



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра аналитической химии

ТИТРИМЕТРИЯ

Методическое руководство практических
работ для студентов
нехимических специальностей

ТАРТУ 1982

Утверждено на заседании совета физико-химического факультета ТГУ 15 апреля 1981 года.

Настоящее методическое руководство по практикуму количественного химического анализа предназначено для студентов нехимических специальностей. Оно содержит все практические работы, имеющиеся в программе для студентов указанных специальностей. Кроме титриметрических определений в методическое пособие включено визуально - колориметрическое определение по методу стандартной серии.

Первая часть методического руководства (главы I - 4.4.5) составлена М. - Д. Алдсалу, остальные главы - Х.Вахеметс.

ТИТРИМЕТРИЯ.

Методическое руководство практических работ для студентов нехимических специальностей.
Составители Мари-Дийс Алдсалу, Хелви Вахеметс.
На русском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Дликооли, 18.
Ответственный редактор Х. Коок.
Корректор И. Стейнберг.
Подписано к печати 3.03.1982.
Формат 60x84/16.
Бумага ротаторная.
Машинопись. Ротапринт.
Условно-печатных листов 4,42.
Учетно-издательских листов 4,09.
Печатных листов 4,75.
Тираж 500.
Заказ № 265.
Цена 15 коп.
Типография ТГУ, 202400, ЭССР, г.Тарту, ул.Пялсона, 14.

В в е д е н и е

Титриметрия (объемный анализ) входит в состав классических методов количественного анализа. В титриметрии для нахождения количества определяемого вещества пользуются растворами реактивов известной концентрации. При добавлении к известному количеству (навеска, полученная на аналитических весах, точно измеренный объем) анализируемого вещества стехиометрического количества раствора реактива, вычисляют количество принимающего участие в реакции вещества по объему и концентрации раствора реактива. Раствор реактива с известной концентрацией, которым пользуются при анализе, называют титрованным раствором (рабочим раствором), а процедуру определения — титрованием. Точка стехиометрии (ранее точка эквивалентности) определяется при помощи индикаторов или физическими методами.

Реакции, используемые в титриметрии, должны соответствовать следующим требованиям:

- 1) протекать с достаточной скоростью;
- 2) протекать в определенном соотношении реагирующих веществ (по уравнению реакции) и доходить практически до конца;
- 3) протекать без побочных реакций;
- 4) позволять точно фиксировать точку стехиометрии.

Эти требования ощутимо сужают круг реакций, используемых в титриметрии.

Методы титриметрии разделяют в зависимости от характера реакции титрования. Если при титровании происходит реакция нейтрализации, то метод называется кислотно-основным титрованием (метод нейтрализации), если происходят реакции окисления восстановления или осаждения, тогда методы называются соответственно — метод окисления-восстановления (оксидиметрия) или метод осаждения.

Предпосылкой использования титриметрических определений является следующее:

- 1) точное измерение количества реагирующих веществ;
- 2) наличие реактива известной концентрации для титрования;
- 3) наличие подходящего индикатора.

Поскольку методы титриметрии позволяют проводить анализ быстро и достаточно точно посредством очень простых приспособлений, то в повседневной практике ими широко пользуются. Особо ценными являются эти методы в лабораториях, в которых необходимо проводить большое количество серийных определений (напр. лаборатории больниц и предприятий).

I. ОБ ИЗМЕРЕНИИ ОБЪЕМОВ

Неточное измерение объемов растворов является одним из значимых источников ошибок в титриметрии, что обесценивает результаты анализа. Ниже приведены наиболее часто встречаемые ошибки.

Для точного измерения объемов растворов пользуются бюретками, пипетками и мерными колбами. Практика показывает, что действительные объемы имеющейся в продаже измерительной посуды могут значительно отличаться от указанных на посуде объемов. Исходя из этого, при проведении более точных анализов следует контролировать объем посуды (калибровать).^{*} Обычно делается это взвешиванием воды, содержащейся в измерительном сосуде (мерные колбы) или вытекающей из нее (пипетки, бюретки). Зная температуру воды, можно при помощи соответствующих таблиц найти плотность воды при данной температуре и вычислить ее объем. Измерительную посуду нельзя высушивать нагреванием в термостатах. Также нельзя измерительную посуду вводить в контакт с горячими растворами, поскольку при нагревании стекло расширяется, а прежний объем

^{*} При очень точных анализах количество израсходованного реактива определяют взвешиванием, т.е. сосуд для титрования взвешивают до и после титрования (в точке стехиометрии).

посуды при охлаждении восстанавливается медленно.

При продолжительном использовании измерительная посуда покрывается тонким слоем жира. Если после выливания раствора из измерительной посуды на ее стенках остаются капли, то измерительный сосуд становится непригодным для использования и нуждается в чистке. Для чистки измерительной посуды пользуются обычно хромовой смесью (концентрированная серная кислота, в которой растворен бихромат калия).

Одним из самых основных источников ошибок является погрешность отсчета по бюретке. Особенно строго нужно следить за тем, чтобы глаз при отсчетах находился на уровне нижнего края мениска. Деления бюретки соответствуют кубическим сантиметрам и их десятым долям. Если край мениска точно не совпадает с каким-либо делением, то сотые доли кубических сантиметров следует определять на глаз. Точность отсчетов по бюретке $0,02-0,03 \text{ см}^3$. С той же точностью нужно внести отсчеты в протокол практической работы (напр. 15,00, не 15,0 или 15). Раствор нельзя выпускать из бюретки слишком быстро, поскольку в этом случае он не успевает стекать со стенок бюретки и возникает т.н. ошибка стекания. Если титрование происходит достаточно быстро, то до снятия отсчета следует выждать некоторое время (напр. 10 сек.). Для уменьшения ошибки, связанной с нанесением делений на бюретку, а также с неравномерностью диаметра бюретки, желательно начинать титрование с одного и того же уровня, например, установить на нуле уровень раствора в бюретке перед каждым титрованием.

Для получения достаточно точных результатов объем расходуемого для титрования раствора не должен превышать объема бюретки (в этом случае бюретку наполняют дважды, что удваивает количество снятых отсчетов) и в то же время не должен быть слишком мал, так как неизбежные погрешности отсчетов составили бы слишком большой процент от измеряемой величины. Так при измерений 2 см^3 раствора ошибка в отсчете на $0,02 \text{ см}^3$ составляет 1% при $20 \text{ см}^3 - 0,1\%$.

При наполнении пипетки верхний конец ее быстро и плотно зажимают указательным пальцем. Избыток жидкости медленно сливают из пипетки, приоткрыв слегка верхнее ее отверстие, пока нижний край мениска не коснется кольцевой черты (глаз

следует держать на уровне последней). Затем снова закрывает отверстие пипетки пальцем. При опорожнении пипетки ее нижний капиллярный конец должен касаться стенки сосуда, иначе ее полного опорожнения не происходит. После опорожнения пипетки выжидают еще некоторое время (напр. 3 секунды), сохраняя пипетку в том же положении. После этого вынимают пипетку из сосуда, не обращая внимания на остающуюся в ней каплю. Выдуть эту каплю ни в коем случае не следует.

2. КОНЦЕНТРАЦИЯ ТИТРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

1) Молярная концентрация

В практике объемного анализа чаще всего пользуются молярной концентрацией C , которая выражает число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 дм^3 раствора (или число миллимолей растворенного вещества в 1 см^3 раствора).

$$\text{Количество молей } n = \frac{m}{M_T},$$

где m — масса растворенного вещества в граммах,

M_T — молярная масса растворенного вещества.

Молярную концентрацию находят по уравнению

$$C = \frac{n}{V} \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3} \right),$$

где n — число молей растворенного вещества в объеме $V \text{ дм}^3$ раствора.

Если объем раствора измеряется в см^3 , то

$$C = \frac{1000 n}{V} \left(\frac{\text{ММОЛЬ}}{\text{см}^3} \right).$$

2) Т и т р. Титр показывает сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 см^3 раствора $T = \frac{m}{V} \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right)$. Зная титр раствора, можно вычислить его молярную концентрацию C и наоборот:

$$C = \frac{1000 T}{M_T}; \quad T = \frac{C M_T}{1000}$$

Раствор, титр которого известен, называют титрованным раствором,

3) Титр по определяемому веществу. При серийных анализах удобно пользоваться т.н. титром по определяемому веществу, что упрощает вычисления. Титр по определяемому веществу указывает, сколько граммов определяемого вещества реагирует с 1 см³ реактива. Вычислив титр реактива по определяемому веществу, результаты анализа находят простым способом: титр умножают на объем использованного реактива. Например, определение NaCl титрованным раствором AgNO₃. При титровании происходит реакция осаждения



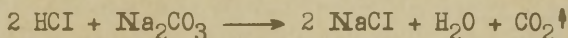
Если, например, молярная концентрация раствора AgNO₃ равняется 0,1100, то в 1 см³ его содержится $\frac{0,1100}{1000}$ молей AgNO₃. В соответствии с уравнением 1 моль AgNO₃ реагирует с 1 молем NaCl. Следовательно, с 1 см³ титрованного раствора AgNO₃ реагирует также $\frac{0,1100}{1000}$ молей NaCl. Вследствие того, что молекулярная масса NaCl равняется 58,46 г, титр раствора AgNO₃ в отношении к NaCl равняется:

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = \frac{0,1100 \cdot 58,46}{1000} = 0,006431 \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right)$$

Если для титрования использовали 15,00 см³ раствора AgNO₃, тогда в титруемом растворе содержится

$$m = T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = 0,006431 \cdot 15,00 = 0,09647 \text{ г NaCl.}$$

В качестве второго примера приведем определение Na₂CO₃ титрованным раствором HCl. При титровании происходит реакция нейтрализации:



Соответственно уравнению реакции 1 моль HCl реагирует с 1/2 моля Na₂CO₃. Следовательно, с 1 см³ титрованного раствора

HCl, где содержится $\frac{C_{\text{HCl}}}{1000}$ молей HCl, реагирует $\frac{C_{\text{HCl}}}{1000 \cdot 2}$ молей карбоната натрия. Поскольку молекулярная масса последнего 106,0, то титр раствора HCl в отношении карбоната натрия будет:

$$T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 106,0}{1000 \cdot 2} \quad \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right)$$

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА

Способ приготовления титрованного раствора зависит от свойств растворяемого вещества.

а) Приготовление титрованного раствора из исходного вещества. Исходными веществами называют такие вещества, которые отвечают следующим требованиям:

1) вещество является химически чистым;

2) состав вещества соответствует строго химической формуле (напр. вещества, которые содержат кристаллическую воду, должны содержать ее в количестве, точно соответствующем формуле);

3) вещество должно быть устойчивым при хранении как в сухом виде, так и в виде раствора.

Приготовление титрованного раствора из исходного вещества происходит следующим образом. На аналитических весах взвешивают точное количество вещества (с точностью $\pm 0,0002$ г), вещество растворяют в мерной колбе и разбавляют водой до метки. Для вычисления титра полученного раствора делят вес навески m (г) на объем колбы V (см^3):

$$T = \frac{m}{V} \quad \left(\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right)$$

При умножении титра раствора на 1000 получается количество вещества в одном см^3 раствора. Для нахождения молярной концентрации C полученную величину делят на молярную массу M_r данного вещества.

$$C = \frac{1000 T}{M_T} \left(\frac{\text{МОЛ}}{\text{ДМ}^3} \right).$$

П р и м е р и:

1) На аналитических весах взвесили 0,5300 г Na_2CO_3 и растворили в мерной колбе емкостью 100 см^3 . Вычислить T и C раствора:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{0,5300}{100} = 0,005300 \left(\frac{\text{Г}}{\text{СМ}^3} \right),$$

$$C = \frac{1000 \cdot T}{M_T} = \frac{5,300}{106,0} = 0,05000 \left(\frac{\text{МОЛ}}{\text{ДМ}^3} \right).$$

2) Сколько следует взвесить химически чистого NaCl для приготовления 0,1 дм^3 0,1000 М раствора?

$$m = V \cdot C \cdot M_T = 0,1 \cdot 0,1000 \cdot 58,46 = 0,5846 \text{ г}$$

Обычно не стремятся взвесить точное количество заранее вычисленного количества вещества, так как это занимает слишком много времени. Вместо того на аналитических весах отвечивают количество вещества, приближающееся к вычисленному, а точную концентрацию раствора находят посредством самостоятельного вычисления. Напр. в данном случае навеска NaCl была 0,5910 г. Находим C :

$$C = \frac{0,5910 \cdot 1000}{100 \cdot 58,46} = 0,1011^*.$$

Раствор с концентрацией точно 0,1000 М и т.д. готовят только в случае массовых анализов, когда титрованный раствор готовят в больших количествах.

б) Если растворяемое вещество не отвечает всем требованиям, предъявляемым к и с -

*Далее при использовании молярной концентрации C единицы не приводятся.

Ходным веществам, то первоначально из такого вещества готовят раствор приблизительной концентрации. Параллельно готовят титрованный раствор исходного вещества. После этого титруют точный объем одного из растворов (напр. титрованный раствор исходного вещества) раствором, титр которого хотят установить (последний находится в бюретке). В ходе титрования определяют точный объем раствора, который необходим для реакции с титрованным раствором исходного вещества. Таким образом после титрования мы имеем три величины: концентрацию раствора исходного вещества, его объем и объем установленного раствора. На основе их можно вычислить точную концентрацию установленного раствора. Например, концентрацию раствора H_2SO_4 можно определить, используя в качестве исходного вещества Na_2CO_3 .

Пример. Приготовить 1 дм³ 0,05 М раствора H_2SO_4 . Работа состоит из следующих этапов: 1) Готовят 1 дм³ 0,05 М раствора H_2SO_4 , используя конц. раствор H_2SO_4 , концентрация которой 96%, плотность 1,84 г/см³ и молярная масса $M_T = 98$. Вычисляют, сколько см³ конц. H_2SO_4 следует взять:

$$X = \frac{V \cdot C \cdot M_T}{0,96 \cdot 1,84} = \frac{1 \cdot 0,05 \cdot 98}{0,96 \cdot 1,85} = 2,8 \text{ см}^3$$

Малой мензуркой отмеряют 2,8 см³ конц. H_2SO_4 и разбавляют в колбе дистиллированной водой до 1 дм³. Раствор тщательно перемешивают. 2) Приготавливают раствор исходного вещества - Na_2CO_3 , например, 200 см³. Необходимо вычислить, сколько нужно взвесить для этого Na_2CO_3 (молярная масса $M_T = 106,0$):

$$X = V \cdot C \cdot M_T = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 106,0 = 1,060 \text{ г}$$

Навеску, полученную на аналитических весах, растворяют в мерной колбе емкостью 200 см³, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. 3) Берут от 10 до 25 см³ полученного раствора, вводят в сосуд для титрования и титруют раствором H_2SO_4 в присутствии индикатора метилового оранжевого. Из результатов титрования вычисляют концентрацию раствора H_2SO_4 .

В приведенном примере определение происходило по т.н. методу пипетирования, при котором точную навеску вещества растворяют в мерной колбе и разбавляют водой до метки. Пипеткой отбирают отдельные порции раствора, содержащие какую-то определенную или, как говорят, аликвотную часть и титруют их.

Кроме этого метода пользуются также т.н. методом отдельных навесок. Отдельные навески исходного (или анализируемого) вещества растворяют в произвольном объеме дистиллированной воды и титруют целиком.

При определении концентрации измерительного раствора обязательно пользоваться исходными веществами. Например, раствор H_2SO_4 можно титровать раствором $NaOH$, точная концентрация которого заранее определена по соответствующему исходному веществу. Этот метод является менее точным, поскольку ошибки, сделанные при определении концентрации отдельных растворов, суммируются.

