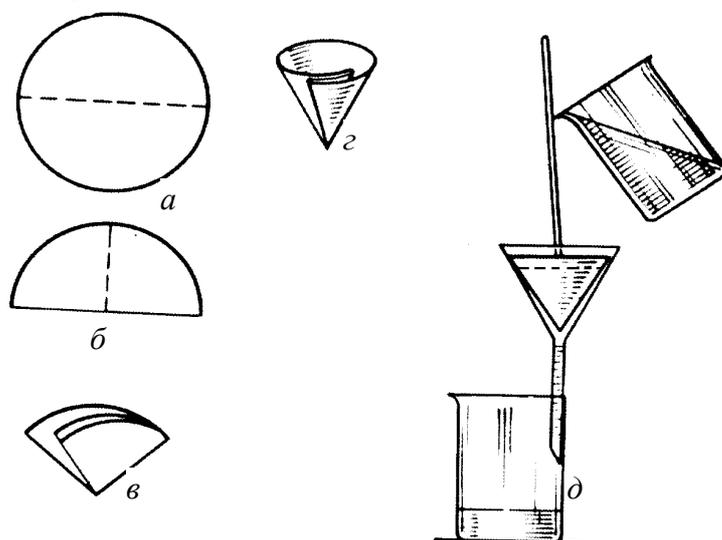


Рис. 2.1. Складывание фильтра (а–с) и фильтрование (д)

Далее приступают к промывке осадка *методом декантации*. Порцию промывной жидкости наливают в стакан с осадком, перемешивают палочкой и после отстаивания сливают прозрачную жидкость на фильтр. При этом осадок должен остаться в стакане. При декантации частицы осадка промываются эффективнее, чем на фильтре, где осадок слеживается более или менее плотной массой.

Полноту отмывки осадка от примесных ионов проверяют, используя чувствительную качественную реакцию этих ионов с подходящим реагентом. Операцию повторяют до отрицательной реакции на отмываемые ионы в промывных водах.

Операция фильтрования и промывания осадка должна быть проведена в один прием без перерывов. В противном случае осадок подсыхает, слипается в плотную массу и после этого его почти невозможно полностью промыть.

Затем отмывый осадок количественно переносят на фильтр. С помощью небольших порций промывной жидкости взмучивают осадок и полученную жидкость переливают по палочке на фильтр. Ополаскивают палочку промывной жидкостью над стаканом,

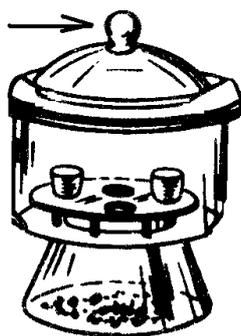
протирают ее и стенки стакана кусочком беззольного фильтра ($\approx 1/4$ фильтра) и присоединяют этот кусочек к осадку на фильтре.

После этого с помощью резинового наконечника палочки загибают края фильтра так, чтобы осадок был полностью закрыт.

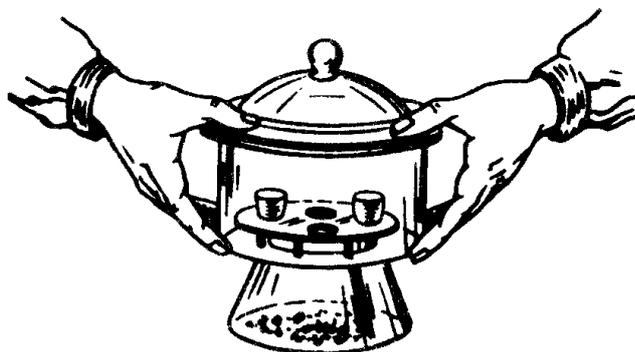
Озоление и прокаливание. Закрытый конус с осадком извлекают из воронки, помещают в фарфоровый тигель и озоляют на электрической плитке или на краю муфельной печи при открытой дверце. При этом фильтр превращается в золу, минуя стадию горения. После озоления тигель помещают вглубь муфельной печи, закрывают дверцу и прокаливают.

После прокаливания тигель переносят в эксикатор для охлаждения. После охлаждения до комнатной температуры тигель с осадком взвешивают на аналитических весах. Результат взвешивания записывают в рабочий журнал. Затем тигель снова прокаливают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Между прокаливаниями тигель должен находиться в эксикаторе во избежание контактов осадка с воздухом.

Эксикатор – сосуд из толстостенного стекла с пришлифованной крышкой, на дне которого находятся вещества, поглощающие водяные пары и оксид углерода (IV). При работе с эксикатором необходимо помнить, что его крышку не приподнимают, а сдвигают в сторону (рис. 2.2, а). Переносить эксикатор следует придерживая большими пальцами обеих рук его крышку (рис. 2.2, б). Если в эксикатор поместить горячий тигель и сразу же закрыть крышкой, то расширившийся от нагревания воздух может приподнять крышку и даже сбросить ее. Поэтому крышку следует придерживать рукой и время от времени сдвигать ее вбок на долю секунды для выпуска воздуха.



а



б

Рис. 2.2. Эксикатор (а), перенос эксикатора (б)

Операцию прокаливания повторяют до тех пор, пока результаты двух последних взвешиваний не будут различаться более чем на 0,0001–0,0002 г (**прокаливание до постоянной массы**).

По достижении постоянной массы осадок высыпают из тигля, стенки его протирают фильтровальной бумагой и взвешивают пустой тигель. По разнице двух последних взвешиваний определяют массу гравиметрической формы.

Зная массу гравиметрической формы и значение гравиметрического фактора в данном определении, рассчитывают содержание определяемого компонента в анализируемом образце.

Взвешивание. Весы предназначены для измерения массы веществ. В зависимости от **требуемой точности** в лабораториях используют **технические** (технохимические) или **аналитические весы**. Погрешность взвешивания технических весов составляет $\pm 0,01$ г. У аналитических весов погрешность взвешивания составляет $\pm 0,0001$ г. К весам прилагается набор гирь, помещенных в футляр, – разновес. Масса гирь-разновесок обозначена цифрами на каждой гирьке.

При взвешивании на аналитических весах следует соблюдать следующие **правила**.

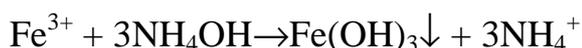
1. Не нагружать весы выше предельной нагрузки.
2. Не ставить на чашку весов теплые или очень холодные предметы. Взвешиваемый предмет должен быть охлажден или нагрет до температуры весов.
3. Прежде чем ставить предмет на чашку весов, необходимо осмотреть, нет ли загрязнений на его внешней поверхности.
4. Дверцы весов во время взвешивания должны быть закрыты.
5. Гири разновеса необходимо брать только пинцетом.
6. Взвешиваемый предмет и гири можно ставить и снимать с чашек весов только при закрытом арретире.
7. Ручку арретира надо вращать медленно и осторожно.
8. Гири разновеса могут находиться только либо в своих гнездах, либо на правой чашке весов.
9. Каждый анализ или группу связанных между собой анализов необходимо проводить на одних и тех же весах и с одним и тем же разновесом.
10. В случае неисправности весов следует обращаться к преподавателю.

2.3. Практические работы

Лабораторная работа № 1 Определение содержания железа (III) в растворе

Цель работы – определить массу железа (III) или соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г) в пробе.

Сущность работы. В основе определения лежит реакция осаждения железа (III) раствором NH_4OH :



Выделившийся осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из-за низкой растворимости ($\text{ПР} = 3,2 \cdot 10^{-28}$) является аморфным. Поэтому следует строго соблюдать оптимальные условия осаждения аморфных осадков – вести осаждение из концентрированных и горячих растворов в присутствии электролита-коагулянта. Электролит-коагулянт NH_4NO_3 образуется в системе в результате взаимодействия раствора осадителя NH_4OH и 2 н. HNO_3 , которую добавляют с целью окисления примесных ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} и предотвращения гидролиза железа (III). Для очистки осадка от адсорбированных примесей и во избежание пептизации осадок промывают горячим раствором NH_4NO_3 .

Полученный осадок прокаливают в муфельной печи при температуре $t = 800\text{--}900^\circ\text{C}$ до постоянной массы. При этом осаждаемая форма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ превращается в гравиметрическую форму Fe_2O_3 :



Следует избегать длительного прокаливания, чтобы не произошло частичное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 .

Приборы и посуда: технические и аналитические весы, электрическая плитка, муфельная печь, конические колбы, стакан, пробирка, стеклянная палочка с резиновым наконечником, штатив с кольцом, воронка, мерный цилиндр, беззольный фильтр «белая лента».

Реактивы: 10%-ный раствор NH_4OH , 2%-ный раствор NH_4NO_3 , 2 н. раствор HNO_3 , 2 н. раствор BaCl_2 .

Выполнение работы.

1. В стакан с анализируемым раствором по палочке добавляют 2–3 мл 2 н. HNO_3 (объем отмеривают цилиндром).

2. Раствор нагревают на плитке до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ (появление капель конденсата на стенках стакана).

3. К горячему раствору при перемешивании по палочке добавляют 10%-ный раствор NH_4OH до появления явного запаха аммиака. При этом в стакане образуется бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4. В стакан с осадком добавляют 50–70 мл горячей дистиллированной воды и дают осадку отстояться.

5. Проверяют полноту осаждения железа (III), добавляя по палочке к прозрачной жидкости над осадком небольшое количество раствора NH_4OH .

6. После выдерживания в течение 5 мин фильтруют содержимое стакана через бумажный фильтр «белая лента» методом декантации.

7. Осадок в стакане многократно промывают горячим раствором NH_4NO_3 . Для проверки полноты удаления от адсорбированных ионов SO_4^{2-} -ионов используют качественную реакцию сульфат-ионов с BaCl_2 . Промывку осадка методом декантации ведут до отрицательной реакции на ионы SO_4^{2-} в промывных водах.

8. Затем осадок с помощью небольших порций 2%-ного раствора NH_4NO_3 количественно переносят в воронку с фильтром. Кусочком беззольного фильтра протирают палочку, стенки и дно стакана и присоединяют этот кусочек к основному осадку.

9. Фильтр с осадком достают из воронки, загибают его края и конусом вверх помещают в фарфоровый тигель, предварительно записав номер тигля.

10. Фильтр обугливают, озоляют и прокаливают при температуре 800–900°C в муфельной печи до постоянной массы. При проведении озоления фильтр не должен гореть, поскольку в пламени возможен частичный переход Fe_2O_3 до Fe_3O_4 .

11. После прокаливания тигель охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах. Результаты каждого взвешивания обязательно записывают в журнал. Прокаливание проводят до тех пор, пока разница результатов последнего и предпоследнего взвешиваний превышает $2 \cdot 10^{-4}$ г (прокаливание до достижения постоянной массы).

12. По достижении постоянной массы осадок из тигля высыпают, протирают его стенки фильтровальной бумагой и взвешивают пустой тигель на аналитических весах с тем же разновесом. По разности масс тигля с осадком и пустого тигля определяют массу гравиметрической формы. Используя справочное значение гравиметрического фактора ($F = 0,6994$), рассчитывают содержание железа (III) в растворе.

2.4. Типовые расчеты в гравиметрии

2.4.1. Примеры решения типовых задач.

Количественное осаждение ионов. Для решения задач необходимо записать уравнение диссоциации малорастворимого соединения и правило произведения растворимости (ПР) для него. Принято считать осаждение количественным, если остаточная концентрация осаждаемого иона не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Пример. Какой должна быть концентрация ионов OH^- , чтобы осадить количественно Mg^{2+} в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$?

Решение.



$$\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad [\text{Mg}^{2+}] \leq 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{\text{ПР}}{1 \cdot 10^{-6}} = \frac{6 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} = 6 \cdot 10^{-4}.$$

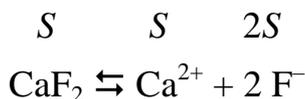
$$[\text{OH}^-] = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Потери при промывании осадка. Для этого типа расчетов записывают уравнение равновесия для малорастворимого соединения и его диссоциацию в промывной жидкости. Выбор дальнейшего решения зависит от присутствия в промывной жидкости **одноименных** или **разноименных** с осадком ионов. В первом случае в выражение для ПР подставляют значения суммарной концентрации одноименных ионов. Во втором – рассматривают влияние «солевого эффекта».

Пример. Сколько граммов фторида кальция растворится при промывании его: а) 250 мл 4%-ного раствора нитрата кальция; б) 250 мл раствора, содержащего 0,05 г NaCl?

Решение.

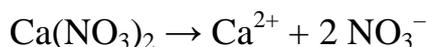
а) Исходя из равновесия в системе осадок-раствор, выразим равновесные концентрации ионов через молярную растворимость S :



Запишем выражение ПР.

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

Промывная жидкость содержит нитрат кальция, который диссоциирует с образованием одноименных с осадком ионов Ca^{2+} :



При условии, что плотность растворов (ρ) с концентрацией менее 5% равна 1 г/мл, найдем массу растворенного вещества:

$$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho \cdot \omega = 250 \cdot 1 \cdot 0,04 = 10,0 \text{ г.}$$

Тогда концентрация Ca^{2+} в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)}{M_r(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \frac{10,0}{164,090 \cdot 0,25} = 0,2438 \text{ моль/л.}$$

Общая концентрация ионов Ca^{2+} в растворе выражается:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = (0,2438 + S) \text{ моль/л.}$$

В правило ПР подставим значения равновесных концентраций:

$$\text{ПР} = (0,2438 + S) \cdot (2S)^2.$$

Так как величина $S \ll 0,2438$, то выражение ПР упрощается:

$$\text{ПР} = (0,2438) \cdot (2S)^2 = 0,9751 \cdot S^2;$$

$$S = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-11}}{0,9751}} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Для расчета массы растворившегося CaF_2 воспользуемся формулой

$$m(\text{CaF}_2) = S \cdot M_r(\text{CaF}_2) \cdot V_{\text{р-ра}};$$

$$m(\text{CaF}_2) = 6,4 \cdot 10^{-6} \cdot 78,080 \cdot 0,25 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

б) Растворимость фторида кальция в растворе хлорида натрия рассчитаем с учетом «солевого эффекта».



$$\text{ПР} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{F}^-) = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{Ca}^{2+}) \cdot C^2(\text{F}^-) \cdot f^2(\text{F}^-).$$

Предположим, что $C(\text{Ca}^{2+}) = S$, тогда $C(\text{F}^-) = 2S$.

$$\text{ПР} = 4S^3 \cdot f(\text{Ca}^{2+}) \cdot f^2(\text{F}^-).$$

Для расчета коэффициентов активности $f(\text{Ca}^{2+})$ и $f(\text{F}^-)$ определим концентрацию NaCl и ионную силу раствора:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M_r(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,05}{58,443 \cdot 0,25} = 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Ионная сила раствора будет определяться концентрацией сильного электролита NaCl (вкладом ионов CaF₂ можно пренебречь):



$$\mu = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (3,42 \cdot 10^{-3} \cdot 1 + 3,42 \cdot 10^{-3} \cdot 1) = 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Так как $\mu < 0,01$, то значения $f(\text{Ca}^{2+})$ и $f(\text{F}^-)$ рассчитываем по формуле

$$-\lg f_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{\mu},$$

$$\lg f(\text{Ca}^{2+}) = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{3,42 \cdot 10^{-3}} = -0,117, \quad f = 0,76.$$

$$\lg f(\text{F}^-) = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{3,42 \cdot 10^{-3}} = -0,029, \quad f = 0,93.$$

Рассчитаем растворимость осадка CaF₂ в растворе NaCl:

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{f(\text{Ca}^{2+}) \cdot f^2(\text{F}^-)}} = \sqrt[3]{\frac{4,0 \cdot 10^{-11}}{0,76 \cdot (0,93)^2}} = 3,92 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$m(\text{CaF}_2) = 3,92 \cdot 10^{-4} \cdot 78,080 \cdot 0,25 = 7,65 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

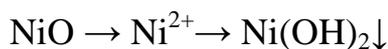
Расчет количества осадителя. Для решения задачи необходимо записать уравнение реакции осаждения. В соответствии со стехиометрией реакции рассчитывается необходимое количество осадителя. Особенностью при решении этого типа задач является увеличение полученного результата в 1,5–2 раза (для нелетучих осадителей) или в 3 раза (для летучих осадителей), так как небольшой избыток осадителя способствует практически полному осаждению.

Пример. Какой объем 10%-ного раствора аммиака потребуется для практически полного осаждения никеля из 16,0 г руды, содержащей 1,5% оксида никеля?

Решение. Рассчитываем массу NiO в руде:

$$m(\text{NiO}) = 16,0 \cdot 0,015 = 0,240 \text{ г.}$$

Массу NH₄OH вычисляем по следующей схеме:



Осаждение Ni^{2+} аммиаком соответствует уравнению



$$v(\text{NH}_4\text{OH}) = 2 v(\text{Ni}^{2+}) = 2 v(\text{NiO})$$

Массу NH_4OH рассчитаем по следующей формуле:

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{m(\text{NiO}) \cdot 2M_r(\text{NH}_4\text{OH})}{M_r(\text{NiO})}$$

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{0,240 \cdot 2 \cdot 35,046}{74,710} = 0,2252 \text{ г.}$$

Найдем массу 10%-ного раствора NH_4OH :

$$m(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot 100}{\omega} = \frac{0,2252 \cdot 100}{10} = 2,252 \text{ г.}$$

Определив по справочнику плотность 10%-ного раствора – 0,958 г/мл, рассчитаем его объем:

$$V = \frac{2,252}{0,958} = 2,35 \text{ мл.}$$

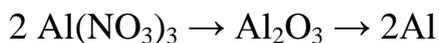
Для практически полного осаждения необходим 1,5–2-кратный (для нелетучих осадителей) или 3-кратный избыток осадителя (для летучих осадителей), то есть:

$$V = 2,35 \cdot 3 = 7,05 \text{ мл.}$$

Расчет результатов анализа. Для решения задачи необходимо записать схему процесса, проставить стехиометрические коэффициенты и использовать гравиметрический фактор.

Пример. Навеску соли, содержащей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, массой 0,5268 г растворили в воде и разбавили до 50,0 мл. Затем осадили алюминий, используя таннин ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$), и прокалили осадок до Al_2O_3 , масса которого оказалась равной 0,3060 г. Вычислить массовую долю (%) Al в соли.

Решение. Запишем схему процесса и установим стехиометрические коэффициенты:



Вычислим массу Al, используя формулу

$$m(\text{Al}) = m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot F,$$

где F – гравиметрический фактор, равный:

$$F = \frac{2M_r(\text{Al})}{M_r(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

Значение гравиметрического фактора можно взять из справочника или рассчитать ($F = 0,5293$).

$$m(\text{Al}) = 0,3060 \cdot 0,5293 = 0,1620 \text{ г,}$$

$$\omega = \frac{0,1620 \cdot 100}{0,5268} = 30,74\%$$

2.4.2. Индивидуальные задания для самоподготовки.

Количественное осаждение ионов. Какой должна быть концентрация ионов Б, чтобы осадить количественно ионы А в виде вещества С? Исходные данные приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Условия задач по количественному осаждению ионов

№	Ион А	Ион Б	Вещество С
1	Pb^{2+}	SO_4^{2-}	PbSO_4
2	Ca^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	CaC_2O_4
3	Ag^+	Cl^-	AgCl
4	Ba^{2+}	CrO_4^{2-}	BaCrO_4
5	Pb^{2+}	Cl^-	PbCl_2
6	Ba^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	BaC_2O_4
7	Sr^{2+}	SO_4^{2-}	SrSO_4
8	Pb^{2+}	J^-	PbJ_2
9	Ag^+	Br^-	AgBr
10	Zn^{2+}	CO_3^{2-}	ZnCO_3
11	Sr^{2+}	F^-	SrF_2
12	Fe^{3+}	OH^-	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
13	Al^{3+}	OH^-	$\text{Al}(\text{OH})_3$
14	Ba^{2+}	SO_4^{2-}	BaSO_4
15	Ni^{2+}	OH^-	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
16	Pb^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	PbC_2O_4

Потери при промывании осадка.

