

Т. А. БЕЛЯВСКАЯ

**ПРАКТИЧЕСКОЕ
РУКОВОДСТВО
ПО ГРАВИМЕТРИИ
И ТИТРИМЕТРИИ**

Издательство Московского университета
1986

Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии: Учеб. пособие. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. - 159 с.

В книге на современном уровне кратко изложены теоретические основы гравиметрии и титриметрии - образование и свойства осадков, типы химических равновесий в гомогенных и гетерогенных растворах; описаны кривые титрования; проанализированы ошибки в кислотно-основном, осадительном, комплексиметрическом и окислительно-восстановительном титровании. Подробно рассмотрены аппаратура и техника проведения всех операций в количественном химическом анализе. Все расчеты проведены с учетом новых данных о величинах констант, стандартных потенциалов и т.п.

Для студентов химических и химико-технологических вузов.

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

538 781

Рецензенты:

кандидат химических наук И.Ф. Колосова,
кандидат химических наук В.М. Иванов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Программа по аналитической химии для университетов включает теорию и практику химических, физико-химических и физических методов. Последние, т.е. физические и физико-химические, значительно потеснили химические – классические (гравиметрия, титриметрия) методы. Но это не значит, что классические методы утратили свое значение. Они широко применяются в научных и заводских лабораториях, так как отличаются простотой, точностью, их использование не требует ни предварительной калибровки, ни дорогого оборудования, кроме того, что особенно важно, они являются основой получения стандартов для многих физико-химических и физических методов.

В учебной литературе, появившейся в последние годы, химическим методам отводится достаточно места, но описание практических работ и техники эксперимента сведено до минимума. Это побудило автора написать настоящее руководство, предназначенное для студентов химических факультетов университетов, изучающих аналитическую химию. Книга дает возможность студентам овладеть техникой эксперимента и основными операциями гравиметрического и титриметрического анализа. Описанию техники эксперимента и практических работ предшествуют краткие сведения по теории соответствующих разделов, что должно способствовать пониманию учащимся сути выполняемых им операций.

Круг практических работ ограничен рамками программы, но число их достаточно велико и позволяет делать выбор.

При написании руководства автор пользовался советами академика И.П. Алимарина и считает своим долгом выразить ему свою искреннюю благодарность. Глубокую благодарность автор выражает доктору химических наук, доценту кафедры аналитической химии В.М. Иванову за прочтение рукописи и ценные замечания. Автор выражает также признательность рецензенту книги кандидату химических наук И.Ф. Колосовой и благодарит сотрудников Издательства Московского университета Н.М. Глазкову и О.В. Апеняеву за труд по редактированию и оформлению книги.

Все замечания и пожелания будут приняты автором с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия, одной из задач которой является идентификация и определение веществ, включает два раздела – качественный и количественный анализ. Цель качественного анализа – обнаружение компонентов анализируемого объекта, а также идентификация тех или иных соединений. Цель количественного анализа – определение количеств компонентов и их соотношений в объекте. Количественный анализ является важным методом исследования в естествознании – химии, биологии, медицине, геологии и др.; его широко применяют в самых различных областях практической деятельности человека. Количественному анализу подлежат самые разнообразные объекты: руды, минералы, металлы, сплавы, удобрения, фармацевтические препараты, пищевые продукты; исключительную роль он играет в охране окружающей среды – существует настоятельная необходимость определения количества веществ, загрязняющих воду, почву, атмосферу; важная роль сводится количественному анализу в изучении космических объектов. Из этого следует, что перед количественным анализом стоят многочисленные, разнообразные и достаточно трудные задачи. Это способствует развитию многих методов анализа, в которых используют достижения как химии, так и других научных дисциплин. Химики-аналитики располагают большим числом разнообразных методов количественного анализа.

Определение количества вещества основано на измерении какого-либо физического или химического свойства этого вещества, являющегося функцией его массы. Все методы количественного анализа можно подразделить на две категории: 1) методы, основанные на непосредственном измерении массы определяемого компонента, т.е. на непосредственном взвешивании на весах; 2) косвенные методы определения массы, основанные на измерении свойств, связанных с массой определяемого компонента. Например, можно измерять электропроводность растворов, которая является функцией концентрации растворенного электролита.