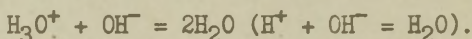
Основным правилом титриметрии является следующее: концентрацию титрованного раствора следует определить по возможности в таких же условиях, что и при выполнении анализов. В таких условиях многие ошибки эксперимента оказываются одинаковыми в обоих случаях и компенсируются. При неправильной калибровке пипетки или мерной колбы или даже тогда, когда посуда не была калибрована, можно получить правильные результаты анализа, если при определении концентрации титрованного раствора пользоваться той же посудой.

4) Для приготовления титрованных растворов часто пользуются т.н. фиксалями, которые представляют собой запаянные ампулы, содержащие определенное количество вещества в сухом или растворенном виде, напр. 0,1 моля и т.д. Для приготовления титрованного раствора из фиксаля ампулу разбивают над воронкой, содержимое ее количественно переводят в мерную колбу и доводят объем водой до метки.

4. МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Метод нейтрализации основан на применении реакции нейтрализации:



Метод нейтрализации позволяет количественно определять кислоты, основания и многие соли слабых кислот или оснований, которые реагируют с кислотами и основаниями в стехиометрических соотношениях. Таким образом, соли анилина можно титровать основаниями, карботани и бораты - кислотами и т.д.

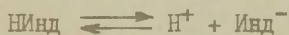
В качестве титрованного раствора при методе нейтрализации применяют растворы кислот (HCl , H_2SO_4) или оснований (NaOH , KOH). Поскольку названные вещества не отвечают требованиям, предъявляемым к исходным веществам, то титры соответствующих растворов следует определить при помощи титрования. Для определения титра растворов оснований обычно в качестве исходного вещества пользуются шавелевой ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или янтарной ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) кислотами. Титр раствора кислоты обычно определяют при помощи буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или соды Na_2CO_3 . Эти вещества являются солями слабой кислоты и сильного основания и гидролизуются в водном растворе. Растворы этих солей имеют сильную щелочную реакцию и точно титруются кислотой. Также понятно, что при наличии титрованного раствора кислоты (HCl , H_2SO_4) можно титрованием определить содержание таких веществ, как сода, бура и т.д. в растворе.

Техника метода нейтрализации состоит в следующем: к определенному количеству раствора основания (кислоты) добавляется из бюретки титрованный раствор кислоты (основания) до тех пор, пока оба вещества расходуются в количестве, соответствующем уравнению реакций. Этот момент называется точкой стехиометрии (ранее - точка эквивалентности). Поскольку реакции нейтрализации не сопутствуют внешние изменения (напр. изменение окраски), то для определения точки стехиометрии

пользуются индикаторами. Обычно используют цветные индикаторы (напр. метиловый оранжевый, фенолфталеин), окраска которых меняется в зависимости от pH раствора. Известны также другие методы определения точки стехиометрии. Например, для титрования цветных или мутных растворов пользуются люминесцентными индикаторами. Часто применяют электрические измерения, напр. регистрация изменения электропроводности (кондуктометрическое титрование) и т.д. В рамках данного практикума для определения точки стехиометрии используют цветные индикаторы.

4.2. ИНДИКАТОРЫ

Индикаторами метода нейтрализации являются органические вещества - слабые кислоты или основания, у которых недиссоциированные молекулы и ионы имеют различную окраску. Участок pH, где окраска меняется, называют областью перехода индикатора. Индикаторы, которые при диссоциации выделяют протоны, называются кислотными индикаторами (НИнд), индикаторы, которые связывают протоны - основными индикаторами (ИндОН):



Окраска индикаторного иона (Инд^- или Инд^+), образовавшегося при диссоциации, отличается от окраски недиссоциированной молекулы.*

К примеру, рассмотрим кислотный индикатор. Диссоциация как равновесный процесс характеризуется константой диссоциации:

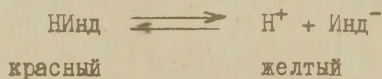
$$K_{\text{НИнд}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Инд}^-]}{[\text{НИнд}]} ;$$

* Отличие окраски обусловлено появлением или исчезновением хромофорных групп или замещением одних хромофорных групп другими при изменении pH раствора.

отсюда

$$\frac{[\text{Инд}^-]}{[\text{НИнд}]} = \frac{K_{\text{НИнд}}}{[\text{H}^+]}$$

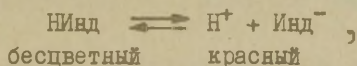
Окраска раствора, вызванная индикатором, зависит от соотношения $[\text{Инд}^-] : [\text{НИнд}]$. Поскольку $K_{\text{НИнд}}$ является постоянной величиной, то добавление кислоты приводит к увеличению $[\text{НИнд}]$ и уменьшению $[\text{Инд}^-]$, то есть равновесие смещается в сторону образования недиссоциированных молекул и в растворе преобладает окраска, характерная недиссоциированным молекулам. При добавлении основания, напротив, уменьшается $[\text{H}^+]$ и $[\text{НИнд}]$, а увеличивается $[\text{Инд}^-]$, и окраска раствора обуславливается цветом ионов индикатора. Однако далеко не всякое изменение соотношения $[\text{Инд}^-] : [\text{НИнд}]$ воспринимается как изменение окраски. Наш глаз обладает ограниченной способностью и восприятию окрасок и обычно перестает воспринимать наличие одной из окрашенных форм индикатора наряду с другой его формой, если концентрация ее в 10 раз меньше концентрации последней. Вследствие этого окраска любого индикатора изменяется не при всяком изменении pH, а лишь внутри определенного интервала значений pH, называемого областью перехода индикатора. Когда диссоциация происходит на 50%, тогда $[\text{Инд}^-] = [\text{НИнд}]$ и концентрация ионов водорода в растворе равняется константе диссоциации индикаторной кислоты. Такую величину pH называют показателем титрования (обозначают рТ). Показатель титрования является характерным для каждого индикатора. Чем слабее кислота, тем выше значение pH, при котором изменяется ее окраска. Для примера рассмотрим часто используемые индикаторы - метиловый оранжевый и фенолфталеин. Метиловый оранжевый, который диссоциирует:



является относительно сильной кислотой ($\text{p}K_{\text{НИнд}} = 3,7$). В сильноокислой среде ($\text{pH} < 3,1$) метиловый оранжевый окрашен в красный цвет, так как преобладает его молекулярная форма. В растворах, с $\text{pH} > 4,4$, превалирует ионная форма, раствор

имеет желтую окраску. В интервале $3,1 \leq \text{pH} \leq 4,4$ окраска раствора постепенно переходит от красного цвета в желтый и каждому значению pH соответствует какой-то определенный оттенок (напр. при $\text{pH} = 4$ раствор оранжевый). При использовании метилового оранжевого глаз может отличить изменение окраски еще в том случае, если отношение $[\text{Инд}^+]$ и $[\text{Инд}^-]$ равняется 4. Если pH раствора меньше 3,1, можно прибавить кислоту, но раствор останется красным. Если pH раствора больше 4,4, то при добавлении основания окраска остается желтой.

Фенолфталеин, который диссоциируется



является очень слабой кислотой ($\text{pK}_{\text{Инд}} = 9,2$) и заметно диссоциируется только в щелочной среде. Вследствие этого, интервал перехода окраски данного индикатора находится в пределах pH от 8–10. При значении pH меньше 8 раствор бесцветный, при $\text{pH} > 10$ – красный. В интервале указанных значений pH бесцветный раствор постепенно приобретает ярко-красную окраску. При фенолфталеине, где окрашена только одна форма – индикаторные ионы – особое значение имеет концентрация индикатора в растворе. Чем выше концентрация, тем ниже значение pH, при котором замечается розовая окраска, обусловленная ионами индикатора. Если при малой концентрации индикатора закончить титрование при $\text{pH} = 9$, то при больших концентрациях его заметная красная окраска появляется уже при $\text{pH} = 8$.

Из вышеприведенного следует, что используя различные индикаторы, титрование можно закончить при различных значениях pH. Это имеет большое значение, поскольку стехиометрическая точка при титровании различных веществ, в зависимости от кислотно-основных свойств образовавшихся продуктов реакции, имеет различное значение pH.

Также пользуются такими индикаторами, окраска которых меняется несколько раз, в зависимости от pH, т.е. эти индикаторы имеют несколько зон перехода окраски.

4.3. ВЫБОР ИНДИКАТОРА

Титрование следует закончить в точке стехиометрии (в точке эквивалентности), т.е. тогда, когда реагирующие вещества использованы в количествах, соответствующих уравнению реакции. При титровании гидроксида натрия хлористоводородной кислотой добавление последнего следует прекратить тогда, когда все количество NaOH превращается в хлорид натрия. Поскольку водный раствор NaCl имеет нейтральную реакцию, то признаком конца титрования является возникновение момента нейтральности, т.е. $\text{pH} = 7$.

Моменты стехиометрии и нейтральности не всегда совпадают. В зависимости от кислотно-основных свойств титруемых веществ могут образоваться гидролизующие соли, растворы которых имеют кислую или основную реакцию. Гидролиз не происходит, если соль образована сильной кислотой и сильным основанием. Так в различных случаях необходимо прекратить титрование при разных значениях pH в зависимости от природы кислоты и основания (и также от их концентрации). Решение этой задачи возможно, поскольку окраска различных индикаторов меняется при различных значениях pH . Таким образом все зависит от правильного выбора индикатора. Чтобы ориентироваться в этой важнейшей для титрования задаче, рассмотрим ход изменения значения pH при самых типичных случаях титрования.

I. Титрование сильной кислоты сильным основанием (или наоборот)

Положим, например, что титруются 20 см^3 $0,1 \text{ M}$ раствора HCl $0,1 \text{ M}$ раствором NaOH . До начала титрования мы имеем $0,1 \text{ M}$ раствор HCl , т.е. в 1 дм^3 имеется $0,1$ молей H^+ , следовательно, $\text{pH} = 1$. Положим теперь, что 90% от всей HCl уже нейтрализовано. Свободной кислоты осталось 10% от первоначального количества или $0,01$ молей в 1 дм^3 *. Следовательно, в

* Для упрощения не учитывается увеличение объема раствора в ходе титрования, поскольку это значимо не влияет на форму кривой титрования.

растворе $\text{pH} = 2$. Таким же способом находим, что после нейтрализации 99% HCl $\text{pH} = 3$, после 99,9% $\text{pH} = 4$. Когда весь HCl (100%) нейтрализуется, в растворе останется только NaCl и $\text{pH} = 7$. Затем добавим 100,1% щелочи, т.е. 0,1% щелочи в избытке. Теперь концентрация NaOH в растворе будет 10^{-4} молей в 1 дм^3 . Поскольку NaOH диссоциирует полностью, то $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$. Так как $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, то $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ и $\text{pH} = 10$. Таким же образом находим, что при избытке NaOH на 1% $\text{pH} = 11$, при 10%-м избытке NaOH $\text{pH} = 12$ и т.д. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Кривые, показывающие ход изменения pH при титровании, называются кривыми титрования.

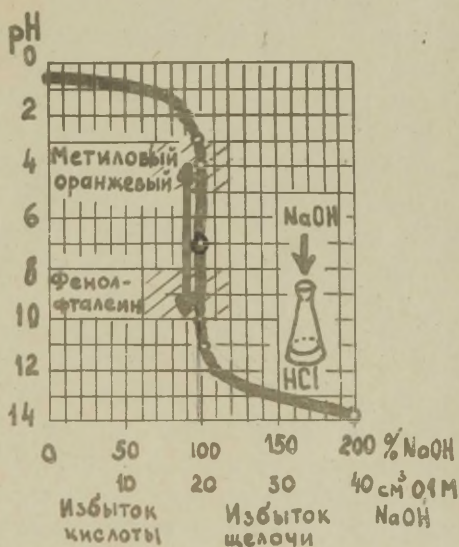


Рис. 1. Изменение pH при титровании 20 см^3 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH .

На оси абсцисс откладывают добавляемое в разные моменты титрования количество титрованного раствора или относительное количество щелочи, а на оси ординат - соответствующие

величины pH раствора. Рассматривая кривую титрования замечаем, что:

- 1) точка стехиометрии совпадает с точкой нейтральности;
- 2) при добавлении почти всей (99,9%) кислоты pH изменяется всего на 3 единицы (от 1 до 4), переход от 0,1% избытка кислоты к 0,1% избытка щелочи влечет за собой изменение pH на 6 единиц (от 4 до 10).

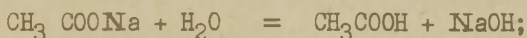
Таким образом добавление 1-2 капель раствора NaOH в конце титрования понижает концентрацию ионов H^+ в миллион раз. Такое резкое изменение pH (скачок pH на кривой титрования) имеет большое значение при титровании, поскольку резкому изменению pH под воздействием 1-2 капель раствора NaOH сопутствует резкая перемена окраски индикатора.* Если бы скачок pH на кривой титрования отсутствовал, то было бы невозможно определить конец титрования (окраска раствора менялась бы постепенно). Какой же индикатор выбрать? Если учесть отмеченный выше скачок pH на кривой титрования, то ясно, что в данном случае можно применить как фенолфталеин, так и метиловый оранжевый. При использовании фенолфталеина мы хотя и заканчиваем титрование при избытке щелочи (pH = 9), но этот избыток меньше 0,1%, поскольку при избытке NaOH на 0,1% pH = 10. При применении в качестве индикатора метилового оранжевого и метилового красного, при которых показатели титрования соответственно 4 и 5,5, титрование заканчивается до точки стехиометрии, но избыток кислоты в конечной точке титрования не превышает 0,1% от количества кислоты, взятой для титрования, т.е. не превышает обычных ошибок титрования (неточное измерение объема и т.д.). Все вышеуказанное действительно и при титровании других сильных кислот сильными основаниями (или наоборот), если их концентрации не менее 0,1 М. Если концентрация ниже, также не безразлично, какой индикатор брать. Например, при титровании 0,01 М раствор HCl титрованным раствором NaOH, скачок pH начинается со значения 5. В данном случае нельзя применять метиловый оранжевый, поскольку показатель титрования последнего $pT = 4$ выходит за

* Чем сильнее меняется pH, тем больше должно меняться соотношение $[Инд] : [Инд]$, от величины которого зависит окраска раствора (см. стр. 14).

пределы скачка. Вычисления показывают, что метиловый оранжевый дает в данном случае ошибку в 2%, т.е. окраска меняется в тот момент, когда оттитровано только 98% кислоты. Основное правило выбора индикатора: для каждого титрования можно применять только те индикаторы, показатели титрования которых лежат в пределах скачка pH на кривой титрования.