1. Сколько граммов сульфата бария растворится при промывании его 250 мл 0,3 М хлорида бария?

2. Сколько граммов $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворится при промывании этого осадка 100 мл воды, содержащей 0,3 г NH_4NO_3 ?

3. Какова должна быть концентрация (моль/л) NH_4Cl в промывной жидкости, чтобы в 100 мл растворялось не более 0,30 мг осадка AgCl ?

4. Сколько граммов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворится при промывании этого осадка 250 мл воды, содержащей 0,1 г NH_4NO_3 ?

5. Сколько граммов сульфата бария растворится при промывании его 200 мл 0,5 М сульфата натрия?

6. Какова должна быть концентрация (моль/л) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в промывной жидкости, чтобы в 300 мл растворялось не более 0,15 мг осадка CaC_2O_4 ?

7. Сколько граммов PbI_2 растворится при промывании этого осадка 100 мл воды, содержащей 0,3 г NH_4NO_3 ?

8. Какая масса оксалата магния растворится при промывании его 300 мл 0,5М оксалата калия?

9. Сколько граммов CaC_2O_4 растворится при промывании этого осадка 50 мл воды, содержащей 0,5 г NaCl ?

10. Сколько граммов AgCl растворится при промывании этого осадка 150 мл воды, содержащей 0,3 г NaNO_3 ?

11. Какая масса сульфата бария растворится при промывании его 500 мл 3%-ного раствора сульфата калия?

12. Сколько граммов BaCrO_4 растворится при промывании этого осадка 250 мл воды, содержащей 0,5 г NH_4NO_3 ?

13. Сколько граммов оксалата магния растворится при промывании его 250 мл 5%-ного раствора нитрата магния?

14. Сколько граммов оксалата магния растворится при промывании его 100 мл 2%-ного раствора оксалата аммония?

15. Сколько граммов PbCl_2 растворится при промывании этого осадка 100 мл воды, содержащей 0,4 г KNO_3 ?

16. Сколько граммов ZnCO_3 растворится при промывании этого осадка 300 мл воды, содержащей 0,2 г KCl ?

Расчет количества осадителя. Какой объем осадителя потребуется для практически полного осаждения определяемого иона из навески анализируемого вещества? Исходные данные приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Условия задач по расчету количества осадителя

№	Осадитель, концентрация р-ра	Определяемое в-во, осаждаемая форма	Навеска
1	Аммиак, 12%	Железо, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	1,3 г руды, содержащей 26%

			железа
2	Хлороводородная кислота, 0,1 М	Серебро, AgCl	1,2 г сплава, содержащего 56% серебра
3	Оксалат аммония, 0,5 М	Кальций, CaC ₂ O ₄	1,5 кг варочного раствора, содержащего 0,05% карбоната кальция
4	Ортогидрофосфат натрия, 0,5 М	Магний, MgNH ₄ PO ₄	0,5 г сплава, содержащего 90% магния
5	Оксихинолин, 5%	Магний, Mg(C ₉ H ₆ NOH) ₂	2,0 г CaCO ₃ · MgCO ₃ (доломита)
6	Хлорид бария, 0,1 М	Сера, BaSO ₄	2 г каменного угля, содержащего 4% серы
7	Серная кислота, 15%	Свинец, PbSO ₄	1,8 г типографского сплава, содержащего 75% свинца
8	Оксалат натрия, 5%	Кальций, CaC ₂ O ₄	0,6 г апатита, содержащего 56% оксида кальция
9	Диметилглиоксим, 1%	Никель, Ni(C ₄ H ₆ N ₂ O ₂) ₂	0,5 г сплава, содержащего 4% никеля
10	Сульфид аммония, 10%	Кадмий, CdS	150 г р-ра, содержащего 4,5% кадмия

Окончание табл. 2.3

№	Осадитель, концентрация р-ра	Определяемое в-во, осаждаемая форма	Навеска
11	Хлорид бария, 0,2 М	Сульфаты	200 г бисульфитного варочного р-ра, содержащего 1,2% сульфатов
12	Сульфид водорода, 30% газовая смесь	Свинец, PbS	120,5 г бланфикса, содержащего 0,05% свинца
13	Карбонат аммония, 0,3 М	Кальций, CaCO ₃	2,7 г талька, содержащего 2% кальция
14	Аммиак, 10%	Алюминий, Al(OH) ₃	0,5 г каолина, содержащего 18% оксида алюминия
15	Нитрат серебра, 3%	Хлориды, AgCl	0,6 г CaCl ₂ · 6 H ₂ O
16	Сульфид натрия, 0,5%	Медь, CuS	0,5 г сплава, содержащего 40% меди

Расчет результатов анализа.

1. Для анализа производственных сточных вод на содержание сульфата отобрали пробу 200,0 мл и осадили BaSO₄. Масса прокаленного осадка BaSO₄ равна 0,08755 г. Вычислить концентрацию SO₄²⁻ (мг/л) в пробе.

2. Вычислить массовую долю (%) FeO в образце технического железного купороса, если из навески массой 0,8700 г в результате анализа получили 0,1945 г Fe₂O₃. Вычислить массовую долю (%) FeSO₄ · 7 H₂O в исследуемом образце.

3. Из навески технического сульфида натрия массой 0,4500 г после окисления сульфида до сульфата получили 0,9835 г BaSO_4 . Вычислить массовую долю (%) серы в исследуемом образце и сравнить ее с теоретически рассчитанной.

4. Из навески криолита массой 0,5452 г получили 0,0908 г Al_2O_3 . Вычислить массовую долю (%) Na_3AlF_6 в криолите.

5. Из навески нефелино-апатитовой руды массой 0,1200 г, содержащий в основе кристаллический апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, получили 0,9820 г осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Вычислить массовую долю (%) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ в руде.

6. Для анализа варочного раствора (при получении бумаги) на содержание кальция отобрали пробу 250 мл и осадили CaC_2O_4 . Масса осадка CaC_2O_4 равна 0,1835 г. Вычислить концентрацию Ca^{2+} (мг/л) в пробе.

7. При анализе бланфiksa на содержание свинца получено 0,08245 г PbS . Вычислить массовую долю (%) PbSO_4 , если навеска бланфiksa составила 2,8000 г.

8. Из навески нефелино-апатитовой руды массой 0,1200 г, содержащий в основе кристаллический апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, получили 0,9820 г осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Вычислить массовую долю (%) P_2O_5 в руде.

9. Рассчитайте содержание железа в руде, если из навески руды 0,8030 г получено 0,3326 г Fe_2O_3 ?

10. При анализе бланфiksa на содержание бария получено 1,0820 г BaCrO_4 . Вычислить массовую долю (%) Ba , если навеска бланфiksa составила 1,2000 г.

11. Навеску фосфорита массой 0,8247 г перевели в раствор ($V = 400$ мл). Из 50 мл полученного раствора осадили 0,0815 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю (%) P_2O_5 в фосфорите.

12. Навеска технического сульфата кадмия массой 0,9710 г растворена в 200 мл воды. Из 25 мл раствора получено 0,0835 г CdS . Вычислить массовую долю (%) сульфата кадмия в исследуемом образце.

13. Рассчитайте содержание Co (%) в сплаве, если из навески образца массой 0,5028 г после осаждения кобальта α -нитрозо- β -нафтолом получили прокаленный осадок Co_3O_4 массой 0,2514 г.

14. Навеску фосфорита массой 0,4720 г перевели в раствор ($V = 500$ мл). Из 100 мл полученного раствора осадили 0,1306 г CaSO_4 . Вычислить массовую долю (%) CaO в фосфорите.

15. Вычислить массовую долю (%) Na_2SO_4 и NaCl в техническом сульфате натрия, если из навески образца массой 0,3705 г было получено 0,5083 г BaSO_4 и 0,0133 г AgCl .

16. Вычислить число молекул воды (x) в молекуле $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, если из навески 0,4802 г кристаллогидрата получили 0,3986 г BaSO_4 .

2.5. План коллоквиума «Гравиметрические методы анализа»

Сущность и основные операции метода. Классификация гравиметрических методов анализа. Этапы определения по методу осаждения. Осаждаемая и гравиметрическая формы, требования к ним. Неорганические и органические осадители. Выбор осадителя и расчет его количества.

Механизм образования кристаллических и аморфных осадков. Коагуляция и пептизация. Оптимальные условия осаждения кристаллических и аморфных осадков. Влияние различных факторов на полноту осаждения. Типы соосаждения. Способы уменьшения соосаждения и очистки осадков от примесей. Роль соосаждения в химическом анализе. Осаждение с коллектором.

Аналитические возможности, достоинства и недостатки гравиметрических методов анализа.

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Основные положения

Титриметрические методы анализа основаны на точном измерении объема стандартного раствора реагента R (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом X:



Основной операцией метода является *титрование* – процесс постепенного прибавления небольших количеств титранта R к определяемому веществу X до момента, когда все вещество X прореагировало. Момент окончания реакции между X и R фиксируют визуально по аналитическому эффекту (изменение, появление или исчезновение окраски).

В титриметрическом анализе применяют *стандартные* (известна их точная концентрация) и *вспомогательные* растворы.

Стандартные растворы готовят с использованием аналитических весов и точной мерной посуды. К точной мерной посуде относятся бюретки, пипетки и мерные колбы.

Концентрацию стандартных растворов записывают с точностью до 4 значащих цифр.

В титриметрии используются следующие способы выражения концентрации растворов.

1. *Молярная концентрация* – количество моль вещества в 1 л раствора. Например, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1230$ моль/л.

2. *Молярная концентрация эквивалента* (нормальная концентрация) – количество моль эквивалентов вещества в 1 л раствора. Например, $C(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1000$ моль/л,

$$C(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,05000 \text{ моль/л.}$$

3. *Титр* – количество граммов вещества X в 1 мл раствора:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}.$$

Для перевода титра в нормальную концентрацию используют формулу

$$C\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{T(X) \cdot 1000}{M_r\left(\frac{1}{z} X\right)},$$

где $C\left(\frac{1}{z} X\right)$ – молярная концентрация эквивалента вещества X, $M_r(X)$ – молярная масса эквивалента вещества X. Например, $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,001234$ г/мл.

4. **Титр по определяемому веществу** – количество граммов определяемого вещества X, которое можно оттитровать 1 мл раствора титранта R:

$$T(R/X) = \frac{m(X)}{V(R)}.$$

Для перевода титра по определяемому веществу в нормальную концентрацию используют следующую формулу:

$$C\left(\frac{1}{z} R\right) = \frac{T(R/X) \cdot 1000}{M_r\left(\frac{1}{z} X\right)},$$

где $C\left(\frac{1}{z} R\right)$ – молярная концентрация эквивалента раствора R; $M_r\left(\frac{1}{z} X\right)$ – молярная масса эквивалента вещества X; $\frac{1}{z}$ – фактор эквивалентности вещества X в данном определении. Например, $T(\text{HCl}/\text{CaCO}_3) = 0,008000$ г/мл, т. е. 0,008000 г CaCO_3 можно оттитровать 1 мл раствора HCl (или 0,008000 г CaCO_3 эквивалентны 1 мл раствора HCl).

Вспомогательные растворы готовят с использованием технических весов и посуды для приближенного измерения объемов (мерные цилиндры, мерные пробирки, мензурки). Концентрацию вспомогательных растворов записывают с точностью менее 4 значащих цифр.

Расчет результатов титриметрического анализа основан на **законе эквивалентов**:

$$v\left(\frac{1}{z} X\right) = v\left(\frac{1}{z} R\right).$$

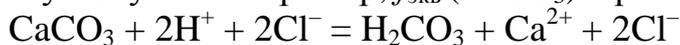
Другие формы записи закона эквивалентов:

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z} X\right)} = \frac{m(R)}{M\left(\frac{1}{z} R\right)};$$

$$C\left(\frac{1}{z} X\right) \cdot V(X) = C\left(\frac{1}{z} R\right) \cdot V(R).$$

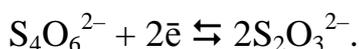
При проведении расчетов в титриметрии используют **фактор эквивалентности** $f_{\text{экр}} = \frac{1}{z}$ и **молярную массу эквивалента** $M_r(\frac{1}{z} X)$. Для их определения необходимо учитывать тип протекающей реакции.

1. В кислотно-основном взаимодействии фактор эквивалентности показывает, какая доля частицы соответствует в данной реакции одному иону H^+ . Например, $f_{\text{экр}}(CaCO_3)$ в реакции



равен $\frac{1}{2}$, а молярная масса эквивалента $M_r(\frac{1}{2} CaCO_3) = M_r(CaCO_3) \cdot \frac{1}{2}$.

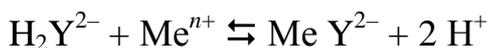
2. В окислительно-восстановительных реакциях фактор эквивалентности показывает, какая доля частицы соответствует в данной реакции одному электрону. Для примера определим факторы эквивалентности ионов $S_2O_3^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на основании полуреакции



Из полуреакции видно, что $f_{\text{экр}}(S_2O_3^{2-}) = 1$, а $f_{\text{экр}}(S_4O_6^{2-}) = \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Тогда $M_r(\frac{1}{1} S_2O_3^{2-}) = M_r(S_2O_3^{2-})$,

$$M_r(\frac{1}{2} S_4O_6^{2-}) = M_r(S_4O_6^{2-}) \cdot \frac{1}{2}.$$

3. В реакциях комплексообразования фактор эквивалентности определяют исходя из стехиометрии реакции. Например, в реакциях комплексообразования с участием ЭДТА (комплексон III, трилон Б) независимо от заряда иона металла фактор эквивалентности и катиона металла, и ЭДТА равен $\frac{1}{2}$. В реакции образования комплексонов:



выделяется $2H^+$. Отсюда следует, что $f_{\text{экр}}(\text{ЭДТА}) = f_{\text{экр}}(Me^{n+}) = \frac{1}{2}$.

Расчеты результатов анализа зависят от способов титрования. Различают методы **прямого титрования**, **обратного титрования** и **титрования заместителя**.

В **методе прямого титрования** определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. По закону эквивалентов

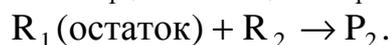
$$C(\frac{1}{z} X) \cdot V(X) = C(\frac{1}{z} R) \cdot V(R)$$

можно установить молярную концентрацию эквивалента определяемого вещества X, если известны $C(\frac{1}{z} R)$, $V(R)$ и $V(X)$. Тогда масса определяемого вещества X равна

$$m(X) = C(\frac{1}{z} X) \cdot V(X) \cdot M_r(\frac{1}{z} X).$$

Метод обратного титрования заключается в прибавлении к раствору анализируемого вещества X избытка точно известного объема $V(R_1)$ стандартного раствора R_1 с молярной концентрацией эквивалента $C(\frac{1}{z}R_1)$. Затем непрореагировавший избыток R_1 оттитровывают стандартным раствором титранта R_2 .

Схема титрования:



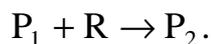
Количество молей эквивалента определяемого вещества равно разности между количеством молей эквивалентов веществ R_1 и R_2 :

$$v(\frac{1}{z}R_2) = v_{\text{ост}}(\frac{1}{z}R_1);$$

$$v(\frac{1}{z}X) = v_{\text{исх}}(\frac{1}{z}R_1) - v_{\text{ост}}(\frac{1}{z}R_1).$$

В **методе титрования по заместителю** к определяемому веществу X добавляют неточно отмеренный избыток реагента В, вступающего с ним в реакцию. Затем продукт взаимодействия (заместитель) оттитровывают титрантом R.

Схема титрования:



Количество молей эквивалента определяемого вещества при титровании заместителя всегда равно количеству молей эквивалента титранта:

$$v(\frac{1}{z}R) = v(\frac{1}{z}P_1) = v(\frac{1}{z}X).$$

3.2. Техника выполнения основных операций

3.2.1. Мерная химическая посуда.

При выполнении титриметрических определений измерение объемов стандартных или анализируемых растворов проводят с помощью точной мерной посуды:

- ✓ мерные колбы;
- ✓ пипетки;
- ✓ бюретки.

При измерении объемов необходимо, чтобы глаз наблюдателя находился на одной горизонтальной линии с нижним мениском

жидкости. Нижний мениск жидкости должен быть на одном уровне с меткой (рис. 3.1). Для непрозрачных и интенсивно окрашенных растворов отсчет ведут по верхнему мениску (нижний мениск плохо виден).

Мерные колбы применяют для приготовления стандартных растворов и разбавления анализируемых растворов до заданного объема. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка и указана вместимость колбы (рис. 3.1). На горле колбы над меткой не должно быть капель жидкости, внутренние стенки

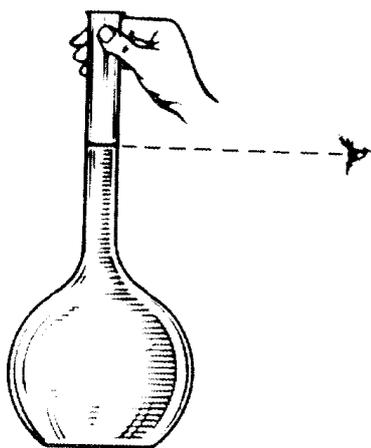


Рис. 3.1. Правильное определение уровня жидкости в мерной колбе

колбы должны быть чистыми, и жидкость должна смачивать их ровным слоем.

Доводят уровень жидкости до метки в несколько приемов. Сначала колбу заполняют до $\frac{1}{3}$ ее объема и перемешивают ее содержимое до полного растворения навески внесенного вещества. Затем добавляют дистиллированную воду на 0,5–1,0 см ниже метки, после чего доводят до метки, добавляя воду по каплям из пипетки. После доведения

уровня жидкости до метки колбу закрывают и тщательно перемешивают раствор, переворачивая колбу вверх – вниз.

Нагревать мерные колбы нельзя, т. к. произойдет деформация стекла, что приведет к изменению их вместимости.

Пипетки применяют для отмеривания и переноса определенного объема жидкости (рис. 3.2). Они бывают двух типов:

- ✓ мерные, или пипетки Мора (рис. 3.2, а);
- ✓ градуированные, или измерительные (рис. 3.2, б).

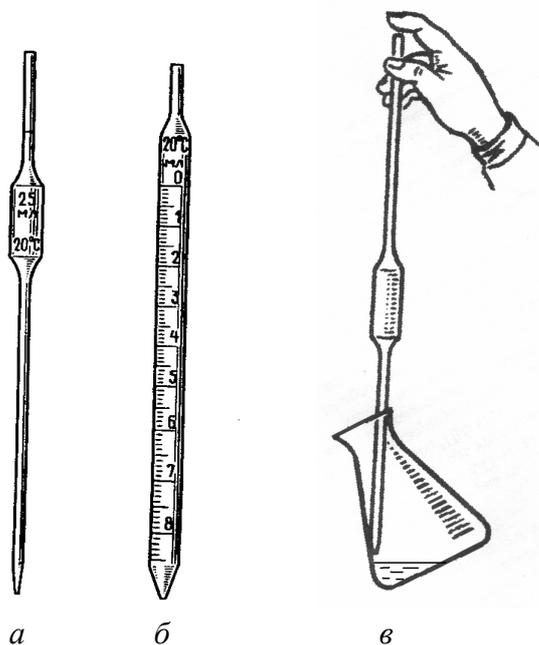


Рис. 3.2. Мерные пипетки (а, б), перенос отмеренного объема раствора в колбу для титрования (в)

Мерные пипетки (пипетки Мора) представляют собой стеклянные трубки с расширением посередине. Нижний конец пипетки слегка оттянут. В верхней ее части находится круговая метка, до которой набирают жидкость.