В зависимости от измеряемых свойств методы количественного анализа подразделяют на три большие группы: химические, физико-химические, физические методы.

К химическим методам относят гравиметрию, титриметрию и газометрические методы. Химические методы часто называют классическими, это наиболее старые, но продолжающие развиваться методы. Они точны, просты по выполнению, не требуют специальной аппаратуры. Кроме достаточно широкого применения в практике анализа, они находят применение для стандартизации веществ, используемых в качестве эталонов в различных физико-химических и физических методах.

В настоящем руководстве рассматриваются основные положения теории и практики гравиметрии и титриметрии.

Глава I

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГРАВИМЕТРИИ

§ 1. Сущность гравиметрии

Сущность гравиметрии заключается в том, что взвешиванием на аналитических весах измеряют массу определяемого компонента; для этого его выделяют либо в элементарном виде, либо в виде соединения определенного состава.

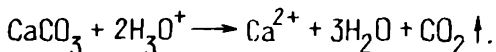
Гравиметрия является наиболее простым, точным, хотя и продолжительным методом анализа. Она широко применяется для количественного определения неорганических и органических веществ.

Гравиметрические методы подразделяют на методы отгонки и методы осаждения.

Методы отгонки

В этих методах определяемая часть анализируемого объекта должна быть летучей или должна превращаться в летучее соединение по той или иной химической реакции. Методы отгонки в свою очередь подразделяются на прямые и косвенные.

Примером прямых методов может служить определение CO_2 в карбонатных породах. В этом случае навеску образца обрабатывают кислотой:



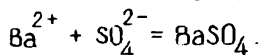
CO_2 отгоняют в предварительно взвешенный сосуд, содержащий поглонитель (натронную известь – смесь NaOH , CaO , или аскарит – асбест, пропитанный NaOH). По увеличению массы сосуда судят о содержании CO_2 в анализируемом образце.

В косвенных методах о количестве летучего компонента судят по убыли в массе взятой навески анализируемого вещества. Этим методом часто определяют содержание воды. Для этого навеску анализируемого образца высушивают при определенной температуре и по убыли в массе судят о количестве воды. Естественно, что в анализируемом веществе должны отсутствовать другие, летучие при данной температуре, компоненты.

Поскольку методы отгонки базируются на летучести определяемых компонентов, они не универсальны и малочисленны.

Методы осаждения

Наибольшее значение в гравиметрии имеют методы осаждения. В этих методах определяемый компонент выделяют из раствора в виде малорастворимого соединения (или в виде элемента), которое после соответствующей обработки взвешивают. Например, для определения содержания бария в растворе его осаждают серной кислотой в виде сульфата:



Осадок сульфата бария отделяют от раствора, промывают, прокалывают и взвешивают. По массе осадка рассчитывают содержание бария в растворе. Часто взвешивают не то соединение, которое осаждают, поэтому в гравиметрии различают "осаждаемую" и "весовую" формы, например:

определяемый элемент	осаждаемая форма	весовая форма
Cu	Cu	Cu
Ba	BaSO ₄	BaSO ₄
Al	Al ₂ O ₃ · nH ₂ O	Al ₂ O ₃
Ca	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	CaC ₂ O ₄ , CaCO ₃ , CaO, CaSO ₄ .

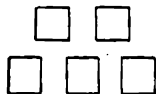
Если химический состав осаждаемой формы может быть неопределенным, то основное требование к весовой форме заключается в том, что она должна иметь постоянный состав, отвечающий определенной химической формуле. Таким образом, в гравиметрии имеют дело с малорастворимыми осадками. Не всякие осадки могут быть использованы в гравиметрии, к ним предъявляется ряд требований.

Требования к осадкам в гравиметрии

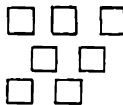
1. Осадок должен быть практически нерастворимым, т.е. определяемый элемент (ион) должен выделяться в осадок количественно (осаждение считается количественным, когда остаточное количество осаждаемого вещества остается за пределами точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г.)).

2. Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания, он должен быть по возможности крупнокристаллическим или хорошо скоагулированным, если он аморфен. Важно, чтобы он был однородным по дисперсности (размерам частиц). Схематически можно предста-

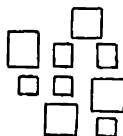
вить три типа осадков различной дисперсности:



I



II



III

- I – осадок крупнокристаллический, однородный по дисперсности;
 II – осадок мелкокристаллический, однородный по дисперсности;
 III – осадок состоит из кристаллов различных размеров.