2. Титрование слабых кислот сильными щелочами

Раствор соли, образовавшийся в ходе титрования вследствие гидролиза, имеет основную реакцию, из-за чего в точке стехиометрии $pH > 7$. Следовательно, при титровании слабых кислот нужно применять индикаторы, переход которых происходит в щелочной области. Индикаторы, переход которых происходит в кислотной области, нельзя применять, поскольку они меняют свою окраску до точки стехиометрии. Это подтверждается также изучением кривых титрования. Нужные для вычерчивания данных кривых вычисления сложнее. В данном случае нельзя приравнять концентрацию H^+ к концентрации кислоты (как мы это делали в случае сильной кислоты). При вычислениях надо исходить из константы диссоциации. На рис. 2 приведена кривая титрования 0,1 М CH_3COOH 0,1 М раствором $NaOH$ (сплошная линия). Пунктиром дана для сравнения кривая титрования 0,1 М HCl 0,1 М раствором $NaOH$. Отсюда следует: 1) точка стехиометрии не совпадает с точкой нейтральности, а находится при $pH = 8,87$, поскольку соль, образовавшаяся при титровании подвергается гидролизу:



2) скачок pH на кривой титрования значительно меньше, чем в случае титрования HCl , и простирается от $pH = 7,73$ (при 0,1% избытка кислоты) до $pH = 10$ (при 0,1% избытка щелочи). Причиной является то обстоятельство, что CH_3COOH , как слабая кислота, создает в растворе гораздо меньшую концентрацию ионов H^+ , чем HCl . Поэтому значение pH при CH_3COOH всегда выше, чем при растворе HCl такой же концентрации. Следовательно, скачок pH на кривой титрования должен начаться при

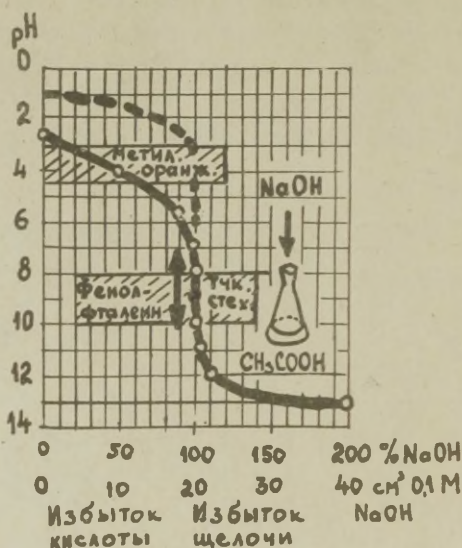


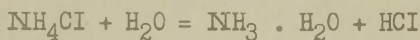
Рис. 2. Изменение pH при титровании 20 см³ 0,1 М CH₃COOH 0,1 раствором NaOH

более высоком значении pH, чем при HCl. Скачок заканчивается в обоих случаях при pH = 10, поскольку титруют одним и тем же раствором щелочи (0,1 М NaOH). Подходящим индикатором в данном случае является фенолфталеин, поскольку показатель титрования его (pT = 9) лежит в области скачка и очень близок к точке стехиометрии (pH = 8,87). Метиловый оранжевый меняет свою окраску задолго до точки стехиометрии.

3. Титрование слабого основания сильной кислотой

При данном титровании образуется соль, которая из-за гидролиза имеет кислотную реакцию, вследствие чего в точке стехиометрии pH < 7. Следовательно, при титровании нужно пользоваться индикаторами, показатель титрования которых pT < 7. Положим, например, что титруют 0,1 М раствор NH₃ · H₂O 0,1 М раствором HCl. Кривая титрования приведена на

рис. 3 (сплошная линия). Пунктиром приведена кривая титрования 0,1 М раствором HCl. Водный раствор образовавшейся соли NH₄Cl вследствие гидролиза имеет кислотную реакцию



Точка стехиометрии находится при pH = 5,12 и скачок pH простирается от значения pH = 6,24 (0,1% избытка щелочи) до pH = 4 (0,1% избытка титрованного раствора HCl).

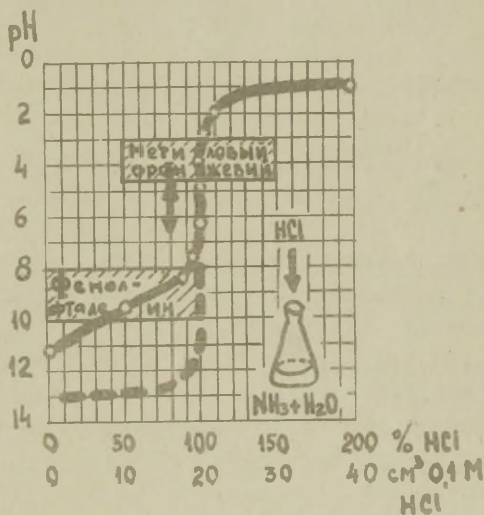


Рис. 3. Изменение pH при титровании 20 см³ 0,1 М NH₃ · H₂O 0,1 М раствором HCl

Следовательно, показатели титрования метилового оранжевого (pT = 4) и метилового красного (pT = 5,5) попадают в область скачка и дают точные результаты. Окраска этих индикаторов резко переходит от избытка одной капли титрованного раствора. Окраска фенолфталеина начинает изменяться уже тогда, когда в растворе имеется еще более 30% неоттитрованного аммиака.

4. Титрование слабой кислоты слабым основанием (или обратно)

Такое титрование невозможно, поскольку на кривой титрования отсутствует скачок рН. Вследствие этого не существует момента, при котором окраска индикатора резко менялась бы от добавления одной капли титрованного раствора. С к а ч о к рН и с ч е з а е т также и тогда, когда титруют сильной кислотой или сильной щелочью, но титруемое вещество является очень слабым электролитом или растворы сильно разбавлены. Во всех этих случаях точное титрование невозможно.

4.4. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

4.4.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Поскольку концентрированная хлористоводородная кислота не отвечает требованиям, предъявляемым к исходному веществу, то работа должна проходить по трем этапам: а) приготовление приблизительно 0,1 М раствора HCl; б) приготовление раствора точной концентрации исходного вещества ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$); в) приготовление раствора точной концентрации HCl титрованным раствором исходного вещества.

З а д а ч а. Приготовить 1 дм³ 0,1 М титрованного раствора HCl.

а) Вычислить, сколько см³ концентрированной соляной кислоты, в которой содержится 36–38% HCl, плотностью 1,19, необходимо взять:

$$V = \frac{0,1 \cdot 36,5}{0,36 \cdot 1,19} = 8,6 \text{ см}^3$$

Найденный объем хлористоводородной кислоты отмерить мензуркой, влить в колбу и посредством второй мензурки добавить дистиллированную воду. Раствор тщательно перемешать.

б) Вычислить, сколько граммов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ нужно взвесить для приготовления 100 см³ 0,05 М раствора, если молярная

масса буры равна 381,4:

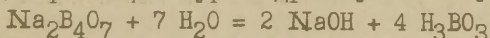
$$m = \frac{0,05 \cdot 381,4}{10} = 1,907 \text{ г}$$

На технических весах взвесить приблизительно 1,9 г буры соответствующей требованиям исходного вещества (бура должна быть предварительно перекристаллизована)*. Полученную навеску взвесить точно (ошибка $\pm 0,0002$ г) на аналитических весах. Взвешенное вещество растворить в 30–40 см³ воды, слегка согреть и помешивая стеклянной палочкой. Раствор охладить до комнатной температуры и количественно перенести в мерную колбу, емкость в 100 см³ и довести объем дистиллированной водой до метки. Раствор тщательно перемешать и вычислить точную концентрацию (4 значащие цифры):

$$C = \frac{m_0 \cdot 10}{381,4}; \quad m_0 - \text{навеска буры.}$$

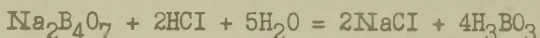
в) Бюретку сполоснуть раствором кислоты и заполнить до нужной высоты. Желательно начать титрование с нулевого уровня. В стакан, объемом 100 см³, пипетируют 10 см³ раствора буры (пипетку следует предварительно сполоснуть раствором буры) и добавить 1–2 капли раствора индикатора (метилового оранжевого). Раствор приобретает желтую окраску. Титровать раствором кислоты до тех пор, пока раствор от одной капли кислоты не станет о р а н ж е в ы м. Найти объем хлористоводородной кислоты, израсходованной на титрование, с точностью до $\pm 0,02$ см³. Повторять титрование до тех пор, пока не будут получены хотя бы три совпадающих результата титрования, т.е. расхождение не превышало бы 0,05 см³. Из полученных данных найти среднее арифметическое и вычислить концентрацию (с точностью до четырех значащих цифр) титрованного раствора хлористоводородной кислоты.

* В водных растворах бура гидролизуеться по уравнению



Вследствие этого раствор буры имеет основную реакцию и ее можно титровать кислотами.

Реакция титрования



Из уравнения реакции следует, что 1 моль бору реагирует с 2 молями хлористоводородной кислоты, следовательно:

$$\frac{C_{\sigma} \cdot \sigma}{C_{\text{HCl}} \cdot \text{HCl}} = \frac{1}{2}, \quad \text{откуда} \quad C_{\text{HCl}} = \frac{2C_{\sigma} \cdot \sigma}{\text{HCl}},$$

где C_{σ} - молярная концентрация раствора бору,

σ - объем (10 см³) взятого для титрования раствора бору,

HCl - объем (см³) раствора хлористоводородной кислоты, израсходованной для титрования.

$$T_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 36,46}{1000}, \quad \text{поскольку молярная масса HCl}$$

$$M_T = 36,46.$$

4.4.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА ГИДРООКСИДА НАТРИЯ

Гидроокись натрия является гигроскопическим веществом, она также реагирует с имеющимся в воздухе углекислым газом. Таким образом твердый NaOH содержит всегда в определенном количестве влагу и карбонат натрия, вследствие чего невозможно приготовить титрованный раствор NaOH из его точной навески. Для получения точных результатов анализ титрованный раствор NaOH не должен содержать значимых количеств Na₂CO₃. В связи с этим обычно титрованный раствор NaOH готовят не из твердого NaOH (который содержит Na₂CO₃), а из насыщенного раствора NaOH (50%, $d = 1,53$). В нем Na₂CO₃ не растворяется и выпадает в осадок. Для освобождения от растворимого в воде CO₂ при приготовлении титрованного раствора NaOH, воду нужно предварительно прокипятить (минимально 15

мин.) и затем быстро охладить. Во избежание поглощения CO_2 из воздуха, колбу с приготовленным раствором следует тщательно закрыть.

Работа состоит из трех этапов: а) приготовление приблизительно 0,1 М раствора NaOH ; б) приготовление раствора исходного вещества ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) точной концентрации; в) определение точной концентрации NaOH титрованием исходного вещества.

Задача. Приготовить 1 дм³ 0,1 М титрованного раствора NaOH ($M_T = 40,00$).

а) Вычислить, сколько см³ 50%-ного раствора NaOH , плотностью 1,53, нужно отмерить:

$$V = \frac{0,1 \cdot 40,00}{0,50 \cdot 1,53} = 5,2 \text{ см}^3$$

Найденный объем раствора NaOH измерить малой мензуркой, ввести в колбу, посредством другой мензурки добавить только что прокипяченную воду и тщательно перемешать раствор.

б) Вычислить, сколько граммов предварительно перекристаллизованного исходного вещества $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_T = 126,0$) нужно взвесить для приготовления 100 см³ 0,05 М раствора:

$$m = \frac{0,05 \cdot 126,0}{10} = 0,630 \text{ г.}$$

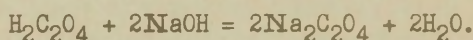
Взвесить на технических весах приблизительно 0,63 г щавелевой кислоты. Взятую навеску точно взвесить на аналитических весах (ошибка $\pm 0,0002$ г). Взвешенное вещество количественно перевести в мерную колбу, емкостью 100 см³, и довести дистиллированной водой до метки. Колбу закрыть пробкой и раствор тщательно перемешать. Вычислить точную концентрацию исходного вещества:

$$C = \frac{m_{\text{цк}} \cdot 10}{126,0};$$

$m_{\text{цк}}$ — навеска щавелевой кислоты (г).

в) Бюретку сполоснуть раствором NaOH и наполнить до подходящей высоты (желательно начинать титрование от нулевого уровня). В стакан, емкостью 100 см³, пипетировать 10 см³ раствора щавелевой кислоты (пипетку следует предварительно сполоснуть измеряемым раствором) и добавить 1 каплю раствора индикатора (фенолфталеин). Титровать раствором NaOH до тех пор, пока от одной капли гидроокиси раствор не приобретет розовую окраску. Найти объем раствора NaOH, израсходованного для титрования, с точностью до ±0,02 см³. Повторять титрование до тех пор, пока не будут получены по крайней мере три совпадающих результата титрования (расхождение не должно превышать 0,05 см³). Из полученных результатов найти арифметическое среднее и вычислить точную концентрацию (4 значащие цифры) титрованного раствора NaOH.

Реакция титрования:



Из уравнения реакции следует, что 1 моль щавелевой кислоты реагирует с 2 молями гидроокиси натрия, следовательно:

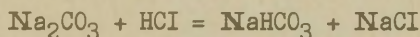
$$\frac{C_{\text{щк}} \cdot V_{\text{щк}}}{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}} = \frac{1}{2}; \quad \text{отсюда} \quad C_{\text{NaOH}} = \frac{2C_{\text{щк}} \cdot V_{\text{щк}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

где $C_{\text{щк}}$ - молярная концентрация раствора щавелевой кислоты,
 $V_{\text{щк}}$ - объем щавелевой кислоты (10 см³), взятой для титрования,
 V_{NaOH} - объем раствора NaOH (см³), израсходованного на титрование и

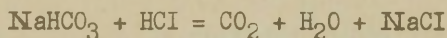
$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot 40,00}{1000}$$

4.4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРООКСИ НАТРИЯ И КАРБОНАТА НАТРИЯ В ТЕХНИЧЕСКОЙ ГИДРООКСИ НАТРИЯ

Определение NaOH и Na_2CO_3 проводится титрованным раствором HCl . Определение возможно благодаря тому, что Na_2CO_3 является солью двуосновной кислоты H_2CO_3 . Константы диссоциации этой кислоты различны ($K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$). Нейтрализация соли происходит в две ступени. Сначала происходит реакция:



Когда эта реакция практически окончена, начинает протекать реакция:



Следовательно, при нейтрализации Na_2CO_3 имеются две точки стехиометрии, причем при первой точке pH раствора значительно отличается от значения pH в другой точке стехиометрии, поскольку по своим кислотно-основным свойствам NaHCO_3 сильно отличается от H_2CO_3 . При обеих точках стехиометрии происходит скачок pH . На рис. 4 приведено изменение pH при титровании водного раствора карбоната натрия раствором HCl (слева направо) и кривая титрования H_2CO_3 раствором NaOH (справа налево). Как видим, кривые титрования практически совпадают. Первая точка стехиометрии ($\text{pH} = 8$) лежит в области перехода фенолфталеина, вторая ($\text{pH} = 4$) соответствует показателю титрования метилового оранжевого. Следовательно, применяя эти два индикатора, можно определить обе точки стехиометрии. Из уравнений реакции следует, что для титрования одного моля Na_2CO_3 до NaHCO_3 расходуется 1 моль хлористоводородной кислоты. Столько же кислоты расходуется на дальнейшее титрование NaHCO_3 до угольной кислоты. Титрование NaOH происходит практически полностью уже в присутствии фенолфталеина (см. рис. 1), поскольку скачок pH достаточно велик (4-10). Следовательно, при титровании в присутствии фенолфталеина от-

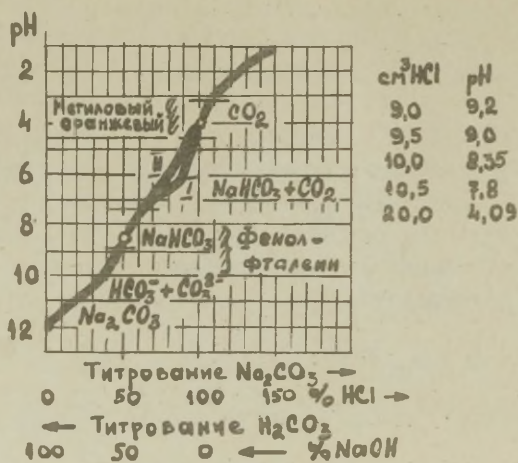


Рис. 4. Кривые титрования Na_2CO_3 и H_2CO_3

титруется полностью NaOH и Na_2CO_3 до NaHCO_3 . Добавляя теперь в тот же раствор метиловый оранжевый, NaHCO_3 титруют до CO_2 . По результатам анализа можно определить, сколько HCl расходовалось для титрования Na_2CO_3 и сколько - для титрования NaOH . Легко заметить, что если в присутствии фенолфталеина для титрования потребовалось x см³ и в присутствии метилового оранжевого - y см³ HCl , то для титрования NaOH - y см³ титрованного раствора HCl .