Для наполнения нижний конец пипетки опускают в жидкость до дна сосуда. С помощью груши набирают жидкость, следя, чтобы кончик пипетки все время находился в жидкости. Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2–3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем, придерживая пипетку большим и средним пальцами. После этого ослабляют нажим указательного пальца, в результате чего жидкость медленно вытекает из пипетки. Как только нижний мениск жидкости опустится до метки (метка должна находиться на уровне глаз), палец снова прижимают.

Пипетку с раствором переносят в колбу для титрования, которую держат левой рукой в наклонном положении. Держа пипетку вертикально, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке колбы (рис. 3.2, в). После того, как жидкость стечет, пипетку держат еще несколько секунд прислоненной к стенке колбы, слегка поворачивая ее. Выдуть жидкость из пипетки нельзя, так как пипетка отградуирована с учетом оставшейся в ней капли.

По окончании работы пипетки моют и ополаскивают дистиллированной водой.

Бюретки представляют собой стеклянные градуированные трубки, снабженные притертым краном или стеклянным капилляром, присоединенным к бюретке с помощью резиновой трубки (рис. 3.3, а). Внутри резиновой трубки находится стеклянный шарик, закрывающий выход жидкости из бюретки. Для вытекания жидкости резиновую трубку оттягивают от шарика. Бюретку заполняют жидкостью через воронку, при этом должен быть заполнен и стеклянный капилляр. Если в капилляре остается пузырек воздуха, кончик капилляра загибают кверху и, подставив под него пустую колбу или стакан, выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален (рис. 3.3, б). Перед началом титрования уровень жидкости в бюретке должен быть установлен на нулевом делении. Для этого наливают раствор в бюретку на 2–3 см выше нулевого деления, а затем снимают воронку и сливают избыток раствора. Уровень прозрачных растворов устанавливают по нижнему краю мениска, непрозрачных – по верхнему краю.

В процессе титрования выливать жидкость из бюретки нужно медленно, по каплям. После окончания титрования отсчет проводят не ранее чем через 30 с, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. При отсчете по бюретке глаза должны находиться на уровне жидкости.

Для получения достаточно точных результатов необходимо устанавливать нулевой уровень бюретки перед каждым титрованием, т. е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Кроме того, объем раствора, пошедшего на титрование, должен составлять от $\frac{1}{3}$ до $\frac{2}{3}$ вместимости бюретки. Обычно при титровании стараются брать такие аликвоты титруемого раствора, чтобы на титрование расходовалось 10–20 мл рабочего раствора.

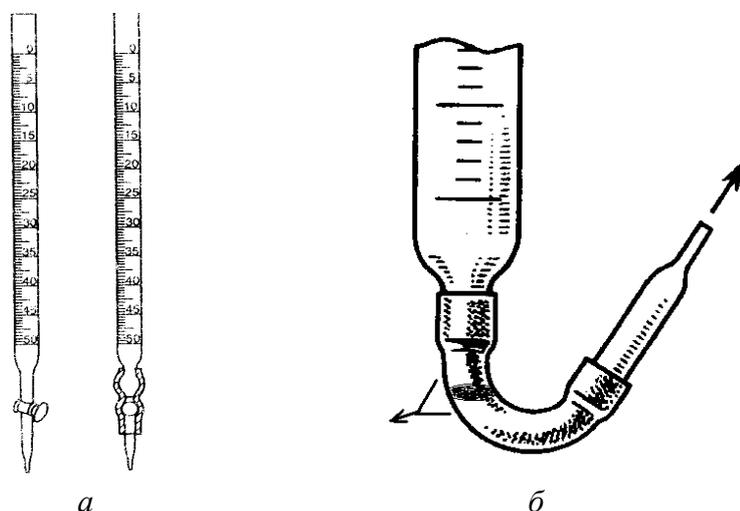


Рис. 3.3. Бюретки для титрования (а), удаление воздуха из капилляра (б)

По окончании работы титрант из бюретки сливают, бюретку моют и ополаскивают дистиллированной водой.

3.2.2. Приготовление стандартных растворов.

Различают *первичные и вторичные* стандартные растворы. *Первичные стандартные растворы* готовят:

✓ растворением точной навески установочного вещества (марка х. ч или ч. д. а.), взятой на аналитических весах, в мерной колбе с последующим доведением объема раствора до метки. Ориентировочную

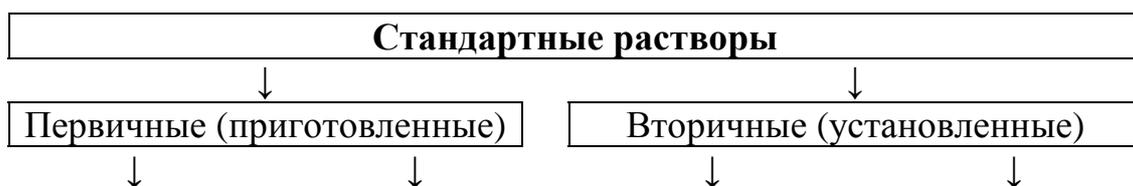
массу навески вещества для приготовления раствора рассчитывают по формуле

$$m(X) = C \left(\frac{1}{z} X \right) \cdot V(X) \cdot M_r \left(\frac{1}{z} X \right);$$

✓ из «фиксанала» (стандарт-титра). «Фиксанал» представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую точную навеску стандартного твердого вещества (или определенный объем стандартного раствора), необходимую для приготовления 1 л точно 0,1000 н. раствора. Для приготовления стандартных растворов из «фиксанала» в горлышко мерной колбы вставляют воронку, в нее помещают стеклянный боек, на который устанавливают ампулу «фиксанала». Легким ударом ампулы о боек разбивают стекло и, пробив верхнее отверстие в ампуле другим бойком, переносят вещество в мерную колбу. Ампулу и воронку тщательно промывают дистиллированной водой, убирают воронку, доводят объем колбы до метки и перемешивают.

Вторичные стандартные растворы готовят приблизительной концентрации взвешиванием на технических весах кристаллических веществ с их последующим растворением или разбавлением более концентрированных растворов. При приготовлении вторичных стандартных растворов нет необходимости брать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взятия навески нельзя получить раствор с известной концентрацией. Например, твердый NaOH всегда содержит неконтролируемое количество Na_2CO_3 и H_2O , поэтому даже взвешивание на аналитических весах не позволяет получить раствор с точно известной концентрацией. Вещество взвешивают на технических весах, растворяют и разбавляют до определенного объема. Если используют концентрированные растворы для последующего разбавления, то необходимый объем отмеряют мерным цилиндром и разбавляют. Затем концентрацию приготовленного раствора уточняют по подходящему первичному стандартному раствору.

Способы приготовления первичных и вторичных стандартных растворов представлены на схеме:



Из стандартных исходных веществ	Из фиксаналов	Из кристаллических веществ	Из концентрирова нных растворов
--	------------------	----------------------------------	--

3.2.3. Взятие точной навески.

При приготовлении первичных стандартных растворов или растворов анализируемых веществ используют следующие два метода взятия точной навески.

1. На технических весах взвешивают пустой тигель, добавляют рассчитанное количество вещества и снова взвешивают тигель на технических весах. Помещают тигель с веществом на аналитические весы, взвешивают его и осторожно, не распыляя, пересыпают навеску вещества через сухую воронку в мерную колбу. Тигель с оставшимися частицами вещества вновь взвешивают на аналитических весах. По разнице двух взвешиваний находят массу взятой навески.

2. Взвешивают на технических весах пустой тигель, переносят его на аналитические весы и снова взвешивают. Затем помещают пустой тигель на технические весы, добавляют рассчитанное количество вещества и снова взвешивают. Тигель с веществом взвешивают на аналитических весах. По разнице двух взвешиваний находят массу взятой навески. Взвешенное вещество количественно переносят в мерную колбу. Для этого навеску осторожно помещают через сухую воронку в колбу, а оставшиеся на стенках тигля и в воронке частицы вещества смывают дистиллированной водой в колбу.

3.2.4. Титрование.

Проводится с целью точного измерения объема стандартного раствора, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Перед началом титрования необходимо подготовить лабораторную посуду следующим образом:

- ✓ бюретку – вымыть, ополоснуть дистиллированной водой, а затем раствором титранта;
- ✓ пипетку – вымыть, ополоснуть дистиллированной водой, а затем анализируемым раствором;
- ✓ колбы для титрования и мерную колбу – вымыть, ополоснуть дистиллированной водой.

Аликвоту анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в колбу для титрования, добавляют 2–3 капли индикатора и, в случае

необходимости, вспомогательные растворы (отмеривают цилиндром). Титрование проводят на фоне листа белой бумаги, помещенной на штатив.

Опускают капилляр бюретки в колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и находился в верхней части ее горла.

При титровании по каплям приливают титрант из бюретки в колбу с анализируемым раствором. Содержимое колбы непрерывно перемешивают плавными круговыми движениями. Конец титрования устанавливают по резкому изменению окраски раствора при добавлении *одной* капли титранта. После окончания титрования отсчет проводят не ранее чем через 30 с после окончания с тем, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. При отсчете по бюретке глаза должны находиться на уровне жидкости.

Результаты титрования записывают. Каждый анализируемый раствор титруют *не менее трех раз*. Если результаты трех параллельных титрований отличаются друг от друга более чем на 0,1 мл, титрование повторяют (до получения сходимых результатов).

4. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

4.1. Основные положения

К методу кислотно-основного титрования относят все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция



В качестве рабочих используют растворы сильных кислот (HCl, H₂SO₄ и т. д.) или сильных оснований (NaOH, KOH и т. д.). Рабочие растворы чаще всего готовят с молярной концентрацией эквивалента от 0,05 до 0,10.

Для стандартизации рабочих растворов используют установочные вещества – химически чистые соединения, реагирующие с кислотой или основанием в стехиометрических соотношениях. Например, для стандартизации растворов кислот используют тетраборат натрия Na₂B₄O₇ · 10H₂O, безводный карбонат натрия Na₂CO₃. Для установления точной концентрации оснований применяют щавелевую кислоту H₂C₂O₄ · 2H₂O, янтарную кислоту H₂C₄H₄O₄.

Для фиксирования точки эквивалентности применяют индикаторы, реагирующие на изменение pH раствора: метиловый оранжевый, фенолфталеин, метиловый красный и др. Выбор индикатора в каждом конкретном случае осуществляют на основании анализа кривой титрования.

Методом кислотно-основного титрования определяют кислоты, основания, соли, подвергающиеся гидролизу, азот и серу в органических соединениях и т. д.

4.2. Практические работы

Лабораторная работа № 2

Приготовление и стандартизация рабочего раствора HCl

Цель работы – приготовление 0,1 н. раствора HCl путем разбавления более концентрированного раствора и установление точной концентрации приготовленного раствора (стандартизация).

Сущность работы. Точную концентрацию раствора HCl устанавливают по результатам титрования стандарта – раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, который с HCl взаимодействует по уравнению реакции



Таким образом, в точке эквивалентности pH раствора определяется присутствием слабой ортоборной кислоты.

Анализ кривой титрования (рис. 4.1) показывает, что скачок титрования охватывает область $\text{pH} = 3\text{--}5$. Поэтому титрование можно проводить с метиловым оранжевым ($\Delta\text{pH} = 3,1\text{--}4,4$). Титрование с фенолфталеином в данном случае дает неверные результаты. Фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ равен $\frac{1}{2}$.

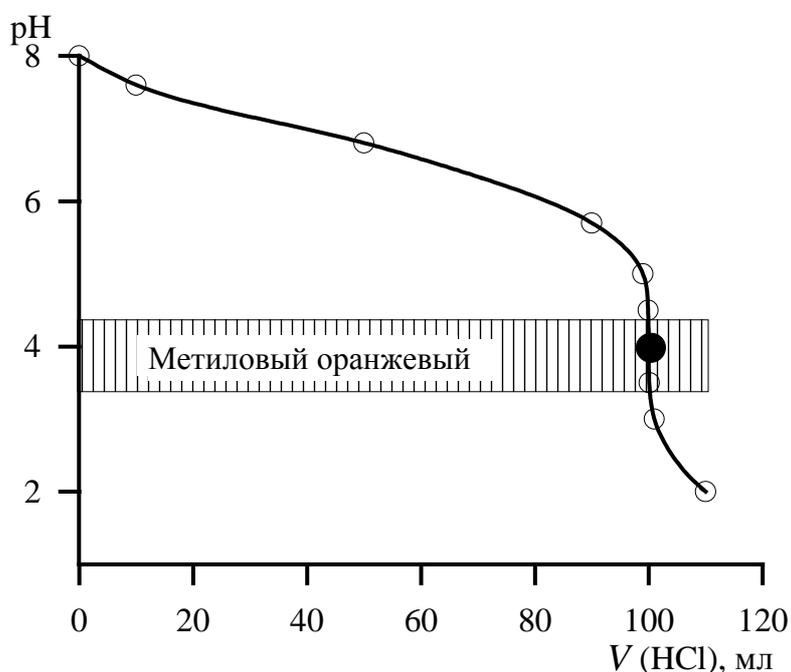


Рис. 4.1. Кривая титрования 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1 н. раствором HCl

Приборы и посуда: технические и аналитические весы; электрическая плитка; мерные цилиндры (10–20 мл, 250, 500 мл); денсиметр (ареометр); склянка с этикеткой для хранения рабочего раствора; мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования; тигель.

Реактивы: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), концентрированный раствор HCl, индикатор – метиловый оранжевый.

Выполнение работы.

1. Приготовление рабочего раствора HCl.

Для определения плотности концентрированного раствора HCl в мерный цилиндр помещают денсиметр и осторожно приливают раствор HCl до всплытия денсиметра. Отсчет показаний денсиметра проводят по верхнему делению шкалы, выступающему на уровне поверхности жидкости. Используя полученное значение плотности, по справочнику находят массовую долю (%) или молярную концентрацию (моль/л) HCl в растворе. Затем рассчитывают объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора.

В мерный цилиндр вместимостью 500 мл наливают небольшое количество дистиллированной воды (~ 100 мл), затем вносят рассчитанный объем концентрированного раствора HCl, отмеренный другим мерным цилиндром. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до нужного объема.

Приготовленный раствор переливают через воронку в склянку для хранения, закрывают, тщательно перемешивают содержимое и наклеивают этикетку.

2. Установление точной концентрации приготовленного раствора (стандартизация).

Исходя из того, что необходимо приготовить 100,0 мл 0,1 н. раствора тетрабората натрия, рассчитывают ориентировочную массу установочного вещества – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

На технических весах взвешивают пустой тигель, затем вносят в него рассчитанную массу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ($\pm 10\%$ от расчетного), переносят тигель с веществом на аналитические весы и взвешивают. Навеску аккуратно пересыпают через сухую воронку в мерную колбу, а тигель с оставшимися на стенках частицами тетрабората натрия снова взвешивают на аналитических весах. По разности находят точную массу вещества, перенесенного в мерную колбу. Струей горячей воды смывают навеску в мерную колбу (в холодной воде $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ растворяется плохо) и добавляют горячей воды до $\frac{2}{3}$ объема колбы. Снимают с колбы воронку и, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, добиваются полного растворения тетрабората натрия. Охлаждают раствор до комнатной температуры, разбавляют его дистиллированной водой, причем последнюю порцию воды добавляют по каплям до тех пор,

пока вогнутый мениск своей нижней частью не совпадет с линией метки на верхней узкой части колбы (метка должна находиться на уровне глаз). После тщательного перемешивания раствора установочного вещества вычисляют молярную концентрацию эквивалента $C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ с точностью до 4-х значащих цифр и приступают к титрованию.

Перед началом титрования лабораторную посуду необходимо вымыть и сполоснуть дистиллированной водой.

Бюретку, закрепленную в штативе, промывают небольшим количеством приготовленного раствора кислоты и заполняют через воронку этим же раствором кислоты выше нулевой отметки. Подняв кверху стеклянный кончик бюретки и нажав на шарик, удаляют пузырьки воздуха из трубки. Затем, убрав воронку, доводят объем раствора в бюретке до нуля по нижнему мениску.

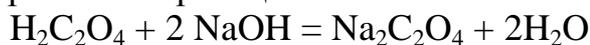
Промывают пипетку приготовленным раствором тетрабората натрия. При наборе жидкости в пипетку используют резиновую грушу или другие специальные устройства. В чистую коническую колбу переносят пипеткой 10,0 мл раствора тетрабората натрия и к раствору прибавляют 1–2 капли метилового оранжевого. На основание штатива кладут лист белой бумаги. Готовят раствор *свидетеля*, добавив в колбу 10–20 мл воды, 1–2 капли раствора HCl и 1–2 капли метилового оранжевого. Добавляя сначала небольшие порции кислоты, а затем по каплям, при непрерывном перемешивании раствора в колбе, проводят титрование. Необходимо уловить тот момент, когда от одной капли раствора HCl произойдет изменение окраски метилового оранжевого от желтой в розовую. Окраску титруемого раствора сравнивают с окраской свидетеля. Титрование повторяют до тех пор, пока объемы кислоты в параллельных пробах будут отличаться не более чем на 0,1 мл. Все результаты записывают в рабочий журнал. Из трех сходящихся отсчетов рассчитывают среднее значение объема HCl, пошедшего на титрование, а затем вычисляют точную концентрацию приготовленного раствора кислоты (до 4-х значащих цифр).

Лабораторная работа № 3

Приготовление и стандартизация рабочего раствора NaOH

Цель работы – приготовление 0,1 н. раствора NaOH путем разбавления более концентрированного раствора и установление точной концентрации приготовленного раствора (стандартизация).

Сущность работы. Для установления точной концентрации раствора NaOH используют в качестве установочного вещества $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (щавелевую кислоту), которая с NaOH взаимодействует по уравнению реакции



Таким образом, в точке эквивалентности pH раствора определяется присутствием соли слабой кислоты. Анализ кривой титрования (рис. 4.2) показывает, что т. э. находится в области $\text{pH} > 7$.