Фильтрование и промывание осадков типа I и II проходит с удовлетворительной скоростью, но осадок типа III отфильтровывается крайне медленно из-за плотной упаковки частиц на фильтре.

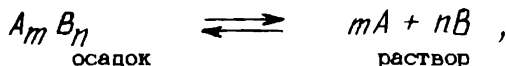
3. Осадок должен быть чистым, по возможности не содержать посторонних примесей (аналитик должен иметь возможность оценивать его чистоту).

Осадки, удовлетворяющие этим требованиям, можно получать, опираясь на общую теорию гетерогенного равновесия, теорию образования осадков и теорию соосаждения.

§ 2. Растворимость осадков

Полнота (количественность) осаждения определяется растворимостью осаждаемого вещества во время образования, фильтрования и промывания осадка. Растворимость малорастворимого соединения зависит от многих факторов. Основные из них: присутствие в осаждаемом растворе электролитов, кислотность раствора, присутствие комплексообразующих веществ, температура, природа растворителя.

Влияние электролитов, присутствующих в растворе, на растворимость малорастворимого соединения. Если в насыщенном водном растворе имеется малорастворимое неорганическое соединение $A_m B_n$, то имеет место следующее равновесие:

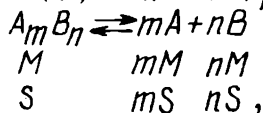


так как растворенная часть большинства малорастворимых неорганических соединений в водных растворах практически полностью диссоциирована. Это равновесие в идеальных условиях ($\mu = 0$) описывается константой K_S :

$$K_{S, A_m B_n}^T = a_A^m a_B^n,$$

где K_S^T – произведение растворимости, является термодинамической константой; a_A и a_B – активности ионов A и B соот-

ветственно; K_S^T является функцией температуры, давления и природы растворителя. Используя эту константу, легко рассчитать растворимость (S) соединения $A_m B_n$ в идеальных условиях:



где M – молярная концентрация.

$$K_S^T = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n},$$

отсюда
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{S, A_m B_n}^T}{m^m n^n}}.$$

В реальных условиях в растворе всегда присутствуют электролиты ($\mu \neq 0$), а следовательно, коэффициенты активности ионов не равны единице. В этом случае для описания гетерогенного равновесия пользуются константой K^C (концентрационное произведение растворимости):

$$K_{S, A_m B_n}^C = [A]^m [B]^n,$$

где $[A]$ и $[B]$ равновесные концентрации ионов A и B .

$$K_{S, A_m B_n}^T = [A]^m [B]^n f_A^m f_B^n = K_{S, A_m B_n}^C f_A^m f_B^n,$$

где f_A и f_B – коэффициенты активности ионов A и B .

$$K_{S, A_m B_n}^C = \frac{K_{S, A_m B_n}^T}{f_A^m f_B^n} = [A]^m [B]^n.$$

K_S^C является функцией температуры, давления, ионной силы и природы растворителя.

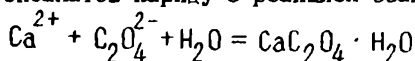
Как следует из этого уравнения, растворимость осадка в присутствии электролитов повышается ("солевой эффект"), поскольку величина K_S^T постоянна, f_A и f_B уменьшаются, а следовательно, произведение величин $[A]^m [B]^n$ (растворимость) увеличивается. Легко показать, что при увеличении ионной силы растворимость соединения может быть увеличена не более чем на один порядок.

В практике гравиметрии большое значение имеет изменение концентрации одного из ионов, составляющих осадок. Если увеличивать концентрацию одного из ионов (реагента-осадителя), например B , то концентрация другого, осаждаемого иона (A) уменьшается, т.е. дополнительные количества этого иона будут выделяться в осадок, и растворимость соединения $A_m B_n$ будет уменьшаться:

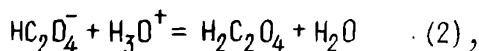
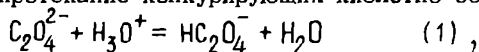
$$[A]^m = \frac{K_S^T}{[B]^n f_A^m f_B^n}.$$

Это положение широко используется в гравиметрии. Для более полного осаждения определяемого иона берут избыток иона-осадителя. Итак, в гравиметрии в качестве осаждаемой формы следует выбирать достаточно малорастворимое соединение (с соответствующим значением K_s^T), при осаждении необходимо добавлять избыток осадителя. Однако, надо иметь в виду, что слишком большой избыток вреден, так как возникает "солевой эффект", и растворимость осадка будет повышаться.