Задача. Определить процентное содержание NaOH и Na_2CO_3 в технической гидроокиси натрия. Работа состоит из двух этапов: а) взять точную навеску анализируемого объекта (технической гидроокиси натрия) и б) определить количество NaOH и Na_2CO_3 титрованием рабочим раствором HCl в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилового оранжевого.

а) Вычислить, какую навеску технической гидроокиси натрия следует взять, если имеется 0,1 М титрованный раствор HCl , мерная колба емкость 100 см³ и для титрования расходуется 10-20 см³ раствора HCl . Если взять за основу молярную массу NaOH , тогда

$$M_{\text{мин}} = \frac{0,1 \cdot 40,00}{10} = 0,4 \text{ г}$$

В действительности взвешивают больше, поскольку молярная масса Na_2CO_3 больше, а также содержит технический едкий натр и в довольно большом количестве влагу.

Взвесить на технических весах 1 г технической гидроокиси натрия. Взятую навеску взвесить точно на аналитических весах. Навеску ввести количественно в мерную колбу емкостью 100 см³ и дистиллированной водой довести до метки. Колбу закрыть пробкой и содержимое взбалтывать до однородной концентрации.

б) Бюретку сполоснуть титрованным раствором хлористоводородной кислоты и заполнить до нужной высоты. В стакан, емкостью 100-150 см³, пипетировать 10 см³ исследуемого раствора и добавить 1-2 капли раствора фенолфталеина. Раствор должен покраснеть. Титровать рабочим раствором HCl до тех пор, пока титруемый раствор от добавления одной капли титрованного раствора не обесцветится. Записать отсчет с бюретки, добавить в титруемый раствор 1-2 капли раствора метилового оранжевого и титровать до тех пор, пока от одной капли раствора HCl весь раствор не окрасится в розовый цвет. Отсчет записать. Повторять определения до тех пор, пока не будет получено по крайней мере три совпадающих результата (расхождение может быть не более 0,1 см³). Из полученных результатов найти арифметическое среднее и вычислить процентное содержание NaOH и Na_2CO_3 в технической гидроокиси натрия на основании следующих уравнений:

$$\% \text{ NaOH} = \frac{(x-y) C_{\text{HCl}} \cdot 40,00 \cdot 100 \cdot 10}{1000 \cdot m},$$

где $(x-y)$ - объем раствора HCl (в см³), израсходованного для титрования NaOH ;

C_{HCl} - молярная концентрация раствора HCl ;

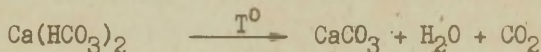
m - навеска технической гидроокиси натрия (г);

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{y \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 106,0}{m},$$

где y — половина объема раствора HCl (в см^3), израсходованного на титрование Na_2CO_3 .

4.4.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ (УСТРАНИМОЙ) ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

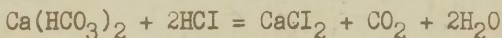
Жесткость воды зависит от присутствия в ней растворимых солей кальция и магния. Карбонатная жесткость воды обусловлена наличием в растворе бикарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. При кипячении воды эти соли разлагаются, образуя осадок, при этом жесткость устраняется, например:



Постоянная жесткость обусловлена присутствием в воде других растворимых солей кальция и магния (обычно сульфатов). Постоянная жесткость не может быть устранена кипячением. Сумма постоянной и карбонатной жесткости дает общую жесткость воды.

Задача. Определить карбонатную жесткость водопроводной воды.

Определение. В коническую колбу емкостью в 300 см^3 пипетируют 100 см^3 исследуемой воды, добавляют в нее 2–3 капли метилового оранжевого и оттитровывают рабочим раствором HCl . Следует повторить титрование 2–3 раза и затем из сходящихся результатов найти арифметическое среднее. Реакция титрования:



Карбонатную жесткость воды характеризует количество миллимоль растворимых солей кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ в 1 дм^3 воды. Последнее можно вычислить:

$$X = \frac{I}{2} \cdot 10 \cdot V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \text{ (ммоль/дм}^3\text{)},$$

где V_{HCl} - объем раствора HCl (см^3), затраченного на титрование 100 см^3 водопроводной воды;

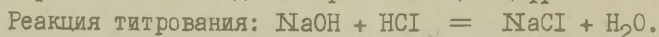
C_{HCl} - концентрация раствора HCl.

4.4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРООКИСИ НАТРИЯ

З а д а ч а. Определить массу NaOH в исследуемом растворе.

О п р е д е л е н и е. Ввести без потерь содержащийся в колбе раствор NaOH при помощи воронки и стеклянной палочки в мерную колбу, емкостью 100 см^3 . После переноса раствора прополоскать колбу, воронку и стеклянную палочку малыми количествами дистиллированной воды (5-7 раз) и слить промывальную воду в мерную колбу без потерь. Довести мерную колбу дистиллированной водой до метки, закрыть пробкой и тщательно перемешивать до уравнивания концентрации. Прополоскать бюретку 2-3 раза малыми объемами титрованного раствора HCl ($3-5 \text{ см}^3$) и заполнить бюретку до подходящей высоты. После этого прополоскать пипетку 2-3 раза объемами ($3-5 \text{ см}^3$) титрованного раствора NaOH. Мокрую пипетку нельзя вводить в мерную колбу, а раствор следует выливать в отдельный стакан. Из мерной колбы раствор можно брать только прополоснутой пипеткой. Пипеткой берут 10 см^3 раствора NaOH и вводят в стакан, емкостью 100 см^3 , в который добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого. Раствор окрашивается в желтый цвет. Титровать необходимо до тех пор, пока от добавления одной капли раствора HCl титруемый раствор не окрасится в о р а н ж е в ы й ц в е т. В конце титрования раствор HCl добавляют медленно, чтобы избежать ошибки титрования от послестокка. Найти объем истраченного на титрование раствора HCl с точностью до $\pm 0,02-0,03 \text{ см}^3$. Титрование повторяют до тех пор, пока не получают не менее трех совпадающих результатов (расхождение не более $\pm 0,05 \text{ см}^3$). Из результатов най-

ти арифметическое среднее и вычислить содержание NaOH в растворе с точностью до четырех значащих цифр.



Из уравнения следует: 1 моль NaOH реагирует с одним мо-
лем HCl.

$$m = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{км}} \cdot M_{\text{Г}}}{V_{\text{NaOH}} \cdot 1000} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 100 \cdot 40,00}{10 \cdot 1000} \text{ (г)},$$

где V_{HCl} - используемый для титрования объем раствора HCl (см^3);

C_{HCl} - молярная концентрация раствора HCl;

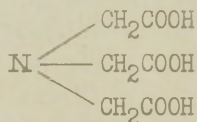
V_{NaOH} - объем титруемого раствора NaOH (10 см^3);

$V_{\text{км}}$ - объем мерной колбы, в которой изготовили раствор NaOH (100 см^3).

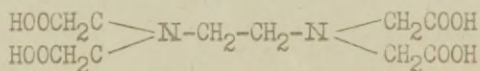
5. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Комплексонометрия является одним из методов титриметрии, который основывается на образовании стойких, хорошо растворимых в воде внутрикомплексных соединений (комплексонатов) между катионами металлов и комплексонов. Комплексонами являются аминопликарибоновые кислоты и их соли. Простейшим комплексоном является нитрилотриуксусная кислота или трилон I:

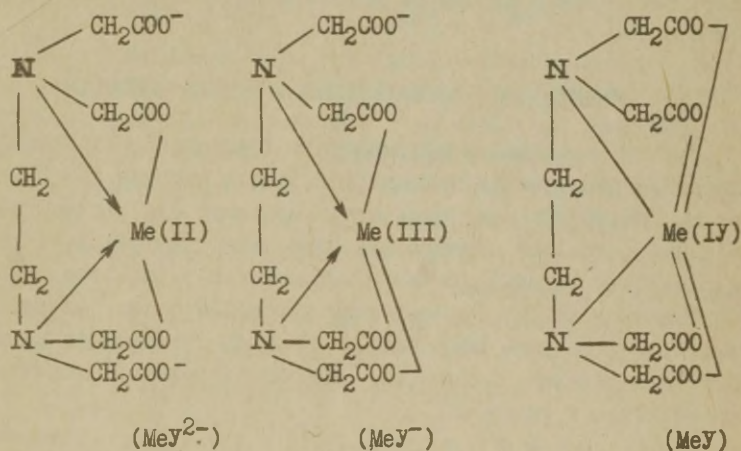


Большое практическое значение имеет четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II):



(сокращенно H_4Y). Особенно часто пользуются динатриевой солью последней (Na_2H_2Y) или комплексом III. Эта соль хорошо растворяется в воде.

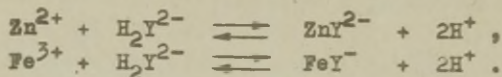
Комплексоны содержат две различные функциональные группы (например — карбоксильную $-COOH$ и аминный азот). Обеих групп в одной молекуле может быть несколько. Водороды при реакции с катионами тяжелых или щелочных металлов замещаются в карбоксильных группах комплексонов. С аминным азотом у иона металла образуется координатная связь. Вследствие полидентатности лиганда строение образовавшихся комплексов можно упрощенно описать следующим образом:



Пространственной структуры комплексов приведенные схемы не отражают. Связывание ионов металлов в несколько пяти- или шестизвеневых циклов придает комплексам большую устойчивость. При повышении степени окисления комплексообразователя число циклов увеличивается.

Полнота образования комплексонатов зависит от кислотности раствора. Лиганд Y^{4-} образуется в результате ступенчатой диссоциации слабой кислоты H_4Y . При использовании закона действующих масс выявляется, что увеличение концентрации ионов H^+ в растворе превращает процесс образования комплексов в менее полный. Только при определенном

узком интервале кислотности раствора концентрация лигандов является достаточной для количественного образования комплексов. Процесс образования комплексов сопровождается уменьшением рН раствора



С целью создания подходящей кислотности для образования комплексов и сохранения рН во время титрования пользуются буферными растворами. Чем более устойчивым является образовавшийся комплекс, тем в более кислотном растворе можно провести определение.

5.2. ИНДИКАТОРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

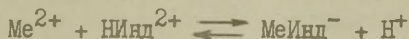
В ходе комплексометрического титрования в растворе постоянно уменьшается концентрация ионов металла и увеличивается количество комплексоната. Поэтому для фиксирования стехиометрического момента пригодны вещества, окраска которых зависит от концентрации ионов металла в растворе. Такими свойствами обладают органические красители, т.н. металлоиндикаторы. Последние образуют с катионами металлов цветные внутрикислотные соединения. Окраска индикатора зависит и от кислотности раствора.

При подборе индикатора исходят из следующих требований:

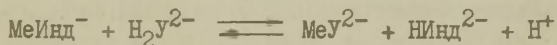
- 1) Окраска комплекса, образованного индикатором и ионом металла, должна отличаться от окраски свободного индикатора.
- 2) Комплекс, образовавшийся с индикатором, должен быть менее устойчивым, чем соответствующий комплексонат.
- 3) рН раствора должна создавать условия для образования комплексов как с индикатором, так и комплексом III.
- 4) Изменение окраски во время стехиометрического момента должно быть четко заметно.

Комплексометрическое титрование проводят следующим образом.

В раствор с определенной кислотностью вводят небольшое количество металлоиндикатора. Образуется индикаторный комплекс, например:



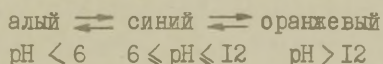
Раствор приобретает окраску (смесь окрасок МеИнд^- и НИнд^{2-}). При титровании полученного раствора раствором комплексона III окраска индикаторного комплекса ослабевает, поскольку ионы металла, которые входят в его состав, связываются комплексом III в устойчивый комплекс



При достижении стехиометрического момента окраска индикаторного комплекса исчезает. Раствор приобретает окраску свободного индикатора (если MeY^{2-} не окрашен) или смешанную окраску MeY^{2-} и свободного индикатора (если MeY^{2-} окрашен).

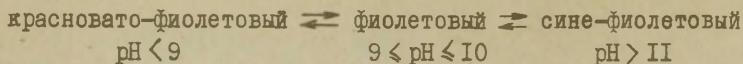
Важнейшими комплексометрическими индикаторами являются эриохром черный Т (ЭТ-00), мурексид, метилтимоловый синий и т.д.

Эриохром черный является трехосновой кислотой и в зависимости от кислотности среды может окрашивать раствор в три различные цвета:



Индикатор при pH 7-11 образует с катионами металлов комплексы алого цвета. Эриохром черный широко применяется при определении общей жесткости воды при количественном определении Ca, Mg, Zn, Cd и др. элементов. Методом обратного титрования при помощи этого индикатора можно определить также Hg, Pb и др. Недостатком эриохрома черного как индикатора является то обстоятельство, что такие широко распространенные элементы, как железо, медь, алюминий, никель, кобальт и др. образуют с индикатором более устойчивые комплексы, чем комплексон III. Вследствие этого при наступлении стехиометрического момента раствор не меняет окраску.

Мурексид также может окрашиваться в три различные цвета:



Мурексидом пользуются при количественном определении кальция, никеля, меди и кобальта (желтые индикаторные комплексы образуются в щелочных растворах).

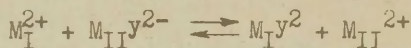
Металлоиндикаторы являются неустойчивыми в водных растворах. Вследствие этого ими пользуются обычно в виде смеси с хлоридом натрия или калия в соотношении 1:100 или 1:200.

5.3. ПРИЕМЫ ТИТРОВАНИЯ В КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

При комплексонометрическом титровании пользуются различными методами титрования. В случае, если отсутствует подходящий индикатор для прямого определения или анализируемое вещество не дает возможности создать нужных условий для определения (например pH), пользуются методами обратного титрования или замещения.

При обратном титровании пипетируют на точно измеренный объем исследуемого вещества определенный объем раствора комплексона III точной концентрации с расчетом, чтобы после образования комплексоната в растворе остался бы определенный избыток комплексона III. Последний определяют титрованием раствором какого-либо тяжелого металла, концентрация которого определена заранее.

Метод замещения основывается на реакции замещения:



При этом приеме в известный объем раствора определяемой соли (M_I^{2+}) пипетируют титрованный раствор комплексоната какого-то другого металла ($M_{II}Y^{2-}$, часто $M'Y^{2-}$, $M''Y^{2-}$). Устойчивость прибавляемого комплексоната должна быть меньше устойчивости комплексоната определяемого металла. Концентрацию вытесненных в раствор ионов M_{II}^{2+} определяют титрованием комплексоном III.

Косвенным определением пользуются в тех случаях, когда определяемые ионы не реагируют с комплексоном III (анионы, щелочные металлы). При косвенном определении

осаждают определяемые ионы солями тех металлов, которые образуют комплексонаты. Осадок фильтруют, промывают и растворяют. Концентрацию содержащихся в растворе ионов тяжелых металлов определяют титрованием раствором комплексона III. Например, при количественном определении $W O_4^{2-}$ пользуются осаждением в виде $PbWO_4$, для определения Na^+ — осаждением в виде $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ и т.д. После растворения осадков комплексометрически в первом случае титруют $Pb(II)$, а во втором — $U(VI)$.

5.4. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

5.4.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА КОМПЛЕКСОНА III

Комплексон III, имеющийся в продаже, может быть относительно высокой степени чистоты и состав его может соответствовать $Na_2H_2U \cdot 2H_2O (M_T = 372,3)$. Но на воздухе реактив частично теряет кристаллизационную воду. Кроме того, реактив может содержать также и заметное количество адсорбированной воды, вследствие чего предварительно обработанный комплексон III не является исходным веществом.

Исходными веществами комплексометрии являются аналитически чистые металлы (Zn, Fe и др.), их окислы (ZnO, CaO и др.) и соли ($ZnSO_4, MgSO_4$ и др.).