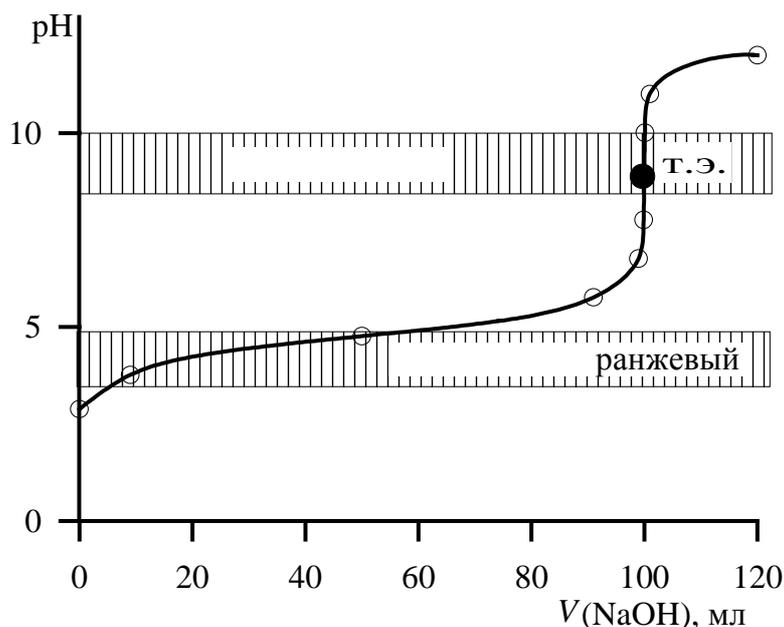


Рис. 4.2. Кривая титрования 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 н. раствором NaOH

Скачок титрования для 0,1 н. растворов соответствует изменению pH от 8 до 10. Для этого титрования пригоден фенолфталеин. Индикаторы метиловый оранжевый, метиловый красный непригодны для данного титрования. Фактор эквивалентности $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равен $\frac{1}{2}$.

Приборы и посуда: технические и аналитические весы; мерные цилиндры (10–20 мл, 250 мл и 500 мл); денсиметр (ареометр); склянка с этикеткой для хранения рабочего раствора; мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования; тигель.

Реактивы: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), концентрированный раствор NaOH, индикатор – фенолфталеин.

Выполнение работы.

1. Приготовление рабочего раствора NaOH.

Для определения плотности концентрированного раствора NaOH в мерный цилиндр помещают денсиметр и осторожно приливают испытуемый раствор до всплытия денсиметра. Отсчет показаний денсиметра проводят по верхнему делению шкалы, выступающему на уровне поверхности жидкости. Измерив таким образом плотность концентрированного раствора NaOH, по справочнику находят массовую долю (%) или молярную концентрацию (моль/л) NaOH в растворе. Затем рассчитывают объем концентрированного раствора, необходимый для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора NaOH.

В мерный цилиндр вместимостью 500 мл предварительно наливают небольшое количество дистиллированной воды (~ 100 мл) и вносят рассчитанный объем концентрированного раствора NaOH, отмеренный мерным цилиндром. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 500 мл. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, переливают через воронку в склянку для хранения, закрывают пробкой и наклеивают на склянку этикетку.

2. Установление точной концентрации приготовленного раствора NaOH (стандартизация).

Для стандартизации приготовленного раствора NaOH в качестве установочного вещества используют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (щавелевую кислоту). Рассчитывают ориентировочную массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 100,0 мл 0,1 н. раствора.

На технических весах взвешивают пустой тигель, затем вносят в него рассчитанную массу щавелевой кислоты ($\pm 10\%$ от расчетного), переносят тигель с веществом на аналитические весы и снова взвешивают. Навеску аккуратно пересыпают через сухую воронку в мерную колбу. Пустой тигель с оставшимися на стенках частицами щавелевой кислоты взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний находят точную массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перенесенную в мерную колбу. Струей дистиллированной воды смывают навеску в мерную колбу и добавляют воды до $\frac{2}{3}$ объема колбы. Снимают с колбы воронку и, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, добиваются полного растворения щавелевой кислоты. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, причем последнюю порцию воды добавляют по каплям до тех пор, пока вогнутый мениск раствора своей нижней частью не совпадет с линией метки на верхней узкой части колбы (метка должна находиться на уровне глаз). Содержимое колбы тщательно

перемешивают. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора щавелевой кислоты $C(\frac{1}{2}H_2C_2O_4)$ с точностью до 4-х значащих цифр.

Вымытую бюретку промывают небольшим количеством приготовленного раствора щелочи и заполняют через воронку этим же раствором щелочи выше нулевой отметки. Подняв кверху стеклянный кончик бюретки и нажав на шарик, удаляют пузырьки воздуха из трубки. Затем, убрав воронку, доводят объем раствора в бюретке до нуля по нижнему мениску. На основание штатива кладут лист белой бумаги.

Промывают пипетку небольшим количеством раствора щавелевой кислоты. Раствор набирают при помощи резиновой груши или других специальных устройств.

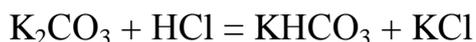
В чистую коническую колбу помещают аликвоту раствора $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, прибавляют 1–2 капли фенолфталеина и титруют, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями. Вначале раствор щелочи добавляют небольшими порциями, а затем по каплям до появления бледно-розовой окраски от одной избыточной капли щелочи. Титрование повторяют до тех пор, пока объемы щелочи в параллельных пробах будут отличаться не более чем на 0,1 мл. Все результаты записывают в рабочий журнал. Рассчитывают среднее значение объема раствора NaOH, пошедшего на титрование, и вычисляют точную (до 4-х значащих цифр) концентрацию приготовленного раствора щелочи.

Лабораторная работа № 4 **Определение содержания K_2CO_3**

Цель работы – определить массу K_2CO_3 в растворе, г.

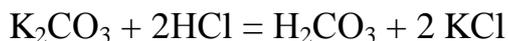
Сущность работы. K_2CO_3 является двухкислотным основанием с константами основности $K_{b,1} = 2,1 \cdot 10^{-4}$ и $K_{b,2} = 2,1 \cdot 10^{-8}$. Поскольку отношение $K_{b,1}/K_{b,2} = 10^4$, то на кривой титрования K_2CO_3 наблюдаются два отчетливых скачка титрования (рис. 4.3).

Первая т. э. (pH = 8,34) соответствует уравнению



и может быть зафиксирована с помощью фенолфталеина ($\Delta pH = 8-10$). Фактор эквивалентности K_2CO_3 в этой реакции равен 1.

Вторая т. э. на кривой титрования K_2CO_3 раствором HCl наблюдается при $pH = 4,25$ и соответствует уравнению



Для фиксирования второй т. э. пригоден метиловый оранжевый ($\Delta pH = 3,1-4,4$). В этом случае $f_{\text{экв}}(K_2CO_3)$ равен $\frac{1}{2}$.

Приборы и посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

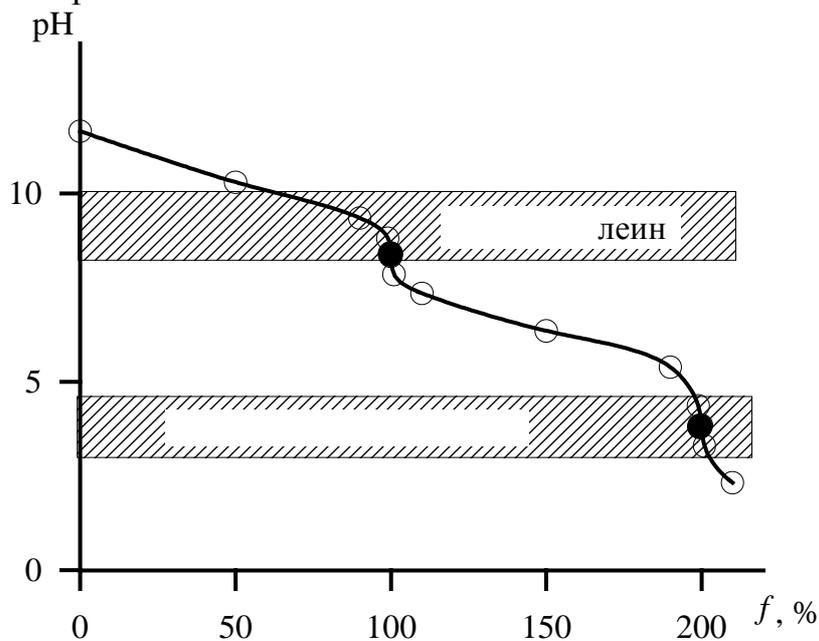


Рис. 4.3. Кривая титрования 0,1 н. раствора K_2CO_3 0,1 н. раствором HCl

Реактивы: стандартный раствор HCl , индикаторы – фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Выполнение работы.

В мерную колбу получают у лаборантов анализируемый раствор, доводят объем до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу. Прибавляют 1–2 капли индикатора (фенолфталеина или метилового оранжевого) и титруют стандартным раствором HCl до изменения окраски индикатора.

Титрование с каждым индикатором повторяют не менее 3 раз до получения сходимых результатов. По полученным результатам рассчитывают массу K_2CO_3 в анализируемом растворе, г.

Лабораторная работа № 5 Определение содержания H_3PO_4

Цель работы – определить массу H_3PO_4 в растворе, г.

Сущность работы. H_3PO_4 является трехосновной кислотой с константами кислотности: $K_{a,1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a,2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a,3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$. Поскольку значение $K_{a,3} < 10^{-7}$ и отношение $K_{a,1}/K_{a,2} \sim 10^5$, то на кривой титрования H_3PO_4 наблюдается два скачка титрования (рис. 4.4).

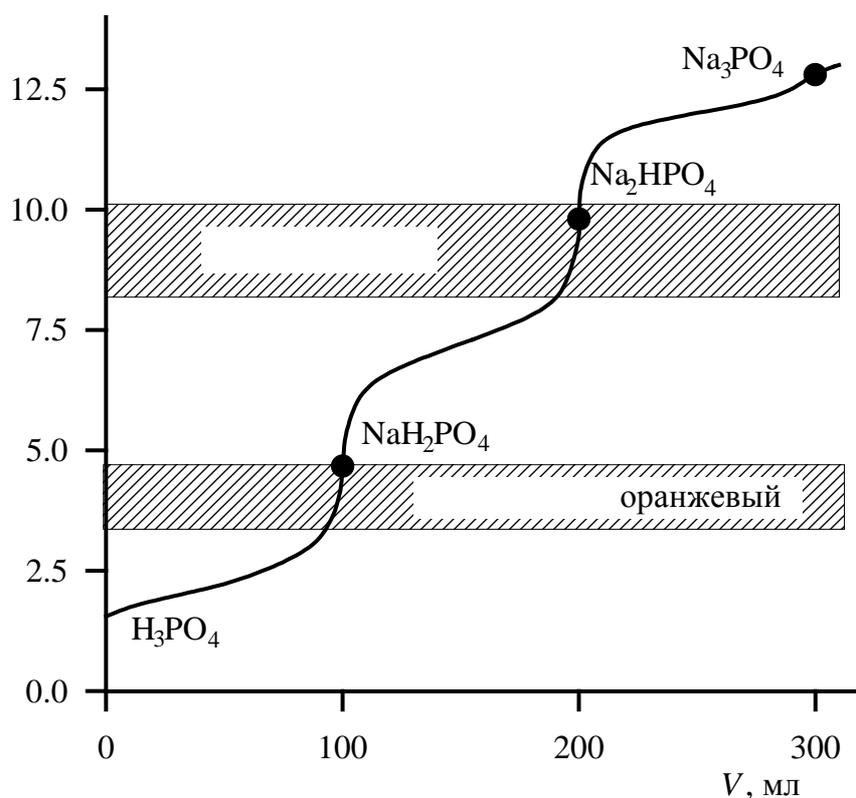
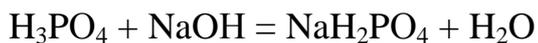
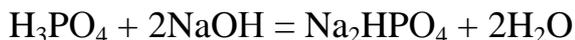


Рис. 4.4. Кривая титрования 0,1 н. раствора H_3PO_4
0,1 н. раствором NaOH

Первый скачок соответствует оттитровыванию кислоты по 1-й ступени.



Второй скачок соответствует оттитровыванию H_3PO_4 по 2-й ступени.



1-я т. э. соответствует $pH = 4,5$. В этой области лежит интервал перехода окраски метилового оранжевого ($\Delta pH = 3,1-4,4$).

2-я т. э. соответствует $pH = 9,2$. В этой области лежит интервал перехода окраски фенолфталеина ($\Delta pH = 8-10$).

Таким образом, с метиловым оранжевым H_3PO_4 оттитровывается щелочью как одноосновная кислота, а с фенолфталеином – как двухосновная. Фактор эквивалентности H_3PO_4 при титровании с метиловым оранжевым равен 1, а с фенолфталеином – $\frac{1}{2}$.

Приборы и посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: Стандартный раствор $NaOH$, индикаторы – фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Выполнение работы.

В мерную колбу получают у лаборантов анализируемый раствор. Дистиллированной водой доводят объем раствора до метки, тщательно перемешивают. Ополаскивают и заполняют бюретку щелочью. Отбирают пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора из мерной колбы и переносят в коническую колбу для титрования. Прибавляют 1–2 капли индикатора (метилового оранжевого или фенолфталеина) и титруют стандартным раствором щелочи до перехода окраски.

Титрование с каждым индикатором проводят не менее 3 раз до получения сходимых результатов. По полученным результатам рассчитывают массу H_3PO_4 в анализируемом растворе, г.

Лабораторная работа № 6 **Определение содержания солей аммония** **методом обратного титрования**

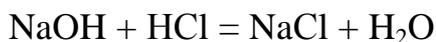
Цель работы – определить массу хлорида аммония в анализируемом растворе методом обратного титрования, г.

Сущность работы. По теории Бренстеда – Лоури ион аммония NH_4^+ является очень слабой кислотой ($pK_a = 9,24$), поэтому прямое титрование его невозможно. Чаще всего соли аммония определяют методом обратного титрования.

Определение основано на том, что к анализируемому раствору соли аммония добавляют **точно отмеренный**, но заведомо **избыточный** объем стандартного раствора $NaOH$ и нагревают смесь до полного удаления аммиака:



Непрореагировавший избыток NaOH титруют стандартным раствором HCl в присутствии метилового оранжевого:



Приборы и посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования; электрическая плитка.

Реактивы: стандартный раствор NaOH, стандартный раствор HCl, индикатор – метиловый оранжевый, универсальная индикаторная бумага.

Выполнение работы.

Анализируемую пробу получают у лаборантов в мерную колбу, доводят объем раствора до метки и содержимое колбы тщательно перемешивают. В 2–3 конические колбы переносят одинаковые аликвоты анализируемого раствора и добавляют в каждую из них пипеткой по два таких же объема стандартного раствора NaOH.

Растворы кипятят на плитке до полного удаления аммиака. Полноту удаления контролируют по универсальной индикаторной бумаге. Для этого смоченную дистиллированной водой бумагу вносят в пары над кипящим в колбе раствором. Если индикаторная бумага не синееет, то NH₃ полностью удален.

Колбы снимают с электроплитки и охлаждают до комнатной температуры. Затем проводят титрование стандартным раствором HCl, добавив 1–2 капли метилового оранжевого.

По полученным результатам рассчитывают массу NH₄Cl в анализируемом растворе, г.

4.3. Типовые расчеты в кислотно-основном титровании

4.3.1. Примеры решения типовых задач.

Прямое титрование. Решение типовых задач по результатам прямого титрования основано на использовании закона эквивалентов:

$$C \left(\frac{1}{z} X \right) \cdot V (X) = C \left(\frac{1}{z} R \right) \cdot V (R).$$

Пример. Из навески K₂CO₃ массой 1,3811 г приготовили 200,0 мл раствора. На титрование 15,0 мл раствора израсходовали 11,3 мл раствора H₂SO₄. Рассчитать молярную концентрацию раствора H₂SO₄ и ее титр по цинку $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn})$.

Решение. Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора K_2CO_3 с учетом фактора эквивалентности, равного $\frac{1}{2}$:

$$C\left(\frac{1}{2}K_2CO_3\right) = \frac{m(K_2CO_3)}{M_r\left(\frac{1}{2}K_2CO_3\right) \cdot V_{p-ра}};$$

$$C\left(\frac{1}{2}K_2CO_3\right) = \frac{1,3811}{69,107 \cdot 0,2} = 0,09993 \text{ моль/л.}$$

Используя закон эквивалентов, определим молярную концентрацию эквивалента H_2SO_4 ($f_{эKB} = \frac{1}{2}$):

$$C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}K_2CO_3\right) \cdot V(K_2CO_3)}{V(H_2SO_4)};$$

$$C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = \frac{0,09993 \cdot 15,0}{11,3} = 0,1326 \text{ моль/л.}$$

Тогда молярная концентрация раствора H_2SO_4 равна:

$$C(H_2SO_4) = 0,1326 \cdot \frac{1}{2} = 0,06632 \text{ моль/л.}$$

Далее рассчитаем титр $T(H_2SO_4/Zn)$, используя формулу

$$T(H_2SO_4/Zn) = \frac{C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) \cdot M_r\left(\frac{1}{2}Zn\right)}{1000} = \frac{0,1326 \cdot 32,685}{1000} = 0,004335 \text{ г/мл.}$$

Титрование смесей. Раздельное определение смеси кислот или смеси оснований возможно, если константы диссоциации компонентов смеси различаются между собой более чем в 10^4 раз. При кислотно-основном титровании смесей обычно используют два индикатора – метиловый оранжевый и фенолфталеин. Изменение окраски каждого из индикаторов соответствует протеканию различных реакций компонентов смеси с титрантом. По результатам титрования смеси с двумя индикаторами определяют объемы титранта, пошедшие на взаимодействие с каждым компонентом смеси.

Пример. В мерную колбу вместимостью 250 мл поместили 10,0 мл смеси хлороводородной и ортофосфорной кислот, содержимое довели до метки. В две колбы для титрования поместили по 15,0 мл ($V_{ал}$)

полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым израсходовали 27,4 мл (V_1) раствора NaOH с концентрацией 0,09678 моль/л. На нейтрализацию второй пробы в присутствии фенолфталеина затратили 33,2 мл (V_2) раствора NaOH той же концентрации. Рассчитать массу хлороводородной и ортофосфорной кислот в исходной смеси.

Решение. Рассмотрим кривые титрования хлороводородной и ортофосфорной кислот (рис. 4.5). HCl – сильная кислота, и на ее кривой титрования наблюдается большой скачок ($\Delta pH = 4-10$). В этом случае можно использовать два индикатора: и метиловый оранжевый ($\Delta pH = 3,1-4,4$), и фенолфталеин ($\Delta pH = 8,2-10,0$).

На кривой титрования H_3PO_4 наблюдается два скачка: первый соответствует оттитровыванию H_3PO_4 до NaH_2PO_4 . Ему соответствует изменение окраски метилового оранжевого. Второй скачок соответствует оттитровыванию H_3PO_4 до Na_2HPO_4 и фиксируется по изменению окраски фенолфталеина.