Влияние на растворимость малорастворимого соединения кислотности раствора и присутствия комплексообразующих веществ. Часто наряду с реакцией осаждения в растворе могут протекать различные кислотно-основные реакции, реакции комплексообразования, которые приводят к резкому изменению растворимости (растворимость может не только увеличиваться на несколько порядков, но может произойти и полное растворение осадка). Изменение растворимости при изменении кислотности раствора может быть связано либо с кислотными свойствами катиона, образующего осадок, либо с основными свойствами его аниона. Последний случай наиболее важен в гравиметрии. Например, при осаждении оксалатов наряду с реакцией осаждения



возможно протекание конкурирующих кислотно-основных реакций:



которые приводят к связыванию оксалат-иона, а следовательно, к частичному или полному растворению осадка оксалата. Если общую (аналитическую) концентрацию оксалат-иона обозначить через $C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$, а равновесную — через $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, то в отсутствие реакций 1 и 2: $C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, но при их протекании

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \alpha,$$

где α — коэффициент конкурирующей реакции, показывающий, на сколько отличается равновесная концентрация оксалат-иона от аналитической

$$\alpha = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}$$

Очевидно, что общая концентрация оксалата будет складываться из концентрации всех ионных форм, содержащих оксалат:

$$C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4].$$

Константы кислотности $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и HC_2O_4^- равны соответственно:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}.$$

Из этих уравнений

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2},$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_1 K_2}.$$

Следовательно,

$$C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_2 K_1} \right)$$

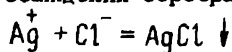
и

$$\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_2 K_1} \right) = \frac{1}{\alpha}.$$

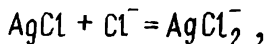
Для n - кислотного основания

$$\frac{1}{\alpha} = \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_n} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_n K_{n-1}} + \dots + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^n}{K_n \dots K_1} \right).$$

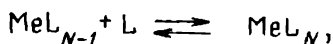
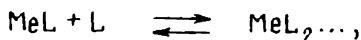
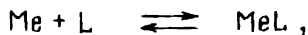
С реакцией осаждения могут конкурировать реакции комплексообразования, в которые вступают катионы, образующие осадок. Например, при осаждении серебра хлорид-ионом



может протекать реакция



при которой повышается растворимость хлорида серебра. Комплексообразование происходит в растворе ступенчато и в общем виде может быть описано уравнениями:



где Me - металл-комплексообразователь, а L - лиганд. Для каждого из приведенных уравнений может быть написана последовательная или ступенчатая константа устойчивости:

$$K_1 = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]}, K_2 = \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{MeL}][\text{L}]}, \dots, K_n = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{MeL}_{n-1}][\text{L}]}.$$

Часто устойчивость комплексных соединений характеризуется общей константой устойчивости β , которая является произведением ступенчатых констант устойчивости.

$$\text{Например, } \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}][\text{L}]^n}.$$

Общая, аналитическая, концентрация металла-комплексообразо-

ветеля C_{Me} будет складываться из всех ионных форм, содержащих Me:

$$C_{Me} = [Me] + [MeL] + [MeL_2] + \dots + [MeL_N] = \\ = [Me] (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N).$$

Коэффициент конкурирующей реакции комплексобразования

$$\alpha = \frac{[Me]}{C_{Me}}, \text{ следовательно,}$$

$$\frac{1}{\alpha} = (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N).$$

Когда в растворе протекают конкурирующие с реакцией осаждения реакции, гетерогенное равновесие характеризуется константой $K_S^{C'}$ (условное произведение растворимости):

$$K_S^{C'} = C_A^m C_B^n = \frac{K_S^C \alpha_A^m \alpha_B^n}{\alpha_A^m \alpha_B^n f_A^m f_B^n} = \frac{K_S^T \alpha_A^m \alpha_B^n}{\alpha_A^m \alpha_B^n f_A^m f_B^n}.$$

$K_S^{C'}$ является функцией температуры, давления, ионной силы раствора, α и природы растворителя.