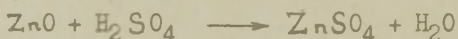
Задача. Приготовить 1 дм³ титрованного раствора комплексона III (желательно 0,05 М).

Определение

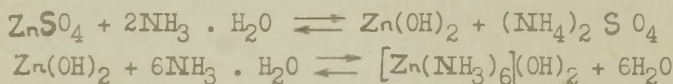
а) приготовление 0,05 М раствора комплексона III. При приготовлении 1 дм³ приблизительно 0,05 М раствора комплексона III взвесить на технических весах 18–19 г ($m = 0,05 \cdot 372,3$ г) твердого комплексона III и растворить его приблизительно 1 дм³ дистиллированной воды. Точная концентрация и титр определяют методом титрования исходного вещества с приготовленным раствором комплексона.

б) Приготовление раствора исходного вещества.

Для приготовления 100 см³ приблизительно 0,07 М раствора ZnSO₄ на технических весах взвешивают приблизительно 0,57 г ZnO (M_r = 81,38; m = 0,07 · 0,1 · 81,38 г). Точный вес (с ошибкой ±0,002 г) навески найти взвешиванием на аналитических весах. Взвешенное вещество растворить в небольшом объеме 1 М раствора H₂SO₄ (избегать избытка кислоты). Происходит реакция:



Раствор перенести количественно в мерную колбу емкостью 100 см³. Стакан прополоскать 7-8 раз небольшими количествами дистиллированной воды и всю промывальную воду также количественно перенести в мерную колбу. Объем раствора в колбе довести до 70 см³. Избыток H₂SO₄ нейтрализовать 2М раствором NH₃ и продолжать добавление раствора аммиака до тех пор, пока образовавшийся осадок Zn(OH)₂ полностью не растворится. Происходят реакции:



В результате последней реакции образуется хорошо растворимый в воде цинкаммонийный комплекс. После этого довести объем раствора в колбе добавлением дистиллированной воды точно до метки. Колбу закрыть пробкой и раствор в ней тщательно перемешать. Точную концентрацию приготовленного раствора вычислить по формуле:

$$c_{\text{ZnSO}_4} = \frac{m_{\text{ZnO}} \cdot 1000}{M_r \cdot 100} = \frac{10 \cdot m_{\text{ZnO}}}{81,38},$$

где m_{ZnO} - навеска ZnO, взвешенная на аналитических весах (г).

При вычислении полярной концентрации найти результат с точностью до четырех значащих цифр.

в) Титрование. Бюретку прополоскать раство-

ром комплексона III и заполнить до желаемой высоты. В коническую колбу, емкостью 300 см³, пипетировать 10 см³ раствора ZnSO₄, добавить 50 см³ дистиллированной воды, 5 см³ раствора аммонийного буферного раствора (pH 9-10) и при помощи микрошпателя - небольшое количество индикатора ЭТ-00. Раствор титровать до установления синей окраски (окраска свободного индикатора, поскольку ZnY²⁻ при этом pH не имеет окраски). При достижении стехиометрического момента проверить сохранность pH = 9-10. Если в ходе титрования pH уменьшилось, увеличить количество добавляемого буфера. Исходя из совпадающих результатов титрования (расхождение не более 0,03 см³), вычислить точную концентрацию и титр приготовленного раствора комплексона III:

$$\frac{C_{ZnSO_4} \cdot V_{ZnSO_4}}{C_{Na_2H_2Y} \cdot V_{Na_2H_2Y}} = \frac{1}{1} \quad T = \frac{C_{Na_2H_2Y} \cdot 336,3}{1000}$$

При вычислении концентрации титра найти результаты с точностью до четырех цифр.

5.4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ

Комплексон III реагирует со всеми из тяжелых и щелочно-земельных металлов, растворенных в воде, не отличая их по анионам, вследствие чего можно определить комплексометрически общую жесткость воды. В качестве индикатора применяют ЭТ-00. Условия для определения и изменения окраски остаются теми же, что и в предыдущей практической работе.

Задача. Определить общую жесткость водопроводной воды.

Определение. В колбу для титрования пипетировать 100 см³ водопроводной воды, добавить 2 см³ аммонийного буфера (pH 9-10) и небольшое количество индикатора ЭТ-00. Образовавшиеся индикаторные комплексы и избыток свободного индикатора окрашивают раствор в красновато-фиолетовый цвет. Титрованным раствором комплексона III титровать воду до появления синей окраски (цвет свободного индикатора при pH 9-10, CaY²⁻ и MgY²⁻ бесцветны). По совпадающим результатам титрования вычислить

средний объем ($V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}$) израсходованного раствора комплексона III и общую жесткость водопроводной воды:

$$\lambda = 10 \cdot C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}$$

Общая жесткость воды равна количеству миллимолей комплексона III, израсходованных на титрование 1 дм³ воды.

5.5. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Сущность титрометрии.
2. Измерение объемов.
3. Способы выражения концентрации раствора: процентная и молярная концентрация, титр, титр в отношении к другому веществу.
4. Приготовление титрованных растворов.
5. Исходные вещества, требования, предъявляемые к ним.
6. Приготовление раствора точной концентрации из исходного вещества.
7. Приготовление раствора точной концентрации из веществ, которые не соответствуют требованиям, предъявляемым к исходным веществам.
8. Приготовление растворов из фиксаналов (стандарт-титров).
9. Сущность кислотно-основного титрования.
10. Индикаторы, используемые при кислотно-основном титровании, принцип их выбора.
11. Форма кривой титрования и выбор индикатора при титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот.
12. Форма кривой титрования и выбор индикатора при титровании слабого основания сильной кислотой.
13. Форма кривой титрования и выбор индикатора при титровании слабой кислоты сильным основанием.
14. Что означают понятия: момент нейтральности, стехиометрический момент, область перехода индикатора, показатель титрования?

15. Приготовление титрованного раствора хлористоводородной кислоты.
16. Приготовление титрованного раствора гидроокиси натрия.
17. Определение содержания гидроокиси натрия и карбоната натрия в технической гидроокиси натрия.
18. Жесткость воды, ее виды и способы выражения.
19. Определение приходящей жесткости воды.
20. Сущность комплексонометрии.
21. Понятия комплексона и комплексоната.
22. Индикаторы, используемые в комплексонометрии, принцип их применения.
23. Приготовление титрованного раствора комплексона III.
24. Определение общей жесткости воды.
25. Основные исходные вещества при содержании комплексона III.

6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Методы окисления-восстановления основываются на применении окислительно-восстановительных реакций. Во время данных процессов происходит перераспределение электронов между окислителем и восстановителем. Окислители принимают электроны и восстанавливаются. Восстановители являются веществами, которые отдают электроны. Различные окислители и восстановители отличаются друг от друга по силе действия.

Окислительно-восстановительные свойства веществ характеризует величина окислительно-восстановительного потенциала (E):

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}},$$

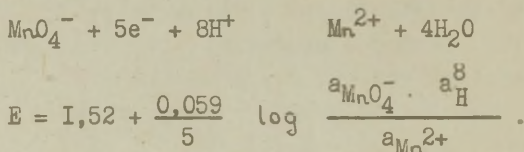
где E_0 - нормальный окислительно-восстановительный потенциал данной окислительно-восстановительной пары,

n - количество переданных электронов.

Чем больше численное значение E , тем более сильные окислительные свойства появляются у окислителя, принадлежащего

этой системе. Если в окислительно-восстановительном процессе принимают участие водородные ионы, то значение окислительно-восстановительного потенциала зависит и от кислотности среды.

Например:



Вследствие этого анионы, содержащие кислород (MnO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), являются более сильными окислителями в кислотных растворах, чем в нейтральных или щелочных растворах. Зная величину окислительно-восстановительного потенциала, можно судить о возможности этих процессов.

Окислители и восстановители всегда реагируют в таких весовых соотношениях, что число связанных с окислителем электронов равняется числу отданных восстановителем электронов.

Окислительно-восстановительные свойства системы зависят также от концентрации окислителя и восстановителя (точнее от их активности). Все побочные процессы, которые меняют концентрацию окислительных или восстановленных форм, влияют и на окислительно-восстановительные свойства системы. Так, например, восстановительные свойства среды усиливаются при переходе окислителя в малодиссоциирующее соединение. При осаждении восстановленных форм или переводе их в состав комплекса усиливаются окислительные свойства раствора. Этими закономерностями пользуются при направлении окислительно-восстановительных процессов и повышении селективности определения.

Окислительно-восстановительные реакции можно использовать только тогда, когда они происходят достаточно быстро и доходят до конца. Часто эти условия не выполняются. В отличие от реакции нейтрализации скорость окислительно-восстановительной реакции меняется во времени. Для ускорения медленно проходящих процессов растворы нагревают. Например, оксалаты можно опреде-

лить перманганометрически в горячих растворах. Для всех случаев нагревание растворов не представляется возможным, поскольку сопутствующие процессы могут помешать определению: вещество может окисляться (Fe(II) переходит в Fe(III)), испаряется (I_2), индикатор может стать малочувствительным, в растворе могут начаться побочные процессы, мешающие определению (комплекс, связывающий мешающий ион, разлагается) и т.д. В этом случае пользуются другими возможностями ускорения реакции, такими как, например, увеличение концентрации исходного вещества, изменение кислотности раствора и пр. При помощи последних можно также менять направление реакции. Многие окислительно-восстановительные процессы проходят ступенчато. В этом случае скорость реакции определяется скоростью самого медленного процесса. Зная механизм реакции, можно найти подходящие условия для ускорения этого процесса.

С помощью окислительно-восстановительных методов можно определить содержание многих неорганических и органических веществ. Кроме прямого определения окислителей и восстановителей при помощи окислительно-восстановительных методов можно косвенно определить также элементы, у которых отсутствуют в данной реакции окислительно-восстановительные свойства. Таким образом можно перманганометрически определить Ca^{2+} при помощи оксалата и Pb^{2+} йодометрически - при помощи хромата.

При использовании методов окисления-восстановления в растворе меняется количество окисленных и восстановленных форм, т.е. величины окислительно-восстановительных потенциалов. При достижении стехиометрического момента раствор приобретает определенное значение окислительно-восстановительного потенциала. Поступление последнего следует делать видимым при титровании. Очень часто для этой цели пользуются обратимыми окислительно-восстановительными индикаторами. Последними являются органические окислители или восстановители, которые восстанавливаются или окисляются при определенном значении окислительно-восстановительного потенциала. Окисленные и восстановленные формы индикатора имеют различную окраску. При выборе индикатора исходят из следующего принци-

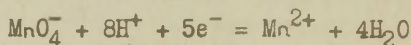
па: значение окислительно-восстановительного потенциала, вызывающее переход окраски индикатора должно по возможности хорошо совпадать с окислительно-восстановительным потенциалом, соответствующим стехиометрическому моменту. Кроме обратимых окислительно-восстановительных индикаторов при окислительно-восстановительном титровании используются и другие методы фиксации стехиометрического момента: например, изменение окраски титранта, чувствительного к определенным веществам и др.

6.1. ПЕРМАНГАНОМЕТРИЯ

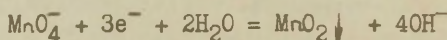
6.1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Перманганометрия основывается на окислительных свойствах KMnO_4 . Перманганат калия является сильным окислителем и реагирует со многими восстановителями. Перманганометрией широко пользуются при прямом определении железа (II), нитрита, оксалата и др. восстановителей. Окислители (бихромат, хлорат, ванадат и др.) можно определить методом обратного титрования. Для определения легко окисляемых элементов (олово (II), медь (I) и др.) пользуются методом замещения.

Окисляющие свойства KMnO_4 зависят от кислотности раствора. В кислотных растворах KMnO_4 является очень сильным окислителем. В реакции с восстановителем он присоединяет 5 электронов, переходя при этом в ион Mn(II) ($E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn(II)}}^0 = 1,52 \text{ В}$):



В случае титрования в нейтральных растворах окисляющие свойства KMnO_4 ослабляются ($E_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2}^0 = 0,57 \text{ В}$):

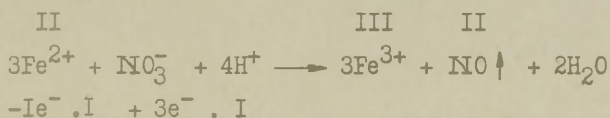


В качестве продукта реакции в растворе осаждается бурый осадок. Практическому использованию последней реакции препятствует ряд обстоятельств:

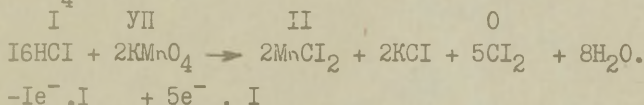
1) стехиометрический момент (установление бледно-розовой окраски) трудно заметить,

2) вследствие ослабления окисляющих свойств $KMnO_4$ не подходит для определения слабых восстановителей.

Для повышения кислотности раствора в перманганатометрии пользуются серной кислотой. У разбавленной серной кислоты отсутствуют окисляющие свойства. От использования серной кислоты отказываются только в том случае, если образующиеся в ходе анализа сульфаты мешают определению. В таких случаях для повышения кислотности пользуются азотной кислотой. Последняя сама имеет окисляющие свойства, вследствие чего HNO_3 не подходит для определения относительно сильных восстановителей. Например, с ионами Fe^{2+} происходило бы тогда частичное окисление под воздействием азотной кислоты.



Хлористоводородная кислота сама реагирует под воздействием $KMnO_4$:



Реакцию ускоряют соли железа (III).

В перманганатометрии не пользуются индикаторами. Раствор титранта имеет сильную фиолетовую окраску. Одна капля раствора $KMnO_4$, добавленная в избытке, окрашивает титруемый раствор в розовый цвет.

Исходными веществами в перманганатометрии являются щавелевая кислота $H_2C_2O_4$, $2H_2O$, щавелево-кислые соли (оксалаты) натрия и аммиака $Na_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$, H_2O , окись мышьяка (III) As_2O_3 , гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, металлическое железо и др.

6.1.2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

6.1.2.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

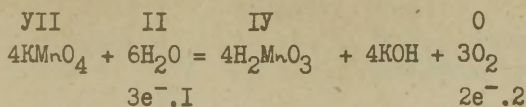
$KMnO_4$ не является исходным веществом. Вследствие сильных окислительных свойств твердое вещество всегда содержит соединения марганца меньшей степени окисления. $KMnO_4$ реагирует с органическими соединениями, растворенными в воде и также с неорганическими восстановителями. В результате этого при хранении концентрация раствора $KMnO_4$ уменьшается. По указанным причинам сначала готовят раствор приблизительно нужной концентрации. Точную концентрацию раствора определяют позже при помощи исходного вещества.

Задача. Приготовить 1 дм³ раствора $KMnO_4$ точной концентрации (желательно 0,01 М).

Определение.

а) Приготовление 0,01 М раствора $KMnO_4$. Для приготовления 1 дм³ приблизительно 0,01 М раствора на технических весах взвесить 2,0–2,5 г твердого перманганата калия ($M_r = 158,0$). Навеска берется немного больше найденной по вычислениям, поскольку часть вещества расходуется потом на реакции окисления–восстановления, происходящие в растворе. Нужно количество дистиллированной воды измерить мерным цилиндром. Для ускорения растворения измельчить кристаллы, а раствор оставить для отстойки на неделю. Для ускорения растворения раствор можно также нагревать до кипения. Образовавшийся осадок следует отфильтровать при помощи стеклянного фильтрующего тигеля. С использованием бумажного фильтра в растворе снова начинаются процессы окисления–восстановления. Отделение осадка от раствора обязательно по двум причинам:

- 1) Взвешенный в растворе осадок мешает определению,
- 2) ионы $Mn(II)$ и MnO_2 способствуют дальнейшему разложению $KMnO_4$:



Концентрация раствора, приготовленного указанным способом, во время хранения медленно уменьшается. Реакции разложения ускоряются также под влиянием света. Вследствие этого раствор KMnO_4 хранят в темной посуде в темном месте.