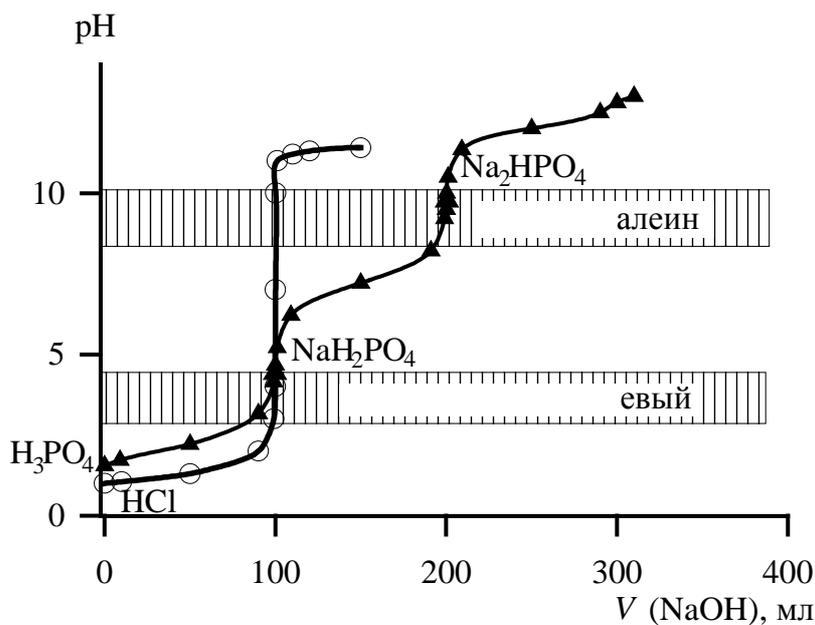
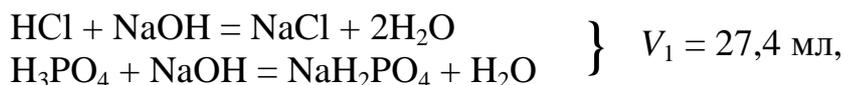
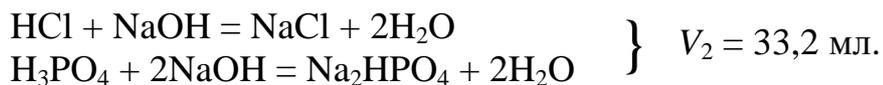


Рис. 4.5. Кривые титрования хлороводородной и ортофосфорной кислот

При титровании смеси хлороводородной и ортофосфорной кислот в присутствии **метилового оранжевого** протекают реакции:



а в присутствии *фенолфталеина*



При титровании с метиловым оранжевым раствор NaOH расходуется на нейтрализацию всей HCl и H₃PO₄ по одной ступени, а с фенолфталеином – на нейтрализацию всей HCl и H₃PO₄ по двум ступеням. Тогда объем раствора NaOH, пошедшего на титрование ортофосфорной кислоты по одной ступени:

$$\Delta V = 33,2 - 27,4 = 5,8 \text{ мл.}$$

По закону эквивалентов определим концентрацию ортофосфорной кислоты в мерной колбе:

$$C_1 = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_{\text{ал}}} = \frac{0,09678 \cdot 5,8}{15,0} = 0,03742 \text{ моль/л.}$$

Концентрация H₃PO₄ в исходной анализируемой смеси (10,0 мл)

$$C_2 = \frac{0,03742 \cdot 250,0}{10,0} = 0,9355 \text{ моль/л.}$$

По справочнику найдем значение $M_r(\text{H}_3\text{PO}_4) = 97,9952 \text{ г/моль}$, тогда масса H₃PO₄ в исходной анализируемой смеси

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,9355 \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 97,9952 = 0,9168 \text{ г.}$$

Массу HCl можно рассчитать на основании результатов титрования и в присутствии метилового оранжевого, и в присутствии фенолфталеина.

Объем раствора NaOH, пошедший на титрование хлороводородной кислоты в присутствии метилового оранжевого

$$V(\text{NaOH}) = 27,4 - 5,8 = 21,6 \text{ мл.}$$

Объем раствора NaOH, пошедший на титрование хлороводородной кислоты в присутствии фенолфталеина

$$V(\text{NaOH}) = 33,2 - 2 \cdot 5,8 = 21,6 \text{ мл,}$$

т. е. численные значения в том и другом случае совпадают. Затем рассчитаем концентрацию HCl в мерной колбе:

$$C_1(\text{HCl}) = \frac{0,09678 \cdot 21,6}{15,0} = 0,1394 \text{ моль/л.}$$

Тогда концентрация HCl в исходной смеси (10,0 мл) составляет:

$$C_2(\text{HCl}) = \frac{0,1394 \cdot 250,0}{10,0} = 3,4841 \text{ моль/л.}$$

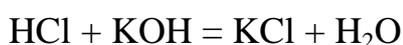
Рассчитаем массу HCl в исходной смеси:

$$m(\text{HCl}) = 3,4841 \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 36,461 = 1,2703 \text{ г.}$$

Обратное титрование. Результат обратного титрования всегда рассчитывается по разности между количеством молей эквивалента титранта, взятого на реакцию с определяемым веществом, и оставшимся количеством другого титранта после реакции.

Пример. Навеску технического образца BaCO_3 массой 0,3197 г растворили в 20,0 мл 0,2000 М раствора HCl. После полного удаления диоксида углерода избыток кислоты оттитровали 8,6 мл 0,09705 М раствора KOH. Найти массовую долю (%) BaCO_3 и BaO в образце.

Решение. Запишем уравнения протекающих реакций:



Сущность обратного титрования отражает следующая формула:

$$v\left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3\right) = v(\text{HCl}) - v(\text{KOH})$$

С учетом условий задачи выразим число молей эквивалентов BaCO_3 через количества реагирующих веществ:

$$v\left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3\right) = 0,2000 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} - 0,09705 \cdot 8,6 \cdot 10^{-3} = 3,165 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Тогда

$$m(\text{BaCO}_3) = v\left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3\right) \cdot M_r\left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3\right),$$

где $M_r\left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3\right)$ – молярная масса эквивалента BaCO_3 . Подставляя численные значения, получим:

$$m(\text{BaCO}_3) = 3,165 \cdot 10^{-3} \cdot 98,67 = 0,3123 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю BaCO_3 :

$$\omega(\text{BaCO}_3) = \frac{0,3123 \cdot 100}{0,3197} = 97,70\%.$$

Массу BaO рассчитываем аналогично, так как $v\left(\frac{1}{2} \text{BaCO}_3\right) = v\left(\frac{1}{2} \text{BaO}\right)$:

$$m(\text{BaO}) = 3,165 \cdot 10^{-3} \cdot 76,67 = 0,2427 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{BaO}) = \frac{0,2427 \cdot 100}{0,3197} = 75,90\%.$$

Построение кривых титрования и подбор индикаторов.

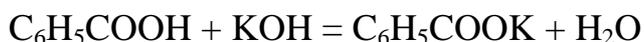
При построении кривых кислотно-основного титрования необходимо провести 4 типа расчетов рН раствора в отдельные моменты титрования:

- 1) до начала титрования;
- 2) до точки эквивалентности (область буферных растворов);
- 3) в точке эквивалентности;
- 4) после точки эквивалентности.

Выбор индикатора осуществляют на основании **правила выбора индикатора**: для каждого данного титрования можно применять только те индикаторы, показатель титрования которых лежит в пределах скачка рН на кривой титрования. Интервал перехода окраски индикатора должен полностью или частично укладываться на скачок рН кривой титрования. рТ индикатора должен по возможности совпадать со значением рН в т. э. или быть близким к этому значению.

Пример. Построить кривую титрования C_6H_5COOH (бензойной кислоты) ($C_0 = 0,20$ моль/л) раствором KOH с концентрацией $0,40$ моль/л и подобрать индикаторы.

Решение. Бензойная кислота – слабая кислота ($pK_a = 4,21$), а KOH – сильное основание, поэтому в данном случае рассмотрим **титрование слабой кислоты сильным основанием**.



Предположим, что для титрования взяли $100,00$ мл (V_0) раствора C_6H_5COOH ($C_0 = 0,20$ моль/л). По закону эквивалентов рассчитаем объем раствора KOH (V_x), необходимый для полного оттитровывания C_6H_5COOH .

$$100,00 \cdot 0,20 = V_x \cdot 0,40; \quad V_x = 50,00 \text{ мл.}$$

1. рН исходного раствора рассчитаем по формуле для расчета рН раствора слабой кислоты:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_0 = \frac{1}{2} 4,21 - \frac{1}{2} \lg 0,20 = 2,45.$$

2. В любой момент титрования до точки эквивалентности в растворе существует буферная смесь, состоящая из неоттитрованной бензойной кислоты и образовавшегося бензоата калия.

При добавлении 50% от эквивалентного количества раствора гидроксида калия ($25,00$ мл) рН равен:

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_K}{C_C} = pK_a - \lg \frac{C_0 \cdot V_0 - C_T \cdot V_T}{C_T \cdot V_T},$$

$$pH = 4,21 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,00 - 0,40 \cdot 25,00}{0,40 \cdot 25,00} = 4,21.$$

При добавлении 90% от эквивалентного количества раствора гидроксида калия (45,00 мл)

$$pH = 4,21 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,00 - 0,40 \cdot 45,00}{0,40 \cdot 45,00} = 5,16.$$

Если добавлено 99% от эквивалентного количества раствора КОН (49,50 мл),

$$pH = 4,21 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,00 - 0,40 \cdot 49,50}{0,40 \cdot 49,50} = 6,21.$$

При добавлении 99,9% от эквивалентного количества раствора гидроксида калия (49,95 мл)

$$pH = 4,21 - \lg \frac{0,20 \cdot 100,00 - 0,40 \cdot 49,95}{0,40 \cdot 49,95} = 7,21,$$

что соответствует точке начала скачка титрования.

3. В точке эквивалентности вся бензойная кислота прореагировала и превратилась в соль, концентрация которой $C_{\text{соли}} = C_{\text{кислоты}} = 0,2$ моль/л (без учета разбавления). pH раствора соли слабой кислоты рассчитаем по формуле

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_C = 7 + 1,875 + \frac{1}{2} \lg(0,20) = 8,76.$$

4. После точки эквивалентности величина pH раствора определяется только избытком добавленного титранта. При добавлении 50,05 мл раствора КОН (100,1 %):

$$pH = 14 + \lg \frac{(50,05 - 50,00) \cdot 0,40}{100} = 10,30.$$

Это значение pH соответствует точке конца скачка титрования.

При добавлении 50,50 мл раствора КОН (101%)

$$pH = 14 + \lg \frac{(50,50 - 50,00) \cdot 0,40}{100} = 11,30.$$

При добавлении 55,00 мл раствора КОН (110%)

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{(55,00 - 50,00) \cdot 0,40}{100} = 12,30.$$

Результаты сведем в табл. 4.1, по данным которой построим кривую титрования (рис. 4.6).

Таблица 4.1

Изменение pH в процессе титрования $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Объем титранта V, мл	pH-определяющий компонент	Формула для расчета pH	pH
0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \lg C_0$	2,45
45,00	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOK}$	$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_K}{C_C}$	5,16
49,50	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOK}$	»	6,21
49,95	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOK}$	»	7,21
50,00	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg C_c$	8,76
50,05	КОН	$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{КОН}}$	10,30
50,50	КОН	»	11,30
55,00	КОН	»	12,30

Скачок титрования находится в интервале значений pH 7,21–10,30. Для данного титрования подходят индикаторы: нейтральный красный ($\Delta\text{pH} = 6,8\text{--}8,4$; $\text{pT} = 8,0$), фенолфталеин ($\Delta\text{pH} = 8,2\text{--}10,0$).

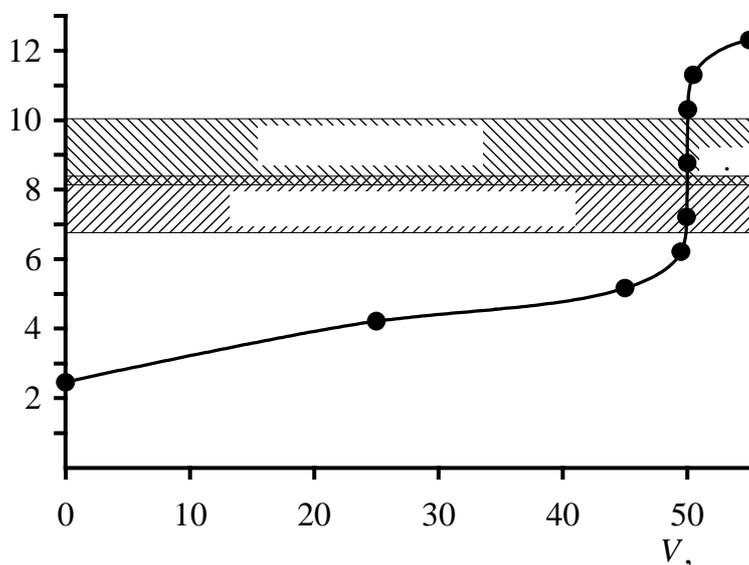


Рис. 4.6. Кривая титрования 0,20 моль/л раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 0,40 моль/л раствором КОН

Возможно использование фенолового красного ($\Delta pH = 6,8-8,4$; $pT = 8,0$) и тимолового синего ($\Delta pH = 8,0-9,6$; $pT = 9,0$). Интервалы перехода окраски выбранных индикаторов лежат в пределах скачка кривой титрования.

4.3.2. Индивидуальные задания для самоподготовки.

Приготовление растворов. Вычислить молярную и нормальную концентрации, а также T_A полученного раствора, если раствор А разбавили до объема Б. Условия задач даны в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Условия задач по приготовлению растворов

№ п/п	Раствор А	Б, мл
1	20,5 г 12%-ного раствора аммиака	500
2	40 г 0,36%-ного раствора хлороводородной кислоты	250
3	250 г 8%-ного раствора оксалата аммония	2000
4	15 г 0,5%-ного раствора ортофосфата натрия	100
5	3,5 мл 7%-ного раствора серной кислоты	50

Окончание табл. 4.2

№ п/п	Раствор А	Б, мл
6	15 г 1,5%-ного раствора тетрабората натрия	200
7	6 г 10%-ного раствора карбоната натрия	100
8	20 мл 50%-ного раствора гидроксида натрия	1000
9	12 г 1%-ного раствора щавелевой кислоты	50
10	3 мл 15%-ного раствора серной кислоты	25
11	16 мл 12%-ного раствора азотной кислоты	500
12	18 мл 30%-ного раствора серной кислоты	250
13	7 г 3%-ного раствора карбоната калия	250
14	4 мл 10%-ного раствора ортофосфорной кислоты	25
15	22,0 мл 8%-ного раствора гидроксида калия	100
16	4,0 мл 0,2%-ного раствора карбоната натрия	50

Прямое титрование. Пример решения задач этого типа приведен в подразделе 4.3.1.

1. На титрование раствора, содержащего 1,5742 г технического КОН, израсходовали 13,7 мл раствора HCl [$T(HCl/Na_2O) = 0,06228$ г/мл]. Вычислить массовую долю (%) КОН в образце.

2. Из навески $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ массой 0,5500 г приготовили 100,0 мл раствора. На титрование аликвоты 10,0 мл этого раствора с

фенолфталеином ($pT = 9,0$) израсходовали 9,2 мл раствора NaOH. Найти молярную концентрацию раствора NaOH.

3. В мерную колбу, объемом 250,0 мл поместили раствор H_3PO_4 и содержимое колбы довели до метки водой. Аликвоту объемом 15,0 мл перенесли в мерную колбу объемом 100,0 мл и содержимое колбы довели до метки водой. В две колбы для титрования поместили по 10,0 мл полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым пошло 5,6 мл 0,1000 М раствора KOH. На титрование второй пробы с фенолфталеином израсходовали 11,4 мл того же титранта. Найти массу H_3PO_4 (г), взятой для анализа, по результатам обоих определений.

4. Какая масса $Ca(OH)_2$ (г) была растворена в мерной колбе объемом 500 мл, если на титрование 25,0 мл этого раствора затрачено 9,8 мл 0,1000 М раствора HCl?

5. Из навески соли K_2CO_3 приготовили раствор объемом 250,0 мл. Аликвоту объемом 15,0 мл перенесли в мерную колбу объемом 50,0 мл и содержимое колбы довели до метки водой. На титрование 10,0 мл полученного раствора с фенолфталеином пошло 6,7 мл 0,1000 М раствора HCl. На титрование такой же пробы с метиловым оранжевым израсходовали 13,2 мл HCl. Найти массу навески K_2CO_3 (г) по результатам обоих определений.

6. Из навески $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ массой 1,2560 г приготовили 100,0 мл раствора. На титрование аликвоты 10,0 мл этого раствора с фенолфталеином ($pT = 9,0$) израсходовали 7,2 мл раствора NaOH. Найти молярную концентрацию раствора NaOH и титр по CO_2 ($T(NaOH/CO_2)$).

7. Навеску $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ массой 3,8054 г растворили в горячей воде, перенесли в мерную колбу объемом 200,0 мл, охладили и содержимое довели до метки водой. На титрование 15,0 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 16,4 мл раствора HCl. Найти молярную концентрацию раствора HCl и титр по Na_2CO_3 $T(HCl/Na_2CO_3)$.

8. Для стандартизации раствора KOH приготовили первичный стандартный раствор янтарной кислоты путем растворения 0,5923 г $H_2C_4H_4O_4$ в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование 15,0 мл полученного раствора с фенолфталеином израсходовали 13,4 мл раствора KOH. Найти молярную концентрацию раствора KOH и титр по H_2SO_4 $T(KOH/H_2SO_4)$.

9. Какую массу безводного Na_2CO_3 (г) нужно взять для приготовления 250,0 мл раствора, чтобы на титрование 10,0 мл этого раствора с метиловым оранжевым израсходовать 14,2 мл 0,1000 М раствора H_2SO_4 ?

10. Навеску неизвестного вещества массой 1,0000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,0 мл раствора с метиловым оранжевым израсходовали 20,0 мл 0,2358 М HCl . Определить, что входило в состав анализируемого вещества: Na_2CO_3 или K_2CO_3 .

11. Проба муравьиной кислоты массой 1,1600 г разбавлена водой в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. На титрование 10,0 мл разбавленного раствора затрачено 7,1 мл 0,1502 М раствора KOH . Рассчитайте массовую долю (%) муравьиной кислоты в исходном растворе.

12. Какова масса навески образца (г), содержащего NaOH и 3% индифферентных примесей, если ее растворили в мерной колбе объемом 500 мл, а на титрование 10,0 мл этого раствора затрачено 11,4 мл 0,2000 М раствора HCl ?

13. Из навески $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ массой 1,1860 г приготовили 200,0 мл раствора. На титрование аликвоты 10,0 мл этого раствора с фенолфталеином ($\text{pT} = 9,0$) израсходовали 11,7 мл раствора NaOH . Найти молярную концентрацию раствора NaOH и титр по SO_2 $T(\text{NaOH}/\text{SO}_2)$.

14. Из навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ массой 0,9580 г приготовили 50,0 мл раствора. На титрование 10,0 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 14,9 мл раствора HCl . Найти молярную концентрацию раствора HCl и титр по CaO $T(\text{HCl}/\text{CaO})$.

15. Проба CH_3COOH разбавлена водой в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 10,0 мл полученного раствора затрачено 12,4 мл 0,1221 М раствора KOH . Рассчитайте массу CH_3COOH (г) в исходном растворе.

16. Какую массу безводного Na_2CO_3 (г) нужно взять для приготовления 250,0 мл раствора, чтобы на титрование 20,0 мл этого раствора с метиловым оранжевым израсходовать 21,2 мл 0,1000 М раствора HNO_3 ?

Титрование смесей. Пример решения задач этого типа приведен в подразделе 4.3.1.

1. В мерную колбу объемом 250,0 мл поместили раствор, содержащий NaH_2PO_4 и H_3PO_4 . Содержимое колбы довели до метки

водой. Аликвоту объемом 15,0 мл перенесли в мерную колбу объемом 100,0 мл и содержимое колбы довели до метки водой. В две колбы для титрования поместили по 10,0 мл полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым пошло 5,6 мл 0,1 М раствора КОН. На титрование второй пробы с фенолфталеином израсходовали 12,4 мл того же титранта. Найти массу NaH_2PO_4 и H_3PO_4 (г), взятых для анализа.

2. Раствор смеси H_3PO_4 и H_2SO_4 был помещен в мерную колбу на 100,0 мл. Содержимое колбы довели до метки водой и перемешали. На титрование 20,0 мл раствора с метиловым оранжевым затрачено 12,5 мл 0,1000 М раствора КОН. На титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали 15,4 мл того же титранта. Определить массу H_2SO_4 (г) в исходном растворе.