Располагая табличными значениями K_S^T , рассчитав соответствующие коэффициенты активности и коэффициенты конкурирующих реакций, можно найти растворимость осадка в конкретных условиях:

$$S_{AmBn} = \sqrt[m+n]{\frac{K_S^T \alpha_A^m \alpha_B^n}{m^m n^n f_A^m f_B^n \alpha_A^m \alpha_B^n}}.$$

Это дает возможность не только оценивать растворимость соединения, но и создавать нужные условия для его количественного осаждения (создание нужного значения pH, нужной концентрации осадителя и т.п.).

Влияние на растворимость малорастворимого соединения температуры и природы растворителя. В большинстве случаев повышение температуры приводит к увеличению растворимости. Добавление органических растворителей в водные растворы, как правило, уменьшает растворимость.

Все перечисленные выше факторы необходимо учитывать при осаждении осадков в гравиметрическом анализе.

§ 3. Образование и свойства осадков

Все осадки условно можно подразделить на аморфные (коллоидный тип осадков) и кристаллические (кристаллический тип осадков). Между ними нет принципиальной разницы. Дисперс-

ность (величина частиц осадка) зависит от природы осаждаемого вещества и условий его осаждения.

Образование осадка происходит в несколько стадий и является сложным, до конца не изученным процессом. При прибавлении осадителя в раствор должны сформироваться центры кристаллизации, т.е. должно произойти объединение некоторого небольшого числа ионов (молекул) – формирование так называемых зародышей. При дальнейшем прибавлении в раствор осадителя могут наблюдаться два явления: 1) образование новых зародышей или 2) увеличение в размерах первоначально сформированных за счет присоединения к ним новых ионов (молекул). В первом случае осадок будет состоять из большого числа мелких частиц, во втором – сформируется осадок, состоящий из крупных частиц. Большую роль при формировании осадка играет относительное

пересыщение раствора, описываемое эмпирической формулой: $\frac{Q-S}{S}$,

где $Q = \frac{C}{2}$ (C – исходная концентрация каждого из реагентов, образующих осадок), S – молярная растворимость осаждаемого вещества после установления равновесия.

Чем выше относительное пересыщение раствора (высокие концентрации осаждаемого раствора и реагента-осадителя, низкая растворимость осаждаемого соединения), тем больше зародышей образуется в данный отрезок времени, осадок состоит из большого числа мелких частиц. Наоборот, при низком относительном пересыщении зародышей образуется мало, они при дальнейшем прибавлении осадителя в раствор увеличиваются в размерах – выпадает осадок, состоящий из крупных частиц. С величиной

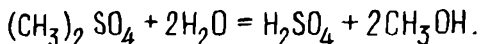
$\frac{Q-S}{S}$ связаны так же два фактора, определяющие свойства осадка: 1) скорость ориентации, с которой ионы ориентируются, располагаясь в кристаллическую решетку, и 2) скорость агрегации, с которой ионы присоединяются к поверхности уже образовавшихся зародышей осадка. Если пересыщение невелико, то скорость ориентации превышает скорость агрегации и образуется кристаллический осадок (это характерно для таких полярных, сравнительно хорошо растворимых соединений, как сульфат бария). При высоком относительном пересыщении, когда скорость агрегации выше скорости ориентации, образуется большое число неправильных по форме частиц – выделяется аморфный осадок. Многие осадки невозможно получить в кристаллической форме, например, гидроксиды железа (III), алюминия (III), титана (IV) всегда выделяются в виде аморфных осадков, так как относительное пересыщение в момент осаждения очень велико из-за их низкой растворимости.

В гравиметрии используют как кристаллические, так и аморфные осадки. Для получения крупнокристаллических осадков следует проводить осаждение при минимальном пересыщении раствора. Для этого необходимо в процессе осаждения понижать Q и повышать S .

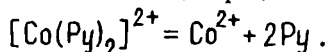
Способы понижения концентрации осаждаемого и осаждающего растворов (Q):

1. Разбавление растворов осаждаемого вещества и осадителя; медленное прибавление раствора осадителя, непрерывное перемешивание осаждаемого раствора для того, чтобы в отдельных его местах не создавалась повышенная концентрация осадителя.