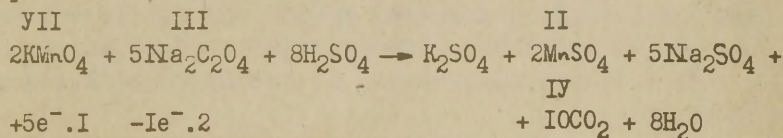
Титр и точную концентрацию раствора KMnO_4 определяют титрованием при помощи исходного вещества.

б) Приготовление раствора исходного вещества.

Приготовить 100 см³ 0,035 М раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M_r = 134,0$). Для этого на аналитических весах взвесить нужное количество ($m = 0,035 \cdot 0,1 \cdot 134,0$ г) исходного вещества. Точную навеску найти на аналитических весах (ошибка $\pm 0,0002$ г). Вещество растворить и ввести количественно в мерную колбу так, как описано в главе 4.4.5.

в) Титрование.

Для определения концентрации приготовленного раствора KMnO_4 пипетировать аликвотный объем (10 см³) раствора исходного вещества в стакан, емкостью 100 см³, подкислить 7–10 см³ 1:4 раствором H_2SO_4 и подогреть на асбестовой сетке до 70–80°C. Избегать кипения, которому сопутствует разбрызгивание и частичное разложение щавелевой кислоты. Горячий раствор титровать раствором KMnO_4 , находящимся в бюретке, до установления слабой розовой окраски. Вследствие сильной фиолетовой окраски титранта отсчет следует брать по верхнему краю дуги мениска. Нагревание раствора потребуется для образования катализатора (MnSO_4). Даже при титровании горячего раствора вначале фиолетовая окраска раствора KMnO_4 медленно исчезает. Далее реакция ускоряется и стехиометрический момент можно точно зафиксировать. При титровании происходит реакция:



По совпадающим результатам титрования (различие не более 0,03–0,05 см³) найти средний объем раствора KMnO₄ и вычислить точную концентрацию раствора и его титр. Из последнего уравнения видно, что

$$\frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{2}{5}$$

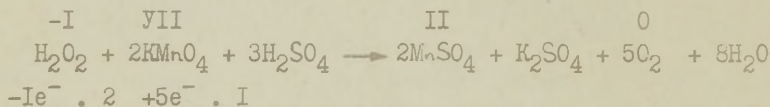
По этому уравнению можно вычислить C_{KMnO₄} и титр раствора KMnO₄.

$$T = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\Gamma}}{1000}$$

Вычисляя концентрацию и титр, найти результат с точностью до четырех значащих цифр.

6.1.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

В кислотных растворах перекись водорода (H₂O₂) восстанавливает перманганат калия по следующему уравнению:



Реакция происходит при комнатной температуре. В начале титрования реакция протекает медленнее.

З а д а ч а. Определить содержание перекиси водорода в анализируемом растворе.

Определение. Пипеткой, предварительно прополоснутой раствором H₂O₂, отмерить 10 см³ определяемого раствора в стакан емкостью 100 см³, добавить мензуркой 5–10 см³ холодного разбавленного 1:4 раствора H₂SO₄ и титровать раствором KMnO₄ точной концентрации до появления слабой розовой окраски. По совпадающим результатам титрования (расхождение не более 0,05 см³) вычислить концентрацию и титр раствора перекиси водорода:

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{5}{2}; \quad T = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot M_{\text{T}}}{1000},$$

где молярная масса перекиси водорода 34,00. При вычислении концентрации и титра найти результат с точностью до четырех значащих цифр.

Для определения процента перекиси водорода в имеющейся в продаже перекиси водорода сначала следует приготовить титруемый раствор. Для этого необходимо на аналитических весах взвесить точную навеску перекиси водорода и перенести ее количественно в мерную колбу. Аликвотный объем раствора титровать по вышеописанному методу. По результатам титрования вычислить процентное содержание H_2O_2 в продукте, имеющемся в продаже:

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{T_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где V – объем мерной колбы (см^3),
 m – навеска продукта, имеющегося в продаже.

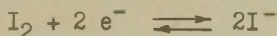
6.1.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (II)

Одной из значимых областей применения перманганатометрии является определение содержания железа (II) и железа (III). Железо (II) определяется прямо, а железо (III) – после его восстановления в соли железа (II). В качестве восстановителей используют металлический цинк, сероводород, хлорид олова (II), амальгамы. Реакция между Fe (II) и KMnO_4 происходит быстро даже при комнатной температуре и доходит до конца. Приготовленный для анализа раствор Fe (II) нужно титровать непосредственно после приготовления. В противном случае кислород воздуха окисляет соль железа (II):

6.2. ЙОДОМЕТРИЯ

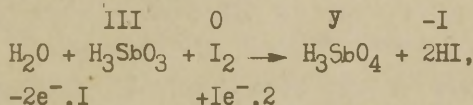
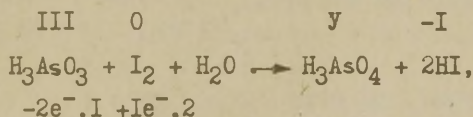
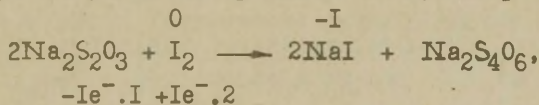
6.2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

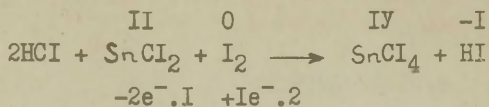
Основной реакцией йодометрии является реакция:



Элементарный йод способен отнимать электроны от вещества, которые легко отдают их. Ионы йодида сами отдают свои электроны окислителям. Поскольку I_2 является окислителем средней силы и ионы йодида - восстановителем средней силы ($E_{I_2/2I^-}^0 = 0,53$ в), то йодометрией можно пользоваться для количественного определения как окислителей, так и восстановителей. Через окислители можно также определить содержание минеральных кислот.

Йодометрическое определение восстановителей. Для определения сильных восстановителей пользуются их прямым титрованием раствором I_2 . Сильными восстановителями являются $Na_2S_2O_3$, $SnCl_2$, H_3AsO_3 , H_2S и соли этих кислот. Во время определения происходят следующие реакции:



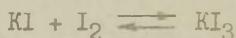


Восстановители слабой и средней силы определяются методом обратного титрования. К восстановителю добавляют в избытке раствор I_2 . Избыток йода определяют титрованием раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Для определения окислителей пользуются методом замещения. В раствор, содержащий KI , окислитель выделяет стехиометрическое окислителю количество свободного йода. Количество последнего определяют титрованием раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определение окислителей методом замещения обусловлено рядом обстоятельств.

1) Раствор KI нельзя использовать в качестве титранта по той причине, что отсутствует индикатор для фиксации стехиометрического момента (окончание выделения I_2).

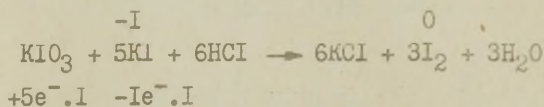
2) I_2 плохо растворяется в воде. Растворимость I_2 заметно увеличивается в присутствии KI , вследствие образования растворимого комплекса.



Таким образом для того, чтобы количество выделяющегося йода было бы в стехиометрическом соответствии с количеством окислителя, необходимо, чтобы реакционная смесь содержала бы большой избыток KI . В противном случае реакция образования йода протекает не до конца.

3) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ не реагирует стехиометрически с большинством окислителей. Исключением является I_2 .

Йодометрически можно определить также минеральные кислоты. Определение основывается на реакции



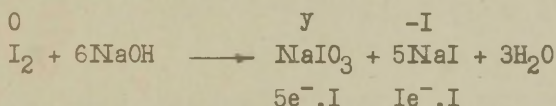
Как видно по уравнению, в ходе реакции ионы H^+ исчезают из раствора. I_2 образуется в результате реакции, протекающей между KIO_3 и KI . Каждый из названных реактивов добавляется в

раствор в избытке. В таких условиях I_2 образуется в стехиометрическом соответствии количеству ионов H^+ . Количество I_2 определяется титрованием раствором $Na_2S_2O_3$.

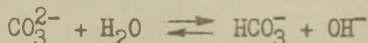
Йодометрическое определение является очень точным, поскольку индикатор (раствор крахмала), используемый в йодометрии, является чувствительным даже к следам I_2 . Добавление одной капли ($0,03 \text{ см}^3$) $0,01 \text{ м}$ раствора I_2 в 50 см^3 дистиллированной воды, в которой содержится 1 см^3 $0,5\%$ -ного раствора крахмала, окрашивает раствор в сине-фиолетовый цвет. С повышением температуры чувствительность индикатора уменьшается. По указанной причине, а также вследствие высокой летучести I_2 , йодометрические определения проводят только в холодных растворах. Из имеющихся сортов крахмала для определений лучше всего подходит растворимый крахмал.

Результаты йодометрических определений зависят от ряда факторов.

1) Йодометрические определения можно проводить в растворах, в которых $pH \leq 8$. В более основных растворах I_2 реагирует со щелочью:



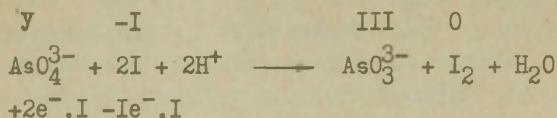
Кроме гидроокисей щелочных металлов, определению мешают также, вследствие сильного гидролиза, соли очень слабых кислот (карбонаты, силикаты и др.), поскольку растворы последних имеют щелочную реакцию:



2) При титровании йода раствор крахмала добавляется в конце титрования (при превращении красно-коричневой окраски KI_3 в бледно-желтую). Добавление крахмала в раствор с высокой концентрацией I_2 вызывает перетитрование вследствие адсорбции крахмалом йода.

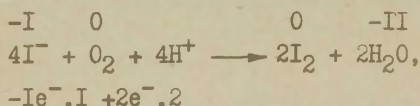
3) Многие из применяемых в йодометрии реакций являются обратимыми. Вследствие этого, при использовании таких реакций, нужно создать условия, при которых реакция

протекает до конца. Для примера приведем реакцию йодометрического определения мышьяка, которое основывается на реакции



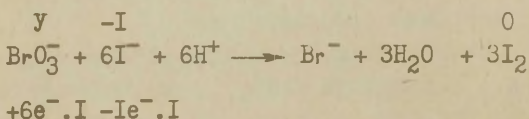
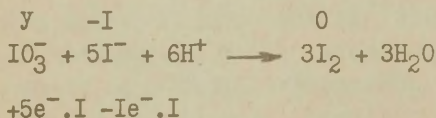
По управлению видно, что для определения мышьяка (V) как окислителя требуется сильноокислый раствор. Для определения арсената (III) как восстановителя содержание кислоты в растворе надо уменьшить по возможности до pH = 8.

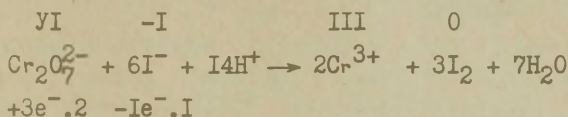
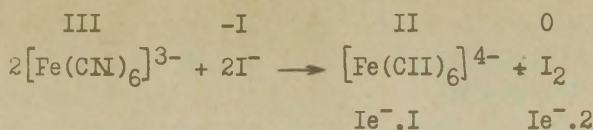
4) При определении окислителей реакция не протекает мгновенно. Для количественного выделения I₂ растворы должны предварительно выдерживаться 5-10 минут. Поскольку кислород воздуха под воздействием света окисляет ионы I⁻ до свободного йода, то



растворы выдерживаются в темноте до заканчивания реакции образования I₂.

Основными исходными веществами в йодометрии являются сублимированный I₂ йодат калия KIO₃, гексацианоферрат(III) калия K₃[Fe(CN)₆], бромат калия KBrO₃, бихромат калия K₂Cr₂O₇ и другие. Все перечисленные вещества являются окислителями. При реакции с раствором KI в кислой среде происходят следующие реакции:





Для очистки часто используемый в качестве исходного вещества бихромат калия перекристаллизовывают из водного раствора и высушивают при 200°C. Бихромат калия и его растворы устойчивы при хранении. Недостатком данного исходного вещества является недостаточно хороший переход окраски при стехиометрическом моменте.

6.2.2. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

6.2.2.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M_T = 248,2$) не является исходным веществом. При хранении он легко теряет часть кристаллизационной воды. Он может также содержать примеси других веществ. Ввиду этого сначала готовят раствор приблизительно желаемой концентрации, а точная концентрация определяется при помощи исходного вещества (титрованием).

Задача. Приготовить 1 дм³ раствора тиосульфата натрия точной концентрации (желательно 0,02 М).

Определение.

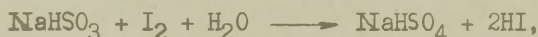
а) Приготовление 0,02 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Для приготовления 1 дм³ приблизительно 0,02 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на технических весах взвешивают около 5 г ($m = 0,02 \cdot 248,2$ г) кристаллогидрата и навеску растворяют в 1 дм³ кипяченой и остуженной до комнатной температуры непосредственно перед растворением дистиллированной воде. В раствор добавляют 0,1 г Na_2CO_3 и выдерживают в течение недели.

Концентрация раствора меняется при хранении, поскольку растворенный в воде углекислый газ разлагает тиосульфат:

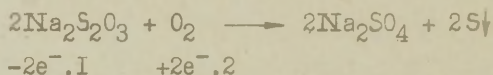


Результатом этого процесса является кажущееся повышение концентрации раствора тиосульфата. Причиной является образование NaHSO_3 . Последний реагирует с йодом и отдает 2 электрона:



при этом молекула тиосульфата отдает только 1 электрон. Для смещения реакции разложения, происходящей под воздействием углекислого газа обратно, в раствор тиосульфата добавляют твердый Na_2CO_3 . Последний превращает растворенный углекислый газ в NaHCO_3 . Образуется буферная система $\text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$, которая поддерживает в растворе нужную кислотность ($\text{pH} = 8$).

Тиосульфат является сильным восстановителем и под воздействием атмосферного кислорода медленно окисляется:

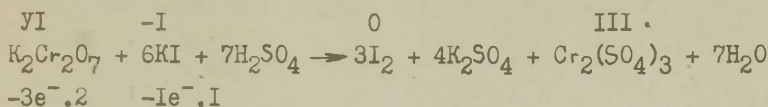


Кроме того концентрация раствора тиосульфата уменьшается под воздействием жизнедеятельности т и о б а к т е р и й. Для создания неподходящей для жизнедеятельности бактерий среды в раствор добавляют небольшое количество яда (H_2ST_2).

б) Приготовление раствора исходного вещества. В качестве исходного вещества используют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M_T = 294,2$). Величину навески для приготовления 100 см^3 $0,005 \text{ M}$ раствора находят при помощи вычисления: $m = 0,005 \cdot 0,1 \cdot 294,2 \text{ г}$. Навеску исходного вещества взвешивают точно на аналитических весах. Процесс приготовления раствора точной концентрации из исходного вещества описан в главе 4.4.5.