3. Из навески соли K_2CO_3 с примесью KHCO_3 приготовили раствор объемом 250,0 мл. Аликвоту объемом 15,0 мл перенесли в мерную колбу объемом 50,0 мл и содержимое колбы довели до метки водой. На титрование 10,0 мл полученного раствора с фенолфталеином пошло 6,7 мл 0,1 М раствора HCl . На титрование такой же пробы с метиловым оранжевым израсходовали 15,2 мл HCl . Найти массу KHCO_3 и K_2CO_3 (г).

4. Навеску технического гидроксида натрия массой 0,6502 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 18,4 мл 0,2000 М HCl , а с метиловым оранжевым – 18,8 мл той же кислоты. Вычислить массовую долю (%) NaOH в образце, в котором Na_2CO_3 присутствует в качестве примеси.

5. На титрование с фенолфталеином смеси, состоящей из Na_2CO_3 , NaHCO_3 и NaCl , массой 0,2539 г потребовалось 9,4 мл 0,1998 М раствора HCl . При титровании с метиловым оранжевым на ту же навеску израсходовали 20,0 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 , NaHCO_3 в образце.

6. Пробу экстракционной фосфорной кислоты объемом 5,0 мл разбавили до 250,0 мл. На титрование 15,0 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 12,1 мл 0,1004 М раствора NaOH , а на титрование такой же пробы с фенолфталеином – 19,2 мл NaOH . Вычислить концентрацию H_3PO_4 и H_2SO_4 в реакционной массе (г/л).

7. Из навески технического гидроксида натрия массой 2,0600 г приготовили 0,5000 л раствора. На титрование 20,0 мл этого раствора

с метиловым оранжевым ($pT = 4,0$) израсходовали 18,1 мл 0,1030 М раствора HCl . В другой аликвоте осадили карбонат-ион в виде $BaCO_3$ и на титрование с фенолфталеином ($pT = 9,0$) израсходовали 17,6 мл раствора HCl . Найдите массовые доли (%) $NaOH$ и Na_2CO_3 в образце.

8. Аликвоту смеси (15,0 мл) азотной и ортофосфорной кислоты разбавили водой до 0,5000 л. На титрование 20,0 мл этого раствора с метиловым оранжевым ($pT = 4,0$) израсходовали 12,8 мл 0,09560 М раствора KOH , а на титрование такой же пробы с фенолфталеином ($pT = 9,0$) израсходовали 20,2 мл раствора KOH . Вычислить исходную концентрацию каждой кислоты в исходной смеси (г/л).

9. Навеску технического гидроксида натрия массой 2,3425 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 5,0 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 11,4 мл раствора HCl с $T(HCl/KOH) = 0,006812$ г/мл, а с метиловым оранжевым – 11,8 мл той же кислоты. Вычислить массовую долю (%) $NaOH$ в образце, в котором Na_2CO_3 присутствует в качестве примеси.

10. Раствор, содержащий NaH_2PO_4 и H_3PO_4 , поместили в мерную колбу объемом 250,0 мл. Содержимое колбы довели до метки водой. В две колбы для титрования поместили по 10,0 мл полученного раствора. На титрование первой пробы с метиловым оранжевым пошло 10,4 мл 0,1 М раствора KOH . На титрование второй пробы с фенолфталеином израсходовали 25,0 мл того же титранта. Найти массу NaH_2PO_4 и H_3PO_4 (г), взятых для анализа.

11. Раствор смеси H_3PO_4 и H_2SO_4 разбавили до 50,0 мл. На титрование 10,0 мл раствора с метиловым оранжевым затрачено 12,3 мл раствора KOH с $T(NaOH/H_2SO_4) = 0,004982$ г/мл. На титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали 15,4 мл того же титранта. Определить массу H_2SO_4 (г) в исходном растворе.

12. Навеску образца 2,8364 г, содержащего Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 , поместили в мерную колбу объемом 250,0 мл и растворили ее в воде. Затем объем раствора довели до метки. На титрование 15,0 мл этого раствора в присутствии фенолфталеина израсходовали 7,5 мл раствора HCl с титром $T = 0,003598$ г/мл. Такую же аликвоту оттитровали в присутствии метилового оранжевого и затратили 17,3 мл титранта. Вычислить массовую долю (%) Na_3PO_4 , и Na_2HPO_4 в образце.

13. На титрование смеси $NaHCO_3$ и $NaOH$ массой 0,1657 г в присутствии фенолфталеина потребовалось 9,4 мл 0,1998 М раствора HCl . При титровании с метиловым оранжевым на ту же навеску

израсходовали 14,8 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) NaOH и NaHCO₃ в образце.

14. Раствор смеси H₃PO₄ и H₂SO₄ разбавили до 100,0 мл. На титрование 15,0 мл полученного раствора с метиловым оранжевым затрачено 8,5 мл раствора NaOH с $T(\text{NaOH/HCl}) = 0,003582$ г/мл. На титрование такой же пробы с фенолфталеином израсходовали 10,4 мл того же титранта. Определить массу H₃PO₄ и H₂SO₄ (г) в исходном растворе.

15. Из навески соли K₂CO₃ с примесью KHCO₃ массой 0,5728 г приготовили раствор объемом 100,0 мл. На титрование 20,0 мл полученного раствора с фенолфталеином пошло 6,7 мл раствора HCl с $T(\text{HCl/CaO}) = 0,002904$ г/мл. На титрование такой же пробы с метиловым оранжевым израсходовали 15,2 мл HCl. Вычислить массовую долю (%) KHCO₃ и K₂CO₃ в навеске.

16. Смесь, состоящую из Na₂CO₃ и NaHCO₃, массой 2,3962 г растворили в мерной колбе объемом 200,0 мл. На титрование 10,0 мл полученного раствора с фенолфталеином потребовалось 7,8 мл 0,09971 М раствора HCl. При титровании с метиловым оранжевым такой же аликвоты израсходовали 20,0 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%) Na₂CO₃, NaHCO₃ в образце.

Обратное титрование. Пример решения задач этого типа приведен в подразделе 4.3.1.

1. Навеску образца, содержащего CaO, массой 1,3000 г растворили в 50,0 мл 0,1000 М раствора HCl. Избыток непрореагировавшей кислоты оттитровали 3,5 мл раствора NaOH. Найти массовую долю (%) CaO в образце, если 1,0 мл раствора HCl соответствует 1,3 мл раствора NaOH.

2. Из навески NH₄Cl приготовили 500,0 мл раствора. К 20,0 мл полученного раствора добавили 40,0 мл 0,1056 М раствора NaOH и содержимое колбы нагрели до полного удаления аммиака. После охлаждения избыток NaOH оттитровали 23,0 мл 0,1000 М раствора HCl. Вычислить массу навески NH₄Cl (г).

3. Навеску технического образца, содержащего Na₂CO₃, массой 0,1032 г обработали 50,0 мл 0,09496 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 24,9 мл 0,1298 М раствора NaOH. Найти массовую долю (%) Na₂CO₃.

4. Навеску мрамора массой 0,2834 г растворили в 30,0 мл 0,3933 М раствора HCl. На титрование избытка кислоты пошло 14,1 мл 0,4400 М NaOH. Найти массовую долю (%) примесей в образце.

5. Навеску соли аммония массой 0,7200 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 25,0 мл 0,2040 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 12,7 мл 0,1030 М раствора NaOH. Найти массовую долю (%) NH₃.

6. Навеску технического образца, содержащего (NH₄)₂SO₄, массой 0,9560 г обработали 50,0 мл 0,2255 М раствора NaOH и при кипячении удалили аммиак. На титрование избытка NaOH пошло 12,6 мл 0,2153 М раствора HCl. Найти массовую долю (%) (NH₄)₂SO₄ в образце.

7. Навеску мрамора массой 0,5584 г растворили в 50,0 мл 0,2392 М раствора HCl. На титрование избытка кислоты пошло 12,2 мл 0,2652 М NaOH. Найти массовую долю (%) CaCO₃ в образце.

8. Вычислить массу навески NH₄Cl (г), если после ее растворения в воде, добавления 40,0 мл 0,1000 М раствора NaOH и нагревания до полного удаления аммиака избыток NaOH оттитрован 17,6 мл 0,1000 М раствора HCl.

9. Навеску образца, содержащего соль аммония, массой 1,3800 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 25,8 мл 0,1840 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 12,7 мл 0,1092 М раствора NaOH. Найти массовую долю (%) NH₃.

10. Навеску образца, содержащего CaCO₃, массой 0,9258 г растворили в 25,0 мл 0,1030 М раствора HCl. Избыток непрореагировавшей кислоты оттитровали 0,1000 М раствором NaOH, израсходовав 5,5 мл. Найти массовую долю (%) CaCO₃ в образце.

11. Навеску NH₄Cl растворили в 250,0 мл воды, отобрали аликвоту объемом 10,0 мл полученного раствора в коническую колбу, добавили 20,0 мл 0,1000 М раствора NaOH и нагрели до полного удаления аммиака. Избыток NaOH оттитровали 5,8 мл 0,1000 М раствора HCl. Вычислить массу навески NH₄Cl (г).

12. Рассчитать массу навески ZnO (г), которую растворили в 30,0 мл 0,1000 М HCl, если на титрование избытка кислоты израсходовали 12,4 мл 0,08956 М раствора KOH.

13. В каком объеме 0,09876 М раствора HCl нужно растворить навеску CaCO₃ массой 0,26458 г, чтобы на титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовать 12,5 мл 0,1024 М раствора NaOH?

14. Из навески NH_4Cl приготовили 200,0 мл раствора. К 15,0 мл полученного раствора добавили 30,0 мл 0,1000 М раствора NaOH и содержимое колбы нагрели до полного удаления аммиака. После охлаждения избыток NaOH оттитровали 11,8 мл 0,1000 М раствора HCl . Вычислить массу навески NH_4Cl (г).

15. Навеску соли аммония массой 0,3580 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH . Выделившийся аммиак поглотили 50,0 мл 0,1840 М раствора HCl . Избыток кислоты оттитровали 22,4 мл 0,1992 М раствора NaOH . Найти массовую долю (%) NH_3 .

16. Навеску мела массой 0,2058 г растворили в 50,0 мл 0,1030 М раствора HCl . Избыток непрореагировавшей кислоты оттитровали 0,1000 М раствором NaOH , израсходовав 15,2 мл титранта. Найти массовую долю (%) CaO в образце.

Построение кривых титрования и подбор индикаторов.

По данным табл. 4.3 построить кривую титрования и подобрать индикатор.

Таблица 4.3

Исходные данные для расчета и построения кривых титрования

№ п/п	Титруемое вещество C , моль экв/л	Титрант C , моль экв/л
1	CH_3COOH 0,25	NaOH 0,3
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этиламин) 0,2	HCl 0,4
3	NH_4OH 0,07	HCl 0,2
4	HCOOH 0,01	KOH 0,1
5	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (диметиламин) 0,15	HCl 0,3
6	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (диэтиламин) 0,1	HCl 0,3
7	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (масляная кислота) 0,02	NaOH 0,05
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (миндальная кислота) 0,2	KOH 0,5
9	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (молочная кислота) 0,02	NaOH 0,05

Окончание табл. 4.3

№ п/п	Титруемое вещество C , моль экв/л	Титрант C , моль экв/л
10	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (этанолламин) 0,08	HCl 0,1
11	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ (валерьяновая кислота) 0,2	KOH 0,25
12	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ (капроновая кислота) 0,5	NaOH 0,4
13	HNO_2 0,2	KOH 0,3
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$ (коричная кислота) 0,3	NaOH 0,4
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (пропионовая кислота) 0,1	KOH 0,2
16	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (глицериновая кислота) 0,4	KOH 0,5

4.4. План коллоквиума «Титриметрические методы анализа. Метод кислотно-основного титрования»

1. Титриметрические методы анализа. Сущность титриметрии. Требования к реакциям, используемым в титриметрии. Способы титрования. Способы выражения концентрации растворов. Первичные и вторичные стандартные растворы, способы их приготовления. Классификация титриметрических методов анализа.

2. Метод кислотно-основного титрования, его аналитические возможности.

3. Индикаторы метода, требования к ним. Теория индикаторов. Основное уравнение теории индикаторов. Основные характеристики индикаторов. Универсальные и смешанные индикаторы.

4. Кривые титрования метода нейтрализации. Скачок на кривой титрования. Факторы, влияющие на величину скачка. Правило выбора индикатора. Кривые титрования сильных и слабых кислот основаниями, сильных и слабых оснований кислотами. Кривые титрования солей слабых кислот и солей слабых оснований. Кривые титрования многоосновных кислот и их солей. Кривые титрования смесей кислот, смесей оснований, смесей кислота + соль, основание + соль.

5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

5.1. Основные положения

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций (ОВР).

Рабочими служат растворы окислителей (окислительное титрование) и восстановителей (восстановительное титрование). Обычно рекомендуется готовить рабочие растворы с концентрацией 0,05 моль экв/л. Почти все они являются вторичными стандартами.

Классификация методов основана на применяемых рабочих растворах. Например, перманганатометрия (титрант KMnO_4), иодометрия (титрант I_2), дихроматометрия (титрант $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Фактор эквивалентности в окислительно-восстановительном титровании показывает, какая доля частицы эквивалентна одному электрону в полуреакции.

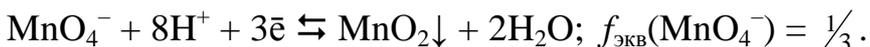
5.2. Перманганатометрия

В основе перманганатометрического титрования лежит окислительно-восстановительный процесс с участием редокс-пары $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$. Реакцию, как правило, проводят в кислой среде, так как в результате реакции образуются почти бесцветные ионы Mn^{2+} :

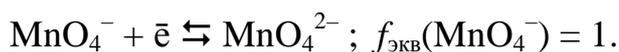


При окислении в нейтральной или щелочной среде выпадает темно-бурый осадок MnO_2 , сильно затрудняющий фиксирование точки эквивалентности. Кроме того, окислительная способность перманганата калия в кислой среде гораздо выше ($E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{В}$), чем в щелочной ($E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{MnO}_2} = 0,59\text{В}$), и количество титруемых им восстановителей в первом случае значительно больше, чем во втором.

В зависимости от pH среды $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-)$ может принимать различные значения. При окислении в кислой среде $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5}$. При окислении в нейтральной среде протекает следующая реакция:



При окислении в щелочной среде



Рабочие растворы метода:

- ✓ KMnO_4 ;
- ✓ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и оксалаты;
- ✓ растворы других восстановителей (соли Fe^{2+} и др.).

Вспомогательные растворы метода:

H_2SO_4 – для создания сильноокислой среды;

смесь Рейнгарда – Циммермана – для титрования в присутствии хлорид-ионов.

Для перманганатометрических определений рекомендуется применять 0,05 н. раствор KMnO_4 . Конечную точку титрования определяют без индикатора по появлению собственной фиолетовой окраски перманганат-иона.

5.3. Иодометрия

Иодометрией называется метод окислительно-восстановительного титрования, при котором о количестве определяемого вещества судят по количеству поглощенного или выделенного иода.

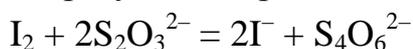
Полуреакция, лежащая в основе метода:



В иодометрических определениях применяют и иод (в качестве окислителя), и иодид-ионы (в качестве восстановителя).

Для фиксирования конечной точки титрования используют в качестве индикатора крахмал, образующий с иодом соединение интенсивно синего цвета. Обычно применяют свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала. При титровании стандартным раствором иода крахмал добавляют в титруемый раствор в начале титрования.

Определения с применением иодида проводят заместительным методом. К анализируемому раствору добавляют избыток иодида, а затем выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. При этом образуется тетраионат-ион:



Раствор тиосульфата натрия является вторичным стандартным раствором. Его стандартизацию проводят по дихромату калия. При использовании иодида крахмал добавляют вблизи конечной точки титрования, когда основное количество выделившегося иода уже

оттитровано. Это связано с тем, что крахмал образует очень прочное соединение с иодом, что ведет к перерасходу тиосульфата натрия.

5.4. Практические работы

Лабораторная работа № 7

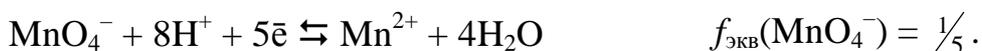
Стандартизация рабочего раствора перманганата калия

Цель работы – установить точную концентрацию раствора KMnO_4 .

Сущность работы. Точную концентрацию раствора перманганата калия устанавливают через 8–10 дней после его приготовления. За это время происходит окисление восстановителей, присутствующих в дистиллированной воде (пыль, следы органических соединений), и концентрация KMnO_4 стабилизируется. В качестве установочных веществ для стандартизации используют: щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, оксалат калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые устойчивы при хранении. Титрование оксалат-ионов перманганатом калия проводят в сильно кислой среде, добавляя H_2SO_4 :



В соответствии с полуреакциями факторы эквивалентности реагирующих веществ равны:



Реакция взаимодействия перманганата калия с оксалат-ионами относится к типу автокаталитических. Она катализируется ионами Mn^{2+} . Первые капли перманганата калия обесцвечиваются медленно даже в горячем растворе. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает, и скорость реакции увеличивается.

Титрование ведут в сильноокислой среде, которую создают, добавляя большой избыток H_2SO_4 . Нельзя использовать для подкисления растворы HCl и HNO_3 , т. к. в их присутствии протекают побочные реакции.

Нагревание титруемого раствора способствует увеличению скачка титрования.

Приборы и посуда: электрическая плитка; мерный цилиндр (10–20 мл); пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: раствор $\text{KMnO}_4 \sim 0,05$ н., стандартный раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2 н. раствор H_2SO_4 .

Выполнение работы.

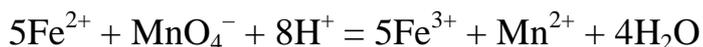
Промывают и заполняют бюретку раствором KMnO_4 , устанавливают уровень жидкости на нулевом делении бюретки. Отсчеты объема при титровании перманганатом калия целесообразно делать по верхнему уровню мениска.

В коническую колбу для титрования помещают 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , отмеренного при помощи мерного цилиндра, и нагревают содержимое колбы до $80\text{--}85^\circ\text{C}$ (*раствор нельзя доводить до кипения во избежание выделения раздражающих паров*). К горячему раствору в колбе приливают аликвотную часть стандартного раствора оксалата и титруют раствором KMnO_4 , прибавляя очередную каплю только после того, как исчезнет окраска от предыдущей. Титрование считают законченным, если слабо-розовая окраска раствора не исчезает в течение 30 с. Все результаты записывают в рабочий журнал. Титрование проводят не менее 3-х раз до получения воспроизводимых результатов и рассчитывают точную концентрацию раствора KMnO_4 .

Лабораторная работа № 8 **Определение содержания железа (II)**

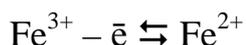
Цель работы – определить массу железа (II) или соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе.

Сущность работы. Определение основано на окислении железа (II) перманганатом калия в кислой среде:



Реакция протекает быстро и без нагревания. В титруемый раствор добавляют в качестве маскирующего агента 3–4 мл ортофосфорной кислоты, образующей с окрашенными в желтый цвет ионами Fe^{3+} бесцветные комплексы $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$. Благодаря этому более отчетливо наблюдается переход окраски от бесцветной к розовой. Кроме того, связывание ионов Fe^{3+} в прочные ортофосфатные комплексы способствует снижению потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и, как результат, увеличению скачка титрования.