в) Т и т р о в а н и е. Бюретку прополаскивают приготовленным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и наполняют до нужной высо-

ты. В коническую колбу объемом 300 см³ пипетируют 10 см³ раствора исходного вещества, мензуркой добавляют 7-10 см³ 6M раствора HCl, 7-10 см³ 3-10%-ного раствора KI. Затем колбу закрывают часовым стеклом (во избежание улетучивания I₂) и ставят на 5-10 минут в темное место. Происходит реакция:



После отстаивания часовое стекло прополаскивают дистиллированной водой и объем раствора в колбе доводят приблизительно до 100 см³. Разбавление необходимо для уменьшения окраски солей Cr(III). Раствор титруют до достижения соломенно-желтой окраски и добавляют 1-2 см³ свежеприготовленного раствора крахмала. Образуется крахмальный комплекс и раствор окрашивается в темно-синий цвет. Титрование заканчивают при появлении слабой зеленой окраски. Следует избегать перетитрования! Во время титрования свободный йод переходит в бесцветный йодид, а тиосульфат - в бесцветный Na₂S₄O₆:



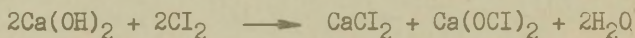
По совпадающим результатам титрования вычислить концентрацию и титр раствора Na₂S₂O₃:

$$\frac{c_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{1}{6} \quad T = \frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 248,2}{1000}$$

При вычислении концентрации и титра найти четыре значащие цифры.

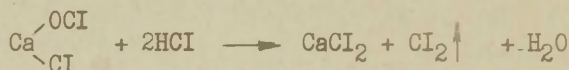
6.2.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНОГО ХЛОРА В ХЛОРНОЙ ИЗВЕСТИ

Хлорную известь получают при реакции извести с хлором:

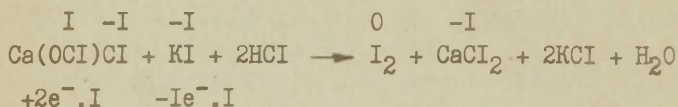


наиболее важными составными частями хлорной извести являются $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и CaCl_2 . Вещество имеет условную формулу $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ или структурную $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix}$. Кроме названных соединений хлорная известь содержит $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.

При стоянии хлорная известь разлагается под воздействием влаги и углекислого газа, выделяя хлор. Последнее определяет ее отбеливающие и дезинфицирующие свойства. Реакция разложения ускоряется в водных растворах, особенно в присутствии минеральных кислот:



По количеству выделявшегося под воздействием кислоты хлора судят о качестве хлорной извести. Методика определения активного хлора является одним из случаев йодометрического определения окислителей. Определение основано на реакции:



Количество выделившегося I_2 стехиометрически равно содержанию активного хлора и определяется титрованием раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

З а д а ч а. Определить содержание активного хлора в суспензии хлорной извести.

Определение. Для определения в сосуд для титрования pipетировать 10 см^3 суспензии хлорной извести (непосредственно перед титрованием в б а л т ы в а т ь!), добавить 7 см^3

10%-ного раствора KI, 10 см³ 4M раствора HCl и оставить смесь в темноте на 5-10 минут. Полученный раствор титровать раствором Na₂S₂O₃ до соломенно-желтой окраски, добавить 1-2 см³ свежеприготовленного раствора крахмала и титрование закончить при исчезновении сине-фиолетовой окраски. По совпадающим результатам титрования вычислить концентрацию активного хлора в растворе.

Для определения процентного содержания активного хлора в твердой хлорной извести предварительно приготовить суспензию для титрования. Для этого следует растворить в мерной колбе точную навеску хлорной извести. Раствор приготовить так, как это описано для приготовления растворов исходных веществ (см. гл. 4.4.5). Суспензию титровать по вышеуказанному методу. По результатам титрования вычислить процентное содержание активного хлора в твердой хлорной извести.

7. МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

При методе осаждения пользуются реакциями, в ходе которых образуется осадок. Известно много реакций осаждения, однако далеко не всеми можно пользоваться для количественного определения веществ. Практическое значение имеют только такие реакции, где соблюдены следующие условия:

- 1) осадок практически нерастворим,
- 2) образование осадка протекает быстро,
- 3) во время осаждения не образуются перенасыщенные растворы,
- 4) стехиометрический момент можно фиксировать,
- 5) адсорбция заметно не искажает результатов титрования.

Поскольку адсорбция характерна для всех реакций осаждения, то во избежание ошибки или для уменьшения последней, нужно титровать медленно, непрерывно перемешивая раствор.

В качестве индикаторов пользуются веществами, которые образуют с титрантом или осадок с отличающейся

окраской, или цветное комплексное соединение.

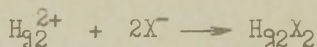
При использовании в качестве индикатора труднорастворимое соединение, произведение растворимости последнего должно быть больше произведения растворимости осадка, образующегося определенным ионом. Различие в произведениях растворимости должно быть таким, чтобы одна избыточная капля титранта заметно меняла бы окраску раствора.

И с х о д н ы м и в е щ е с т в а м и при методе осаждения являются хлориды натрия и калия. Эти соли не содержат кристаллизационной воды и их легко очистить перекристаллизацией.

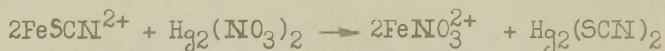
Методом осаждения возможно количественно о п р е д е л и т ь многие анионы (Cl^- , Br^- , SCN^- , I^- , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, и др.) и катионы (Ag^+ , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и др.).

7.1.1. СУЩНОСТЬ МЕРКУРОМЕТРИИ

Меркурометрией широко пользуются для определения содержания галогенидов и тиоцианатов. Определение основывается на реакции:



Продуктом реакции является труднорастворимый в воде белый осадок. В качестве индикатора часто пользуются тиоцианокомплексом железа (II) FeSCN^{2+} . Действие индикатора основывается на том, что после осаждения ионов Cl^- в растворе образуется небольшой избыток ионов Hg_2^{2+} , в результате чего начинает осаждаться ион SCN^- , входящий в состав индикатора:



В результате последней реакции разлагается комплекс, используемый в качестве индикатора, и раствор теряет красную окраску. В ходе титрования резкое изменение окраски происходит только после окончания обеих реакций осаждения. Ввиду чего, для определения объема раствора нитрата ртути (I), израсходован-

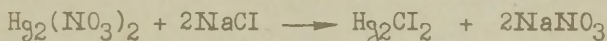
ного на титрование хлорида, необходимо также отдельное титрование индикаторного раствора. По разнице объемов находят объем раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, истраченного на титрование Cl^- .

В качестве индикатора можно использовать дифенилкарбазон. Последний образует с ионами Hg^{2+} осадок синего цвета.

7.1.1.1. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

7.1.1.1.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО РАСТВОРА НИТРАТА РТУТИ (II)

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не соответствует требованиям, предъявляемым к исходным веществам, поскольку содержание кристаллизационной воды в соли не соответствует формуле. Ионы ртути (I) ($-\text{Hg}-\text{Hg}-$) под воздействием атмосферного кислорода могут окисляться также в ионы Hg^{2+} ($-\text{Hg}-$). Вследствие указанных причин раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ сначала готовят приблизительно требуемой концентрации. Определение точной концентрации соли осуществляется титрованием при использовании раствора исходного вещества. Определение основывается на реакции

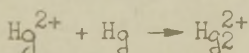


З а д а ч а. Приготовить 1 дм³ раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ точной концентрации (рекомендуемая концентрация $C = 0,025 \text{ M}$).

Определение.

а) П р и г о т о в л е н и е 0,025 M р а с т в о р а $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Для приготовления 1 дм³ приблизительно 0,025 M раствора на технических весах взвесить 14–16 г соли ($m=0,025 \cdot 525,2 \text{ г}$, поскольку $M_T = 525,2$) и растворить ее в 1 дм³ 0,2 M растворе HNO_3 . Кислота нужна для предотвращения гидролиза Hg_2^{2+} . Для восстановления ионов Hg_2^{2+} в ионы Hg^{2+} в раствор нужно добавить малое количество металлической ртути. Произойдет реакция:



Избыток металлической ртути предотвращает образование ионов

Hg^{2+} при хранении раствора.

б) Приготовление раствора исходного вещества. Для приготовления 100 см³ 0,07 М раствора хлорида натрия нужно взвесить 0,1 · 0,07 · 58,45 г чистого и сухого NaCl. Приготовление раствора из исходного вещества описано в главе 4.4.5.

в) Титрование. Пипеткой, прополоснутой раствором исходного вещества, отмерить 10 см³ раствора хлорида и добавить в него 5 капель 0,05 М NH_4SCN для образования индикатора, 1 см³ концентрированного раствора нитрата железа (III) и 1 см³ разбавленной 1:1 азотной кислоты. В растворе образуется красный индикаторный комплекс. Титровать медленно, при постоянном перемешивании раствора. Перед появлением стехиометрического момента, когда раствор станет розовым, до добавления следующей капли выждать некоторое время. После осаждения осадка на дно улучшается видимость окраски раствора над осадком. При розовой окраске раствора нужно продолжать титрование. Для определения объема раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, израсходованного на титрование индикатора отмерить в стакан дистиллированной воды. Объем последней должен соответствовать сумме объемов пипетки и раствора нитрата ртути (I), израсходованного на титрование. Добавить 5 капель 0,05 М NH_4SCN , 1 см³ раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и 1 см³ разбавленного 1:1 раствора HNO_3 . Титрование повторять до достижения совпадающих результатов. Из разницы объемов найти объем раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, израсходованного на титрование хлорида. По результатам титрования вычислить точную концентрацию и титр раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:

$$\frac{C_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}}{C_{\text{Cl}} \cdot V_{\text{Cl}}} = \frac{1}{2}$$

$$T = \frac{C_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot M_T}{1000} = \frac{C_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} \cdot 525,2}{1000}$$

При вычислении титра и концентрации найти четыре значащие цифры.

Ртуть и все его соединения очень ядовиты. Вследствие этого растворы титрования и полоскания выливать не в раковину, а в сосуд для остатков. Следует следить за тем, чтобы растворы во время работы не попадали на стол и на руки.

8. ВИЗУАЛЬНАЯ КОЛОРИМЕТРИЯ

Колориметрические методы определения основываются на физическом свойстве веществ - селективном поглощении света определенной длины волны. Колориметрические методы определения не позволяют прямо измерить массу вещества - они измеряют поглощение света в растворе (интенсивность окраски). Последнее прямо связано с концентрацией раствора. Поглощение света прямо пропорционально концентрации веществ в растворе:

$$\frac{I_0}{I_I} = \epsilon l C$$

где I_0 - интенсивность падающего светового потока,
 I_I - интенсивность проходящего раствор потока,
 ϵ - константа, характеризующая вещество,
 C - концентрация вещества, поглощающего свет в растворе,
 l - толщина слоя раствора (см), через который проходит световой поток.

Методы измерения интенсивности окраски растворов основываются на определении ослабления светового потока, происходящего при прохождении светом слоя раствора определенной толщины, в котором содержится цветное соединение. Имеется ряд методов, где интенсивность окраски цветных растворов оценивается при помощи глаза. Такие методы называются **визуальными**.

При визуальном сравнении можно констатировать только однозначность или различие интенсивностей. Степени различия интенсивностей таким образом **нельзя** оценить. Для уравнивания интенсивностей

меняют концентрацию раствора, толщину слоя раствора или интенсивность светового потока.

Для изменения концентрации раствора пользуются следующими приемами:

- 1) методом составления стандартной серии,
- 2) методом разбавления,
- 3) колориметрическим титрованием.

Для составления стандартной серии готовят ряд растворов разной концентрации. Конечные объемы (высоты слоев) должны быть равны. При сравнении на глаз определяют интенсивность какого раствора лучше всего совпадает с интенсивностью определяемого раствора.

При колориметрическом титровании и уравнивают интенсивность исследуемого раствора с интенсивностью контрольного раствора так, что титруют дистиллированную воду (при прочих равных условиях) со стандартным раствором до тех пор, пока интенсивности растворов не уравниваются. По объему и концентрации израсходованного на титрование стандартного раствора вычисляют содержание определяемого элемента в анализируемом растворе.

При использовании метода разбавления готовят два раствора - исследуемый и контрольный. Более интенсивно окрашенный раствор разбавляют до тех пор, пока интенсивности обоих растворов уравниваются. По высоте слоев (h) растворов и концентрации стандартного раствора ($C_{ст}$) находят содержание определяемого элемента:

$$C_x \cdot h_x = C_{ст} \cdot h_{ст}$$

8.1. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

8.1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ (II) МЕТОДОМ СТАНДАРТНОЙ СЕРИИ

Колориметрическое определение содержания $Cu(II)$ основывается на образовании синего аммиачного комплекса меди:



Задача. Определить, сколько мг ионов меди (II) содержит анализируемый раствор.

Определение.

а) Приготовление стандартного раствора. Для составления стандартной серии прежде всего надо приготовить стандартный раствор, 1 см³ которого содержал бы 1 мг ионов Cu(II). Для этого нужно использовать перекристаллизованную CuSO₄ · 5H₂O (M_T = 249,7).

Для приготовления 100 см³ раствора желаемой концентрации необходимо взять 100 мг ионов Cu(II) (A_T = 63,54) или:

$$\frac{100 \cdot 249,7}{63,54} \text{ мг CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

Вещество точно взвесить на аналитических весах и количественно перенести в мерную колбу так, как это описано ранее (см. гл. 4.4.5.). Точную концентрацию приготовленного раствора вычислить исходя из объема колбы и навески.

б) Для составления стандартной серии предварительно приготовить комплект пробирок (10 шт.) одного цвета и равного диаметра. Из бюретки отмерить в каждую пробирку различные объемы стандартного раствора Cu(II). Содержание Cu(II) должно находиться в промежутке 0,3–3,0 мг. Из другой бюретки добавить в каждую пробирку равный объем (5,0 см³) 2 М раствора аммиака. Объем раствора довести до 10 см³ посредством дистиллированной воды, находящейся в третьей бюретке. Для приготовления серии составить таблицу:

№	Cu(II) (... мг/см ³)		Раствора 2 м NH ₃ в см ³	Воды см ³
	см ³	мг		
1.	0,3		5,0	4,7
2.	0,6		5,0	4,4
3.	0,9		5,0	4,1
10.	3,0		5,0	2,0

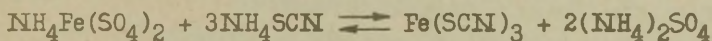
Пробирки закрыть пробкой и растворы смешать. Получили 10 растворов с разной интенсивностью синей окраски.

в) Сравнение. В пробирку с контрольной работой добавить также 5 см³ раствора NH₃ и довести уровень раствора дистиллированной водой до высоты уровня стандартной серии. Если диаметры пробирок не совсем равны (высоты растворов слегка различаются между собой), то высоты слоя раствора контрольной работы довести до средней высоты серии. На белой подставке сравнить, с интенсивностью окраски какого раствора лучше всего совпадает интенсивность окраски раствора контрольной работы. Поскольку объемы растворов и высоты слоев во всех пробирках равны, то для сравнения интенсивностей можно использовать или слой всего раствора (смотреть сверху вниз), или часть его (смотреть сбоку). Первый способ предпочтительнее для определения малых, второй - для больших концентраций. Для лучшего сравнения нюансов цвета поместить раствор контрольной работы между двумя соседними растворами стандартной серии. Если окраска контрольного раствора точно не совпадает ни с одним из сравниваемых растворов (остается промежуточной), то его концентрация тоже является промежуточной между концентрациями растворов в соседних пробирках. Если окраска исследуемого раствора слабее, чем окраска раствора в первой пробирке, то содержание ионов Cu(II) меньше 0,3 мг. Если же окраска исследуемого раствора интенсивнее, чем окраска в десятой пробирке, то в ней содержится более, чем 3,0 мг ионов Cu(II). Если же нужно более точно определить количество ионов Cu(II) в двух последних случаях, то необходимо составить новую серию для соответствующей области.

Основной областью применения метода стандартной серии является массовое проведение однотипных анализов. Преимущество стандартной серии, по сравнению с колориметрическим титрованием, заключается в том, что окраска комплекса может появляться медленно. В последнем случае серия может быть использована после некоторого отстаивания. Анализ методом стандартной серии проводится необыкновенно легко. Он позволяет достаточно точно определить малые количества вещества. Методом стандартной серии широко пользуются как контрольным методом как в лабораториях, так и в полевых условиях. Метод непригоден, если интенсивность окраски изменяется во времени.

8.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Колориметрическое определение основывается на образовании комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ красного цвета:



З а д а ч а. Определить, сколько мг ионов железа (III) содержит анализируемый раствор.

Определение.

а) Для приготовления стандартного раствора использовать перекристаллизованные железоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, молярная масса которых $M_T = 482,9$. Желаемая концентрация $0,1$ мг/см³. Приготовление стандартного раствора аналогично приготовлению стандартного раствора $\text{Cu}(\text{II})$.

б) Т и т р о в а н и е. Для определения взять два мерных цилиндра объемом 100 см^3 , из которых в одном содержится исследуемое вещество или его раствор, а другой - пустой. В оба цилиндра ввести 1 см^3 10% -ного раствора NH_4SCN и объем довести дистиллированной водой до 80 см^3 . Раствор контрольной работы окрасится в красный цвет определенной интенсивности. Приступить к титрованию стандартным раствором $\text{Fe}(\text{III})$, находящимся в биретке, раствора реактива во втором мерном цилиндре. Приравнять интенсивности обоих растворов. Окончательные объемы растворов при этом попытаться приравнять, добавляя дистиллированную воду. Для сравнения малых интенсивностей использовать всю толщину раствора. При интенсивной окраске сравнивать интенсивность, рассматривая цилиндр сбоку. По объему и концентрации израсходованного на титрование стандартного раствора железа (III) вычислить содержание $\text{Fe}(\text{III})$ в контрольной работе.

8.2. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Сущность методов окисления-восстановления.
2. Окислитель, восстановитель, окисление и восстановление.
3. Сущность перманганатометрии.
4. $KMnO_4$ как окислитель в зависимости от кислотности среды.
5. Исходные вещества перманганатометрии.
6. Возможности использования перманганатометрии.
7. Приготовление титрованного раствора $KMnO_4$.
8. Перманганатометрическое определение содержания перекиси водорода.
9. Перманганатометрическое определение содержания $Fe(II)$.
10. Сущность йодометрии.
11. Йодометрическое определение окислителей.
12. Йодометрическое определение восстановителей.
13. Йодометрическое определение кислот.
14. Исходные вещества йодометрии.
15. Приготовление титрованного раствора $Na_2S_2O_3$.
16. Индикатор йодометрии.
17. Условия проведения йодометрических реакций.
18. Хлорная известь, ее получение и химические свойства.
19. Определение содержания активного хлора.
20. Сущность метода осаждения.
21. Требования, предъявляемые к реакциям, применяемым при методе осаждения.
22. Сущность меркурометрии.
23. Принцип использования индикаторов в меркурометрии.
24. Исходные вещества меркурометрии.
25. Приготовление титрованного раствора $Hg_2(NO_3)_2$.
26. Недостатки метода осаждения.
27. Сущность колориметрии.
28. Определение содержания $Ca(II)$ методом стандартной серии.
29. Определение содержания $Fe(III)$ колориметрическим титрованием.

9. ВЗВЕШИВАНИЕ НА АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЕСАХ

9.1. УСТРОЙСТВО АНАЛИТИЧЕСКИХ ВЕСОВ

Аналитические весы являются очень важным прибором, применяемым в количественном анализе. Титриметрические определения также нельзя проводить без использования аналитических весов (приготовление раствора исходного вещества, определение содержания искомого элемента в исследуемом объекте).

Используемые в лаборатории аналитические весы позволяют взвесить вещество с точностью до 0,0002 г. В настоящее время в основном пользуются электрическими весами, которые снабжены воздушным демпфером. Это обстоятельство позволяет проводить взвешивания очень быстро.

Важнейшей частью аналитических весов является **к о р о м ы с л о**. К центру коромысла прикреплена длинная стрелка. Нижний заостренный конец ее при колебаниях коромысла движется вдоль шкалы с делениями. К коромыслу подвешены чашки весов.

Аналитические весы снабжены арретиром (запором). Последний представляет собой диск, прикрепленный к нижнему краю весов, поворотом которого можно поднимать коромысло весов, т.е. арретировать весы или освобождать последние с арретира. Весы должны быть арретированы все время, кроме времени взвешивания. Арретированные весы на долгое время сохраняют работоспособность, потому что в таком положении подпирающие коромысло призмы не соприкасаются с опорами и призмы не затупляются. Арретированные весы не реагируют на случайные толчки в такой степени как неарретированные. Особенно сильно весы изнашиваются от резких толчков и движений. Поэтому при применении аналитических весов нужно придерживаться следующего **п р а в и л а**: полностью избегать любого касания к неарретированным весам. В соответствии с этим взвешиваемый предмет или гири можно снимать с чашек или ставить на них только тогда, когда весы арретированы. Для арретирования весов и снятия их с арретира ручку арретира поворачивают осторожно и **п л а в н о**.

Аналитические весы помещены в стеклянный шкаф (в т.н. витрину), что защищает их от пыли, движения воздуха, дыхания работающего и т.д. Шкаф опирается посредством винтов на весовой столик. При помощи винтов весы ставят в горизонтальное положение. Чтобы весы работали правильно, они должны быть установлены строго горизонтально.

Чашки аналитических весов изготавливаются из какого-либо легкого металла и покрываются слоем золота или платины. Слой этих металлов защищает чашки весов от окисления. Взвешиваемое вещество нельзя класть непосредственно на чашки весов, так как это портит весы. Нельзя также вещество класть на лист бумаги, так как, во-первых, бумага гигроскопична, во-вторых, взвешенное вещество невозможно без потерь перенести с бумаги в сосуд для растворения. В этом случае количественный анализ теряет свой смысл. Для взвешивания на аналитических весах вещество помещается в специальный стеклянный сосуд с притертой крышкой - в бюкс, тигель, на часовое стекло или в стакан. Чтобы результат взвешивания был бы правильным, взвешивание вещества должно происходить при комнатной температуре.

При каждом аналитических весах имеется комплект г и р ь. Чтобы гири аналитических весов не окислялись и не приходили в негодность они покрываются слоем золота или платины. Самой малой гирей в комплекте к электрическим весам является однограммовая гиря. В комплекте содержатся следующие гири: 100 г, 50 г, 20 г, 20 г, 10 г, 5 г, 2 г, 2 г, 1 г. Во избежание загрязнения и вызванного им изменения веса гирь нельзя касаться руками. Для манипулирования гирями в комплекте имеются пинцеты. Во избежание царапания гирь пинцеты снабжены костяными или пластмассовыми наконечниками, каждая гиря в коробке находится в соответствующем гнезде. Категорически запрещено перемещение гирь из комплекта одних аналитических весов в комплект других или в другую коробку для гирь.

М е л к и е г и р и (вес которых меньше 1 грамма, т.е. сто- и десятимиллиграммовые гири) на электрических весах устанавливаются вокруг правого плеча коромысла. Для установки или для снятия последних у весов имеется автоматическое приспособление, которое находится в правой верхней

части весов. Для пользования приспособлением на наружной стороне шкафа весов прикреплены два диска, находящиеся друг в друге. При помощи поворота дисков кольцевые гири можно установить на плече коромысла или снять них. Диски следует поворачивать плавно и с предельной осторожностью. Поворотом наружного диска — десятимиллиграммовые гири. На обоих дисках нанесены цифры, указывающие величину нагрузки. Отсчет следует вести от места, указанного стрелкой.

Во время взвешивания следят за отклонением неарретированной стрелки на освещенном экране при помощи соответствующего приспособления. Экран освещается лампой, находящейся за задней стенкой весов. Последняя включается автоматически при снятии весов с арретира. Чувствительность электрических весов отрегулирована так, что при нагрузке 10 мг на одну чашу шкала отклоняется от нулевой метки на 10 делений. Соответствующие деления на шкале нумерованы. Таким образом каждое деление шкалы соответствует миллиграммовой нагрузке (например, в положении, где на шкале отмечено 3 — нагрузка 3 мг). Расстояние между каждым отнумерованным делением разделено на 10 равных делений, которые обозначают десятичные миллиграммы. Эти деления не отнумерованы.

9.2. ТЕХНИКА ВЗВЕШИВАНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВЕСАХ

1. Приступая к взвешиванию, включи весы в сеть.

2. Отрегулируй нулевую точку. Для этого осторожно поверни, не открывая дверей витрины, ручку арретира до предела. При этом автоматически включается лампа осветителя, и на экране оптического приспособления появляется увеличенное изображение микрошкалы. Микрошкала прикреплена к стрелке весов. Таким образом, изображение микрошкалы движется вдоль экрана вместе со стрелкой. Если весы не нагружены, нулевая стрелка шкалы должна точно совпадать с вертикальной линией на экране. Если совпадения нет, то поверни ручку регулировочного винта в одну или другую сторону, добиваясь совпадения. Ручка регулировочного винта находится

на нижнем краю витрины над диском арретира.

3. В центр левой чаши арретированных весов осторожно поставь взвешиваемый предмет и закрой левую дверцу шкафа. В центр правой чаши весов при помощи пинцетов осторожно поставь гири в таком количестве, которое было определено при взвешивании на технических весах. После этого ручку арретира осторожно поверни немного влево, удерживая ее. Если грузы на чашах весов еще не совсем уравновесились при полном освобождении весов с арретира, одна из чашек может быстро опуститься слишком низко и вызвать спадение чашек с плеч коромысла и выход весов из строя. Наблюдая за освещенным экраном, следи за движением стрелки при последовательном освобождении весов с арретира. Если видно, что отрицательная сторона выходит из поля наблюдения (вес гирь слишком велик) или положительная сторона выходит из поля наблюдения (вес гирь меньше веса взвешиваемого предмета), то необходимо арретирование весов и подбор граммовых гирь до тех пор, пока вес взвешиваемого предмета не будет определен с точностью до одного грамма. Например, оказывается, что для взвешиваемого предмета 15 г мало, а 16 г слишком много. В этом случае на правой чаше оставляют 15 г и правую дверцу закрывают. Далее нужно аналогичным способом найти вес предмета с точностью до 100 мг. Это делается при помощи наружного диска. Во время регулировки весы должны быть арретированы. Для проверки соответствия веса нагрузки весу предмета весы осторожно освобождают с арретира, чтобы можно было следить за направлением движения стрелки при постепенном освобождении с арретира. Полностью весы с арретира освобождать еще нельзя. Если, например, находят, что при нагрузке 800 мг следует добавить гири, но что 900 мг уже много, то на весах оставляют 800 мг и аналогично предыдущему приступают к подбору нагрузки с точностью до 10 мг. С этой целью внутренний диск (весы на это время арретируют) поворачивают до тех пор, пока не находят нагрузку, при которой стрелка весов останавливается на положительной части шкалы. Теперь арретир открывают полностью. Если стрелка больше не колеблется и со шкалы можно считать, что



то вес взвешиваемого предмета найден. В данном примере вес предмета составляет 15,8363 г.

4. По окончании взвешивания снять с чашек взвешиваемые предметы и гири (начиная с самых больших). Для снятия мелких гирь нулевые деления обоих дисков совместить с неподвижной стрелкой. После этого отключают весы от электрической сети.

9.3. РУКОВОДСТВО ПОЛЬЗОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИМИ ВЕСАМИ

1. Перед каждым взвешиванием проверить состояние весов, мягкой кисточкой смести пыль с чашек и определить нулевую точку ненагруженных весов.

2. При любых неполадках, отмеченных при осмотре весов или при работе с ними, ни в коем случае нельзя самостоятельно пытаться устранять их. Следует обратиться к руководителю практикумом.

3. Избегайте касания к неарретированным весам. До того, как ставить гири или предмет на чаши весов или снимать их с них, весы нужно арретировать.

4. Нельзя сдвигать весы с места.

5. Нельзя перегружать аналитические весы выше допустимого предела (обычно не более 100 г), так как это портит их.

6. На весы нельзя ставить влажные или загрязненные предметы. Ничего нельзя насыпать или наливать в шкаф весов (в витрину).

7. Взвешиваемый предмет нельзя класть непосредственно на чашу весов. Предмет нужно взвешивать не на бумаге, а в обязательном порядке в бюксе, тигеле, стакане или на часовом стекле.

8. Гигроскопические вещества, а также жидкости, особенно те, которые выделяют едкие пары, нужно взвешивать в герметически закрытой посуде.

9. Нельзя взвешивать горячие или холодные предметы. Взвешиваемые предметы должны достичь температуры весов. Для этого следует выдерживать их около 20 минут в эксикаторе рядом с весами.

10. Гири нельзя трогать руками, их нужно ставить на чаши и снимать с них только специальными пинцетами с костяными наконечниками.

11. Нельзя путать гири. Каждую гирю нужно ставить в предназначенное для нее гнездо в коробке для гирь.

12. При взвешивании пользоваться только боковыми дверцами весов. Передняя дверца, которая защищает весы и взвешиваемый предмет от тепла, излучаемого работающим, а также от выдыхаемого водяного пара и углекислого газа, должна все время быть закрытой.

13. Нельзя облакачиваться на столик, с установленными на нем аналитическими весами.

С о д е р ж а н и е

От авторов	2
Введение	3
1. Об измерении объемов	4
2. Концентрация титрованных растворов	6
3. Приготовление титрованного раствора	8
4. Метод нейтрализации	12
4.1. Общая характеристика метода	12
4.2. Индикаторы	13
4.3. Выбор индикатора	16
4.4. Практические работы	22
4.4.1. Приготовление титрованного раствора хлорис- товодородной кислоты	22
4.4.2. Приготовление титрованного раствора гидро- окиси натрия	24
4.4.3. Определение гидрокиси натрия и карбоната натрия в технической гидрокиси натрия	27
4.4.4. Определение карбонатной (устраняемой) жесткости воды	30
4.4.5. Определение гидрокиси натрия	31
✓ 5. Комплексонометрия	32
5.1. Общая характеристика метода	32
5.2. Индикаторы, используемые в комплексонометрии ..	34
5.3. Приемы титрования в комплексонометрии	36
5.4. Практические работы	37
5.4.1. Приготовление титрованного раствора комп- лексона III	37
+ 5.4.2. Определение общей жесткости водопроводной воды	39
5.5. Вопросы для повторения	40
6. Окислительно-восстановительное титрование	41
✓ 6.1. Перманганатометрия	44
6.1.1. Общая характеристика метода	44

6.1.2. Практические работы	46
6.1.2.1. Приготовление титрованного раствора перманганата калия	46
• 6.1.2.2. Определение содержания перекиси водорода ..	48
• 6.1.2.3. Определение содержания железа (II)	49
✓ 6.2. Иодометрия	51
6.2.1. Общая характеристика метода	51
6.2.2. Практические работы	55
6.2.2.1. Приготовление титрованного раствора тиосульфата натрия	55
6.2.2.2. Определение содержания активного хлора в хлорной извести	58
✓ 7. Метод осаждения	59
7.1. Общая характеристика метода	59
7.1.1. Сущность меркурометрии	60
7.1.1.1. Практические работы	61
7.1.1.1.1. Приготовление титрованного раствора нитрата ртути (II)	61
8. Визуальная колориметрия	63
8.1. Практические работы	64
+ 8.1.1. Определение содержания меди (II) методом стандартной серии	64
8.1.2. Определение содержания железа (III) колориметрическим титрованием	67
8.2. Вопросы для повторения	68
+ 9. Взвешивание на аналитических весах	69
9.1. Устройство аналитических весов	69
9.2. Техника взвешивания на электрических весах	71
9.3. Руководство пользования аналитическими весами..	73
Содержание	75