Фактор эквивалентности Fe^{2+} в этой реакции равен 1 в соответствии с полуреакцией



Приборы и посуда: мерная колба; мерные цилиндры (100 мл и 10–20 мл), пипетка; бюретка; колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор KMnO_4 , 2 н. раствор H_2SO_4 , H_3PO_4 (конц.).

Выполнение работы.

Анализируемый раствор получают у лаборантов в мерную колбу. К содержимому колбы прибавляют 20–40 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . Затем доводят водой объем раствора до метки, тщательно перемешивают. Ополаскивают и заполняют бюретку раствором перманганата. Отбирают пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора из мерной колбы и переносят в колбу для титрования. Перед титрованием в раствор вводят ортофосфорную кислоту (3–4 мл). Титруют до появления слабо-розовой окраски, вызываемой одной избыточной каплей раствора перманганата калия.

Титруют не менее 3 раз до получения сходимых результатов. По полученным данным рассчитывают массу железа (II) или соли Мора в анализируемом растворе, г.

Лабораторная работа № 9

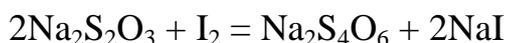
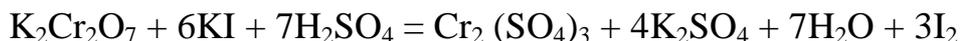
Стандартизация рабочего раствора тиосульфата натрия

Цель работы – установить точную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Сущность работы. Кристаллический тиосульфат натрия содержит кристаллизационную воду ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), количество которой может меняться со временем. Непостоянный состав вещества не позволяет готовить стандартный раствор по точной навеске. В водном растворе ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ разлагаются под влиянием угольной кислоты, растворенной в воде, а также окисляются кислородом воздуха. Поэтому точную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают через 8–10 дней после его приготовления. В качестве установочных веществ для стандартизации рабочего раствора тиосульфата натрия используют: стандартный раствор иода (I_2), дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и др.

Стандартизацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с применением дихромата калия проводят методом замещения. К определенному количеству

$K_2Cr_2O_7$ прибавляют избыток иодида калия и кислоты, затем выделившийся I_2 оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$:



В соответствии с полуреакциями факторы эквивалентности реагирующих веществ равны:



По закону эквивалентов количество молей эквивалента дихромата калия при титровании I_2 равно количеству молей эквивалента $Na_2S_2O_3$:

$$v\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = v\left(\frac{1}{2}I_2\right) = v(Na_2S_2O_3)$$

Приборы и посуда: мерный цилиндр (100 мл, 10–20 мл); пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: раствор $Na_2S_2O_3$ ~ 0,05 н., 10%-ный раствор KI, стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$, 2 н. раствор H_2SO_4 , раствор крахмала.

Выполнение работы.

Промывают и заполняют бюретку раствором $Na_2S_2O_3$ и устанавливают уровень жидкости на нулевом делении бюретки.

В коническую колбу для титрования помещают 10–15 мл раствора KI (одинаковое для всех параллельных определений) и 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . К полученной смеси в колбе приливают аликвотную часть (10,0 мл) стандартного раствора дихромата калия и, накрыв колбу часовым стеклом, чтобы предупредить потери от улетучивания иода, оставляют смесь на 5 мин в темном месте. Далее в колбу прибавляют 100 мл воды и титруют при интенсивном перемешивании раствором $Na_2S_2O_3$ до **бледно-желтой окраски**. Затем прибавляют раствор крахмала и продолжают титрование до исчезновения интенсивно-синей окраски. Все результаты записывают в рабочий журнал. На основании трех сходимых результатов рассчитывают точную концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$ (моль/л).

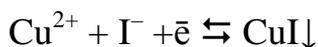
Лабораторная работа № 10 Определение содержания меди (II)

Цель работы – определить массу меди (II) или соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в пробе, г.

Сущность работы. Определение меди (II) основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} с иодид-ионами с последующим титрованием выделившегося иода стандартным раствором тиосульфата натрия:



Фактор эквивалентности Cu^{2+} в этой реакции равен 1 в соответствии с полуреакцией



Реакцию следует проводить в кислой среде для подавления гидролиза ионов меди (II). Для проведения реакции необходим большой избыток раствора KI, который расходуется на:

- ✓ образование I_2 ;
- ✓ связывание Cu^{2+} в малорастворимое соединение CuI;
- ✓ растворение выделяющегося иода с образованием комплексного соединения KI_3 .

Приборы и посуда: мерная колба (100,0 мл); мерные цилиндры (100 мл и 10–20 мл), пипетка (10,0 мл); бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10%-ный раствор KI, 2 н. раствор H_2SO_4 , раствор крахмала.

Выполнение работы.

Анализируемый раствор получают у лаборантов в мерную колбу. Затем доводят водой объем раствора до метки, тщательно перемешивают. Переносят пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора в колбу для титрования. К содержимому колбы прибавляют 3 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 10–15 мл раствора KI. Накрыв колбу часовым стеклом, оставляют смесь на 5 мин в темном месте для завершения реакции. Выделившийся I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при интенсивном перемешивании. Для фиксирования конечной точки титрования используют раствор крахмала.

Титруют не менее 3 раз до получения сходимых результатов. По полученным данным рассчитывают массу меди (II) или ее соли в анализируемой пробе, г.

5.5. Индивидуальные задания для самоподготовки по методам окислительно-восстановительного титрования.

5.5.1. Перманганатометрия.

1. Раствор для отбеливания бумаги содержит пероксид водорода. На титрование 10,0 мл этого раствора израсходовано 22,5 мл 0,05000 н. раствора KMnO_4 . Найти массовую концентрацию пероксида водорода в растворе (г/л).

2. Какая масса CaCl_2 (г) содержалась в 200,0 мл раствора, если к аликвоте объемом 20,0 мл добавили 30,0 мл 0,1000 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, отделили осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и оттитровали избыток $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 14,3 мл 0,02000 н. KMnO_4 ?

3. Навеска технической щавелевой кислоты 1,0254 г растворена в мерной колбе объемом 50,0 мл. На титрование аликвоты 20,0 мл израсходовано 15,5 мл 0,5000 н. раствора KMnO_4 . Рассчитать массовую долю (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в исследуемом образце.

4. Навеску железной проволоки массой 0,5342 г растворили в кислоте и довели объем раствора в мерной колбе до 100,0 мл. 20,0 мл полученного раствора оттитровали 18,35 мл 0,07685 н. раствора KMnO_4 . Рассчитать массовую долю (%) железа в исследуемом образце.

5. Какая масса (г) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержится в образце, растворенном в мерной колбе объемом 200,0 мл, если на титрование 15,0 мл этого раствора расходуется 16,7 мл 0,1234 н. раствора KMnO_4 ?

6. Отбеливающий раствор для бумажного производства готовят из пергидроля. Навеску пергидроля массой 1,2514 г перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. На титрование 10,0 мл раствора в кислой среде израсходовали 15,8 мл 0,05896 н. раствора KMnO_4 . Вычислить массовую долю (%) H_2O_2 в пергидроле.

7. Навеска технической щавелевой кислоты 1,2762 г растворена в мерной колбе объемом 200,0 мл. На титрование аликвоты 25,0 мл израсходовано 50,5 мл 0,05000 н. раствора KMnO_4 . Рассчитать массовую долю (%) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в исследуемом образце.

8. Для определения титра $T(\text{KMnO}_4)$ использовали стандартный образец, содержащий 2,95% хрома. Рассчитать массу навески образца (г), чтобы на титрование полученного из нее раствора хрома (III) было затрачено 10,0 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 .

9. Какая масса (г) технического оксалата натрия, содержащего 95% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, необходима для приготовления 200,0 мл раствора,

чтобы на титрование аликвоты 10,0 мл израсходовать 21,3 мл 0,07689 н. раствора KMnO_4 ?

10. Какую навеску железной проволоки (г), содержащей около 80% Fe, надо взять для анализа, если после растворения этой навески раствор соли железа (II) поместили в мерную колбу объемом 100,0 мл и довели до метки водой? На титрование аликвоты 15,0 мл полученного раствора израсходовали 18,5 мл 0,03475 н. раствора KMnO_4 .

11. Навеску руды массой 0,1021 г, содержащей MnO_2 , обработали 15,0 мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии H_2SO_4 и на титрование не вошедшего в реакцию избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовали 5,2 мл 0,04000 н. KMnO_4 . Вычислить массовую долю (%) Mn в руде, если 10,0 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ титруются 9,0 мл раствора KMnO_4 .

12. Из навески известняка массой 0,1025 г, растворенной в HCl, ионы Ca^{2+} осадили в виде $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Промытый осадок растворили в разбавленной H_2SO_4 и образовавшуюся $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оттитровали 12,3 мл раствора KMnO_4 [$T(\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3) = 0,005810$ г/мл]. Рассчитать массовую долю (%) CaCO_3 в известняке.

13. Вычислить массовую долю (%) железа в руде и $T(\text{KMnO}_4)$, если после растворения пробы массой 0,3602 г и восстановления железа до Fe^{2+} на титрование израсходовали 24,86 мл перманганата [$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,004510$ г/мл].

14. Из навески $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ массой 0,5500 г приготовили 100,0 мл раствора. На титрование аликвоты 10,0 мл этого раствора израсходовали 9,7 мл KMnO_4 . Найти молярную концентрацию и титр раствора KMnO_4 .

15. Какая масса кальция (г) содержалась в 200,0 мл раствора CaCl_2 , если после прибавления к 20,0 мл этого раствора 40,0 мл 0,1000 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и отделения образовавшегося осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на титрование избытка $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовали 24,3 мл 0,02000 н. KMnO_4 в кислой среде?

16. Для окисления муравьиной кислоты в щелочной среде к навеске HCOOH добавили 40,0 мл 0,05004 н. KMnO_4 . Затем раствор подкислили 2 н. раствором H_2SO_4 и оттитровали избыток перманганата 16,2 мл 0,05000 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Рассчитать массу HCOOH (г), взятую для анализа.

5.5.2. Иодометрия.

1. Навеска медного сплава массой 0,3020 г растворена в мерной колбе объемом 200,0 мл. К 15,0 мл этого раствора добавили избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовано 3,5 мл 0,0500 н раствора тиосульфата натрия. Рассчитать массовую долю меди (%) в исследуемом образце.

2. Из навески образца сульфита натрия (используется в производстве целлюлозы из твердых пород древесины) массой 0,7538 г приготовили 200,0 мл раствора. На титрование 20,0 мл анализируемого раствора в кислой среде затрачено 9,6 мл 0,05000 н. раствора I_2 . Рассчитать массовую долю (%) сульфита натрия в образце.

3. Какая масса $K_2Cr_2O_7$ (г) растворена в мерной колбе объемом 100,0 мл, если к аликвоте 15,0 мл полученного раствора добавили избыток раствора иодида калия и на титрование выделившегося иода израсходовали 6,5 мл 0,0500 н раствора тиосульфата натрия?

4. Навеска медного сплава массой 0,2235 г растворена в мерной колбе объемом 100,0 мл. К 15,0 мл этого раствора добавили избыток иодида калия. На титрование выделившегося иода израсходовано 4,5 мл раствора тиосульфата натрия с титром 0,006350 г/мл. Рассчитать массовую долю меди (%) в исследуемом образце.

5. Навеску технического $FeCl_3$ массой 2,3040 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 20,0 мл полученного раствора добавили KI и раствор серной кислоты. Выделившийся иод оттитровали 11,0 мл 0,09923 М раствора тиосульфата натрия. Вычислить массовую долю (%) $FeCl_3$ в образце.

6. К 20,0 мл раствора H_2S прибавили 40,0 мл 0,02005 н. раствора I_2 и избыток иода оттитровали 8,2 мл 0,01998 н. $Na_2S_2O_3$. Вычислить концентрацию (г/л) H_2S в растворе.

7. Из навески $K_2Cr_2O_7$ массой 0,5500 г приготовили 100,0 мл раствора. К аликвоте 10,0 мл добавили избыток раствора иодида калия и на титрование выделившегося иода израсходовали 6,5 мл раствора $Na_2S_2O_3$. Найти молярную концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$.

8. Для определения содержания формальдегида HCHO навеску технического препарата массой 0,2965 г растворили в воде, добавили NaOH и 50,0 мл 0,1005 н. раствора I_2 . По окончании реакции окисления раствор подкислили. На титрование избытка иода израсходовали 15,1 мл раствора тиосульфата с $T(Na_2S_2O_3) = 0,01594$ г/мл. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в препарате.

9. Навеску сульфита натрия массой 0,4356 г растворили в воде, объем раствора довели до 250,0 мл. На титрование 20,0 мл полученного раствора в кислой среде затрачено 12,2 мл 0,05000 н. раствора I_2 . Рассчитать массовую долю (%) SO_2 в образце.

10. Из навески $K_2Cr_2O_7$ массой 0,6450 г приготовили 100,0 мл раствора. К аликвоте 10,0 мл добавили избыток раствора иодида калия и на титрование выделившегося иода израсходовали 22,5 мл раствора тиосульфата натрия. Найти молярную концентрацию, титр и титр раствора тиосульфата натрия по иоду.

11. Для определения активного хлора в сточной воде к 100,0 мл пробы прибавили 10,0 мл 10%-ного раствора иодида калия и 10,0 мл концентрированной серной кислоты. На титрование выделившегося иода затратили 5,3 мл 0,1000 н. раствора $Na_2S_2O_3$. Определить массовую концентрацию Cl_2 (г/л).

12. К подкисленному раствору H_2O_2 прибавили избыточное количество KI и несколько капель раствора соли молибдена (VI) в качестве катализатора. Выделившийся I_2 оттитровали 18,7 мл 0,09528 н. $Na_2S_2O_3$. Какая масса H_2O_2 (г) содержалась в отбеливающем растворе?

13. Навеску образца, содержащего MnO_2 , массой 0,1016 г обработали концентрированной хлороводородной кислотой. Образовавшийся хлор отогнали и поглотили раствором KI . Выделившийся иод оттитровали 20,8 мл 0,05004 М $Na_2S_2O_3$. Вычислить массовую долю (%) MnO_2 в образце.

14. Пробу фруктового напитка объемом 100,0 мл подкислили 20 мл 6 н. серной кислоты, добавили 30,0 мл 0,002000 н. раствора I_2 и выдержали в течение 1–2 мин для полного окисления аскорбиновой кислоты $C_6H_8O_6$. Избыток непрореагировавшего иода восстановили 20,0 мл 0,001992 н. раствора тиосульфата натрия. На титрование избытка $Na_2S_2O_3$ затратили 10,7 мл 0,002000 н. раствора I_2 . Определить концентрацию (мг/л) аскорбиновой кислоты ($M_r = 176,13$ г/моль) в напитке.

15. Содержание диоксида серы в бисульфитном варочном растворе определяется методом иодометрического титрования. Рассчитать концентрацию SO_2 (г/100 мл), если на титрование 20,0 мл варочного раствора израсходовали 24,2 мл 0,1008 н. раствора I_2 .

16. Пробу отбеливающего раствора объемом 20,0 мл разбавили в мерной колбе до 250,0 мл и 25,0 мл раствора оттитровали

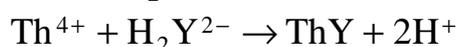
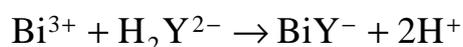
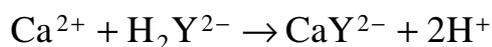
иодометрически, затратив 10,58 мл 0,1194 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить концентрацию (г/л) Cl_2 (активного хлора) в первоначальном растворе.

6. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

6.1. Основные положения

Комплексонометрическое титрование основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Наибольшее распространение получила этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Y). Из-за низкой растворимости этой кислоты обычно используют ее натриевую соль – Na_2H_2Y (ЭДТА).

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА можно представить следующими уравнениями:



Особенности образования комплексонов ионов металлов:

✓ независимо от заряда иона металла всегда образуются комплексы состава 1 : 1;

✓ в результате реакции выделяются 2 иона H^+ , поэтому $f_{\text{ЭКВ}}(\text{ЭДТА}) = \frac{1}{2}$ и $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Me}^{n+}) = \frac{1}{2}$.

✓ чем больше заряд иона металла, тем более устойчивые комплексоны образуются.

На степень протекания реакции образования комплексонов влияют следующие **побочные реакции**:

✓ протонирование и депротонирование ЭДТА:



✓ гидролиз ионов металлов:



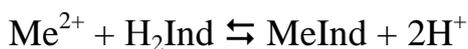
✓ реакции комплексообразования иона металла с другими лигандами, присутствующими в растворе.

Следовательно, степень протекания реакции комплексообразования зависит от pH раствора и константы устойчивости образующихся комплексонов. Катионы, образующие устойчивые комплексоны (например, Fe^{3+}), могут быть оттитрованы

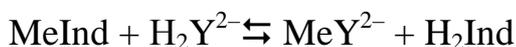
в кислых растворах. Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и другие, образующие менее устойчивые комплексоны, титруют в щелочной среде.

Конечную точку титрования (к. т. т.) чаще всего определяют с помощью металлоиндикаторов. Металлоиндикаторы – хромофорные органические соединения, образующие с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы, причем окраска этих комплексов отличается от окраски свободного индикатора.

Механизм действия металлоиндикаторов заключается в следующем. При добавлении металлоиндикатора к раствору соли металла происходит реакция комплексообразования:



При титровании раствором ЭДТА ионы металла переходят из менее устойчивого комплекса с металлоиндикатором в более устойчивый комплекс с ЭДТА:



В результате раствор приобретает окраску свободного индикатора.

Метод комплексонометрии применим для анализа широкого круга объектов, поскольку почти все катионы металлов образуют устойчивые комплексоны. Рабочие растворы метода устойчивы. В качестве титрантов метода обычно применяют стандартные водные растворы ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента $\sim 0,05$ моль/л, а также стандартные растворы сульфата магния или цинка.

Точность определений составляет 0,2–0,3%.

6.2. Практические работы

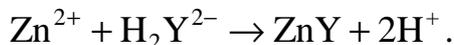
Лабораторная работа № 11

Стандартизация раствора комплексона III

Цель работы – установить точную концентрацию раствора комплексона III.

Сущность работы. Основным рабочим раствором комплексонометрии является раствор комплексона III (ЭДТА, трилон Б). Для его приготовления применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Она легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0,3% влаги, поэтому титрованные растворы ЭДТА можно

готовить по точной навеске (с учетом 0,3% H₂O). Однако обычно его точную концентрацию устанавливают по раствору соли цинка. Определение основано на реакции взаимодействия комплексона III с ионами цинка в среде аммиачного буфера. К. т. т. фиксируют с помощью индикатора эриохром черного Т:



Лабораторная посуда: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50–100 мл), коническая колба.

Реактивы: ~ 0,05 н. раствор комплексона III; кристаллический ZnSO₄ · 7H₂O, х. ч.; аммиачный буфер с pH 9; индикатор эриохром черный Т в смеси с NaCl 1 : 100.

Выполнение работы. Рассчитывают навеску соли ZnSO₄ · 7H₂O, необходимую для приготовления 0,05 н. раствора. Взвешивают ее на аналитических весах, помещают в мерную колбу, добавляют дистиллированной воды для растворения навески и доводят объем колбы до метки.

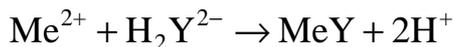
В колбу для титрования с помощью пипетки Мора переносят аликвотную часть приготовленного раствора соли цинка, добавляют 20–25 мл аммиачного буфера и индикатор на кончике шпателя. Титруют раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски раствора в синюю. По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента комплексона III.

В некоторых случаях раствор комплексона III может быть стандартизирован по растворам солей Zn (II), Mg (II) и других, приготовленным из фиксаналов.

Лабораторная работа № 12 **Определение общей жесткости воды**

Цель работы – определить общую жесткость воды, ммоль экв/л.

Сущность работы. Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалента ионов кальция и магния (ммоль экв/л). Содержание этих ионов определяют прямым титрованием пробы воды в аммонийном буфере стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохром черного Т:



Лабораторная посуда: бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50–100 мл), коническая колба.

Реактивы: стандартный раствор комплексона III; аммонийный буфер с рН 9; индикатор эриохром черный Т в смеси с NaCl 1 : 100.

Выполнение работы. Получают у лаборантов анализируемый раствор в коническую колбу. С помощью пипетки Мора отбирают аликвоту 50,0–100,0 мл и переносят в коническую колбу, прибавляют индикатор на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора от сиреневой к синей. По результатам титрования рассчитывают общую жесткость воды (ммоль экв/л).

Лабораторная работа № 13

Определение кальция и магния при совместном присутствии

Цель работы – определить массу кальция и магния при совместном присутствии в пробе, г.

Сущность работы. Комплексометрическое определение кальция и магния используют в технологическом контроле на предприятиях бумажной (анализ сульфитных и других щелоков) и пищевой промышленности, при анализе известняка, доломита, магнезита, цементов, руд, почв, удобрений, растительных и животных тканей, молока, крови и т. д.

Раздельное определение кальция и магния при их совместном присутствии основано на предварительном определении их суммарного содержания титрованием аликвотной части анализируемого раствора в среде аммонийного буфера в присутствии эриохром черного Т. Определение содержания кальция проводят в такой же аликвотной части раствора в присутствии мурексида. Для устранения мешающего влияния магния в последнем случае в раствор добавляют гранулированный NaOH, что позволяет осадить ионы магния в виде $Mg(OH)_2$.

Лабораторная посуда: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50–100 мл), коническая колба.

Реактивы: стандартный раствор комплексона III; аммонийный буфер с рН 9; гранулированный NaOH; индикаторы: эриохром черный Т, мурексид, смесь с NaCl 1 : 100.

Выполнение работы. Для определения суммарной концентрации ионов кальция и магния аликвотную часть анализируемого раствора с помощью пипетки Мора помещают в коническую колбу, добавляют цилиндром 20–25 мл аммонийного буфера и индикатор эриохром

черный Т на кончике шпателя. Титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Для определения кальция отбирают такую же аликвоту анализируемого раствора, вносят в него 1–2 гранулы NaOH, мурексид на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски раствора в фиолетовую.

По результатам титрований рассчитывают содержание кальция и магния в растворе, г.

6.3. Индивидуальные задания для самоподготовки по методу комплексонометрического титрования

1. Навеска нитрата магния растворена в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование 10,0 мл этого раствора израсходовано 22,5 мл 0,05000 М раствора ЭДТА. Найти массу (г) нитрата магния в колбе.

2. Навеска технического хлорида магния 2,5470 г растворена в мерной колбе объемом 250,0 мл. На титрование аликвоты 10,0 мл израсходовано 15,5 мл 0,05000 М раствора ЭДТА. Рассчитать массовую долю (%) хлорида магния в исследуемом образце.

3. Навеска каолина массой 0,7608 г в процессе его анализа была переведена в раствор объемом 250,0 мл. Аликвоту раствора (50,0 мл) оттитровали 7,6 мл 0,005020 М ЭДТА с индигокармином в щелочной среде. Вычислить массовую долю (%) CaO в каолине.

4. Навеска технического хлорида цинка 0,2200 г растворена в мерной колбе объемом 100,0 мл. На титрование аликвоты 20,0 мл израсходовано 12,5 мл 0,02500 М раствора ЭДТА. Рассчитать массовую долю (%) хлорида цинка в исследуемом образце.

5. Какая навеска металлического цинка (степень чистоты 99,99%) растворена в мерной колбе объемом 200,0 мл, если на титрование аликвоты 15,0 мл этого раствора израсходовано 13,5 мл 0,0500 М раствора ЭДТА?

6. Исследуемый раствор хлорида никеля объемом 10,0 мл разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 10,0 мл этого раствора израсходовали 15,7 мл 0,02500 М раствора ЭДТА. Найти содержание хлорида никеля в исходном растворе (г/л).

7. Раствор хлорида кальция оттитрован 18,8 мл 0,0500 М раствора ЭДТА в присутствии мурексида. Найти массу кальция в исходном растворе.

8. Навеска известняка массой 1,2000 г растворена в 100,0 мл мерной колбе. На титрование 20,00 мл этого раствора в присутствии аммиачного буфера затратили 21,25 мл 0,05140 М ЭДТА, а на титрование такой же аликвоты в присутствии NaOH израсходовали 6,80 мл раствора ЭДТА. Вычислить массовую долю (%) CaCO_3 и MgCO_3 в известняке.

9. Сколько граммов меди в растворе, на титрование которого израсходовано 16,7 мл 0,02500 н раствора ЭДТА?

10. Навеска технического образца хлорида стронция 3,7510 г растворена в 200,0 мл мерной колбе. На титрование 10,0 мл этого раствора израсходовано 22,5 мл 0,05000 М раствора ЭДТА. Найти массовую долю (%) хлорида стронция в исследуемом образце.

11. На титрование 20,0 мл хлорида никеля израсходовано 21,2 мл 0,02065 М раствора ЭДТА. Найти массу (г) хлорида никеля в исходном растворе и его титр.

12. Какую навеску (г) цинковой руды, содержащей около 15% цинка, следует взять для анализа, чтобы после растворения цинк был оттитрован 20,2 мл 0,02578 М раствора ЭДТА?

13. На титрование 25,0 мл нитрата бария израсходовано 18,2 мл 0,02500 М раствора ЭДТА. Найти массу (г) нитрата бария в исходном растворе и его титр.

14. Какова массовая доля (%) свинца в сплаве, если навеску сплава 2,8857 г растворили и раствор довели до метки водой в мерной колбе объемом 250,0 мл, а затем 25,0 мл этого раствора оттитровали 12,8 мл 0,05000 М раствора ЭДТА?

15. Какова массовая доля (%) алюминия в сплаве, если навеску сплава 0,6500 г растворили и раствор довели до метки водой в мерной колбе объемом 250,0 мл, а затем 20,0 мл этого раствора оттитровали 15,8 мл 0,05023 М раствора ЭДТА?

16. Железо при определении его в 250,0 мл сточной воды окислили до трехвалентного, осадили аммиаком, отделили от раствора и после растворения в HCl оттитровали 6,17 мл 0,005605 М ЭДТА. Определить общую концентрацию (мг/л) железа (III) в воде.

6.4. План коллоквиума «Метод окислительно-восстановительного титрования. Комплексонометрия»

Методы окислительно-восстановительного титрования, их общая характеристика и классификация. Требования к окислительно-восста-

новительным реакциям, используемым в титриметрии. Расчет факторов эквивалентности веществ в окислительно-восстановительном титровании.

Факторы, влияющие на скорость окислительно-восстановительных реакций. Автокаталитические и индуцированные реакции, их роль в химическом анализе.

Кривые окислительно-восстановительного титрования, их расчет. Факторы, влияющие на величину скачка кривой титрования.

Способы фиксирования конечной точки титрования. Безиндикаторное титрование. Окислительно-восстановительные индикаторы, механизм их действия, интервал перехода окраски. Правило выбора индикатора.

Перманганатометрия. Сущность метода. Стандартные и вспомогательные растворы. Фиксирование конечной точки титрования. Условия проведения перманганатометрических определений. Аналитические возможности метода. Определение восстановителей, окислителей, органических веществ и веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами.

Иодометрия. Сущность метода. Стандартные и вспомогательные растворы. Фиксирование конечной точки титрования. Условия проведения иодометрических определений. Аналитические возможности метода. Определение восстановителей, окислителей, органических веществ и веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами.

Комплексометрическое титрование. Общая характеристика и классификация методов.

Комплексонометрия. Сущность метода. Стандартные и вспомогательные растворы метода. Комплексоны, их строение и свойства. Реакции комплексонов с ионами металлов. Побочные реакции, которые оказывают влияние на равновесие образования комплексонов.

Условные константы устойчивости комплексонов. Коэффициенты побочных реакций. Условия проведения комплексонометрических определений.

Кривые комплексонометрического титрования, их расчет.

Способы фиксирования конечной точки титрования. Металлохромные индикаторы, механизм их действия, интервал перехода окраски. Правило выбора индикатора.

Аналитические возможности метода. Определение ионов многовалентных металлов, щелочных металлов, анионов.

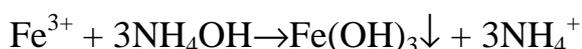
7. ПРИМЕРЫ СОСТАВЛЕНИЯ ОТЧЕТОВ О ВЫПОЛНЕННЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТАХ

7.1. Гравиметрические методы анализа

Лабораторная работа № 1 Определение содержания железа (III) в растворе

Цель работы – определить массу железа (III) или соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (г) в пробе.

Сущность работы. В основе определения лежит реакция осаждения железа (III) раствором NH_4OH :



В процессе прокаливания при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ осаждаемая форма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ переходит в гравиметрическую форму Fe_2O_3 :



Гравиметрический фактор Fe (III) равен

$$F = \frac{2M_r(\text{Fe})}{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 0,6994.$$

Приборы, посуда: технические и аналитические весы, электрическая плитка, муфельная печь, стакан, стеклянная палочка с резиновым наконечником, конические колбы, штатив с кольцом, воронка, мерный цилиндр, беззольный фильтр «белая лента».

Реактивы: 10%-ный раствор NH_4OH , 2%-ный раствор NH_4NO_3 , 2 н. раствор HNO_3 , 2 н. раствор BaCl_2 .

Ход выполнения работы.

Получили стакан № 28 с анализируемым раствором. К содержимому стакана добавили цилиндром 2 мл 2 н. HNO_3 . После нагревания раствора на электроплитке провели осаждение раствором NH_4OH , прибавляя его по каплям до образования бурого осадка и появления явного запаха аммиака. Затем добавили цилиндром 60 мл горячей дистиллированной воды. После отстаивания проверили полноту осаждения железа (III), добавляя несколько капель осадителя. Далее провели фильтрование осадка методом декантации. Осадок промыли горячим раствором NH_4NO_3 до полного удаления ионов SO_4^{2-} . Фильтр с промытым осадком перенесли в пронумерованный тигель. Номер тигля – № 234.

Фильтр осторожно обуглили, озолили и прокалили при температуре 800–900°C до постоянной массы.

Результаты взвешивания.

Масса тигля с веществом после 1-го прокаливания на технических весах $m = 24,3$ г; на аналитических весах $m = 24,3245$ г.

Масса тигля с веществом после 2-го прокаливания на аналитических весах $m = 24,3135$ г.

Масса тигля с веществом после 3-го прокаливания на аналитических весах $m = 24,3133$ г, т. е. достигнута постоянная масса. Осадок высыпали из тигля и взвесили пустой тигель:

$$m(\text{пустого тигля}) = 24,0992 \text{ г.}$$

Масса полученной гравиметрической формы

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,2141 \text{ г.}$$

Расчеты определения.

Массу железа (III) рассчитывают:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 0,6994 \cdot 0,1141 = 0,1497 \text{ г,}$$

$$m(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}) = 1,5065 \text{ г.}$$

Истинный результат

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 0,1499 \text{ г.}$$

Погрешность определения:

$$\delta = \frac{0,1499 - 0,1497}{0,1499} \cdot 100 = 0,13\%.$$

7.2. Титриметрические методы анализа

Лабораторная работа № 2

Приготовление и стандартизация рабочего раствора азотной кислоты

Цель работы – приготовить 0,1 н. раствор HNO_3 путем разбавления концентрированного раствора и установить его точную концентрацию.

Сущность работы. Точную концентрацию раствора HNO_3 устанавливают по результатам титрования стандарта Na_2CO_3 . При титровании с метиловым оранжевым протекает реакция



Фактор эквивалентности Na_2CO_3 равен $\frac{1}{2}$.

Приборы и посуда: технические и аналитические весы; мерные цилиндры (20 и 50 мл); бюретка, пипетка Мора (10,0 мл); мерная колба (100,0 мл); конические колбы для титрования; денсиметр.

Реактивы: концентрированный раствор HNO_3 ; Na_2CO_3 (х. ч.); индикатор – метиловый оранжевый.

Экспериментальные данные.

1. Приготовление рабочего раствора HNO_3 .

С помощью денсиметра измерили плотность концентрированного раствора HNO_3 : $\rho = 1,095 \text{ г/см}^3$. По данным справочника, этой плотности соответствует концентрация 2,913 моль/л.

Рассчитаем объем концентрированной HNO_3 , необходимый для приготовления 500 мл 0,1 н. HNO_3 :

$$V = \frac{500 \cdot 0,1}{2,913} = 17,16 \text{ мл.}$$

В цилиндр объемом 500 мл прилили немного дистиллированной воды (≈ 100 мл), внесли рассчитанный объем концентрированной HNO_3 (17 мл отмерили цилиндром) и довели объем раствора до 500 мл дистиллированной водой.

2. Стандартизация раствора HNO_3 .

Расчет навески Na_2CO_3 :

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

$$m = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 52,995 = 0,5300 \text{ г.}$$

Результаты взвешивания.

Масса пустого тигля на технических весах $m = 24,5$ г.

Масса тигля с Na_2CO_3 на технических весах $m = 25,1$ г.

Масса тигля с Na_2CO_3 на аналитических весах $m = 25,1052$ г.

Навеска перенесена в мерную колбу вместимостью 100,0 мл.

Масса тигля с остатками Na_2CO_3 на аналитических весах $m = 24,5648$ г.

Масса взятой навески Na_2CO_3 $m = 0,5404$ г.

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора Na_2CO_3 :

$$C(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,5404}{0,1 \cdot 52,995} = 0,1020 \text{ моль/л.}$$

Результаты титрования.

$V_1 = 10,3$ мл; $V_2 = 10,2$ мл; $V_3 = 10,3$ мл.

Средний объем раствора HNO_3 :

$$V_{\text{ср}} = \frac{10,3 + 10,2 + 10,3}{3} = 10,27 \text{ мл.}$$

Расчеты определения.

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора HNO_3 :

$$C = \frac{0,1020 \cdot 10,0}{10,27} = 0,09932 \text{ моль/л.}$$

Лабораторная работа № 3 **Определение Na_2CO_3 в растворе**

Цель работы – определить массу Na_2CO_3 в растворе.

Сущность работы. На кривой титрования Na_2CO_3 наблюдается два скачка. Первый скачок соответствует уравнению



и отвечает переходу окраски фенолфталеина. Фактор эквивалентности Na_2CO_3 в этой реакции равен 1.

Второй скачок на кривой титрования Na_2CO_3 раствором HNO_3 соответствует уравнению



и отвечает переходу окраски метилового оранжевого. Фактор эквивалентности Na_2CO_3 в этом случае равен $\frac{1}{2}$.

Реактивы: стандартный раствор HNO_3 , индикаторы – фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Посуда: мерная колба (100,0 мл); пипетка Мора (10,0 мл); бюретка; конические колбы для титрования.

Экспериментальные данные.

1. Результаты титрования с фенолфталеином:

$$V_1 = 8,3 \text{ мл}; V_2 = 8,2 \text{ мл}; V_3 = 8,3 \text{ мл.}$$

Средний объем раствора HNO_3 , пошедший на титрование пробы с фенолфталеином:

$$V_{\text{ср}} = \frac{8,3 + 8,2 + 8,3}{3} = 8,27 \text{ мл.}$$

Расчеты определения.

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора Na_2CO_3 по результатам титрования с фенолфталеином:

$$C(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{8,27 \cdot 0,09932}{10,0} = 0,08214 \text{ моль/л.}$$

Расчет массы Na_2CO_3 :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,08214 \cdot 0,1 \cdot 105,989 \cdot 1 = 0,8706 \text{ г.}$$

2. Результаты титрования с метиловым оранжевым:

$$V_1 = 16,6 \text{ мл; } V_2 = 16,6 \text{ мл; } V_3 = 16,5 \text{ мл.}$$

Средний объем раствора HNO_3 , пошедший на титрование пробы с метиловым оранжевым:

$$V_{\text{ср}} = \frac{16,6 + 16,6 + 16,5}{3} = 16,57 \text{ мл.}$$

Расчеты определения.

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора Na_2CO_3 по результатам титрования с метиловым оранжевым :

$$C(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{16,57 \cdot 0,09932}{10,0} = 0,1646 \text{ моль/л.}$$

Расчет массы Na_2CO_3 :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1646 \cdot 0,1 \cdot 105,989 \cdot \frac{1}{2} = 0,8723 \text{ г.}$$

Истинный результат

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,8716 \text{ г.}$$

Погрешность определений:

$$\delta_1 = \frac{0,8706 - 0,8716}{0,8716} \cdot 100 = -0,11\%;$$

$$\delta_2 = \frac{0,8723 - 0,8716}{0,8716} \cdot 100 = 0,08\%.$$

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	4
1.1. Требования безопасности при выполнении лабораторных работ	4
1.2. Первая помощь при несчастных случаях	5
1.3. Организация лабораторных занятий	5
2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	7
2.1. Основные положения	7
2.2. Техника выполнения основных операций	9
2.3. Практические работы	13
2.4. Типовые расчеты в гравиметрии	15
2.4.1. Примеры решения типовых задач	15
2.4.2. Индивидуальные задания для самоподготовки	19
2.5. План коллоквиума «Гравиметрические методы анализа»	23
3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	23
3.1. Основные положения	24
3.2. Техника выполнения основных операций	27
3.2.1. Мерная химическая посуда	27
3.2.2. Приготовление стандартных растворов	30
3.2.3. Взятие точной навески	33
3.2.4. Титрование	32
4. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)	33
4.1. Основные положения	33
4.2. Практические работы	33
4.3. Типовые расчеты в кислотно-основном титровании	33
4.3.1. Примеры решения типовых задач	33
4.3.2. Индивидуальные задания для самоподготовки	50
4.4. План коллоквиума «Титриметрические методы анализа. Метод кислотно-основного титрования»	58
5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	59
5.1. Основные положения	59
5.2. Перманганатометрия	59
5.3. Иодометрия	60
5.4. Практические работы	61
5.5. Индивидуальные задания для самоподготовки по методам окислительно-восстановительного титрования	65

5.5.1. Перманганатометрия	65
5.5.2. Иодометрия	67
6. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	70
6.1. Основные положения	70
6.2. Практические работы	71
6.3. Индивидуальные задания для самоподготовки по методу комплекснометрического титрования	74
6.4. План коллоквиума «Метод окислительно-восстановительного титрования. Комплексометрия»	75
7. ПРИМЕРЫ СОСТАВЛЕНИЯ ОТЧЕТОВ О ВЫПОЛНЕННЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТАХ	77
7.1. Гравиметрические методы анализа	77
7.2. Титриметрические методы анализа	78

Учебное издание

Коваленко Наталья Александровна
Супиченко Галина Николаевна

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*

Подписано в печать 02.05.2007. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 4,9. Уч.-изд. л. 5,0.
Тираж 200 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.