2. Применение метода возникающих реагентов (гомогенное осаждение). Этот метод заключается в том, что осадитель не вводится в исследуемый раствор, а возникает в растворе в результате медленно протекающей химической реакции, вследствие чего его концентрация равномерна по всему объему раствора и очень низка. Например, для получения крупнокристаллического осадка сульфата бария в разбавленный раствор соли бария вводят диметил (диэтил) – сульфат, который медленно реагирует с водой, образуя осадитель – серную кислоту:



3. Применение реакций комплексообразования. Иногда можно связать в комплекс осаждаемый ион. Например, можно получить в легкофильтруемой форме обычно студенистый осадок сульфида кобальта, если кобальт (II) связать в комплекс с пиридином (Py). При диссоциации комплекса образуются в растворе ионы кобальта (II) в низкой концентрации:



При медленном прибавлении в раствор сульфид-ионов это равновесие постепенно смещается вправо, что способствует выделению сульфида кобальта в условиях сравнительно низкого относительного пересыщения раствора.

Способы повышения растворимости осаждаемого вещества (S):

- 1) нагревание раствора перед осаждением;
- 2) повышение кислотности раствора;
- 3) введение в осаждаемый раствор реагентов, повышающих растворимость, например комплексантов.

Все сказанное о повышении растворимости не находится в противоречии с основным требованием к растворимости осадков (см. с. 6), так как растворимость осаждаемого вещества должна быть повышена лишь в момент формирования осадка, а затем ее необходимо понизить: охладить раствор перед фильтрованием, нейтрализовать H_3O^+ , добавить избыток осадителя и т.д. Если образуется не кристаллический, а аморфный осадок, необходимо получить его в хорошо скоагулированном состоянии, для чего в горячий исследуемый раствор до прибавления осадителя вводят электролиты для коагуляции.

Таким образом, в гравиметрии осаждение проводят, как правило, из горячих разбавленных растворов медленным добавлением раствора осадителя при непрерывном перемешивании осаждаемого раствора. Перед осаждением в раствор добавляют ве-

щества, повышающие растворимость осадка. После осаждения устраняют растворяющее действие этих веществ.

В условиях аналитического осаждения формирование осадка происходит быстро и поэтому кристаллы образуются разных размеров и несовершенные по форме. Немалый вклад в улучшение структуры кристаллических осадков вносит старение. Под старением понимают все необратимые структурные изменения, которые происходят в осадке при настаивании его под маточным раствором. При этом уменьшается общая поверхность осадка за счет укрупнения кристаллов и совершенствуется форма кристаллов. Первое связано с тем, что растворимость кристаллов зависит от их размера. Мелкие кристаллы, обладая большей поверхностной активностью, имеют большую, чем крупные кристаллы, растворимость. При настаивании осадка мелкие кристаллы постепенно растворяются, раствор становится пересыщенным по отношению к крупным кристаллам и растворенное вещество осаждается на них, увеличивая их размер. Совершенствование формы кристаллов связано с непрерывным процессом обмена ионов поверхности кристалла с ионами раствора. Покинув "несовершенное" (с большой поверхностной энергией) место кристалла, ион переходит в раствор, а затем переходит в твердую фазу и занимает на поверхности кристалла место с меньшей энергией. Поэтому настаивание кристаллических осадков под маточным раствором широко используется в гравиметрии для получения однородных по дисперсности крупнокристаллических осадков.

При выдерживании под маточным раствором аморфных осадков типа гидроксида железа у них, вначале рентгеноаморфных, обнаруживают через несколько недель четкие линии на рентгенограммах, т.е. наблюдается переход их в скрытокристаллическое состояние. Однако в аналитических условиях при настаивании под маточным раствором общая большая поверхность таких осадков не уменьшается. Эти осадки очень склонны к загрязнению, поэтому их перед фильтрованием не оставляют для настаивания под маточным раствором, а отфильтровывают сейчас же после осаждения.

§ 4. Чистота осадков

Все осадки, выделяющиеся из растворов, содержат примеси посторонних веществ, что может приводить к серьезным ошибкам в гравиметрии. Осадки могут загрязняться за счет: 1) осаждения с осадком другого малорастворимого соединения, K_S^C которого превышает в условиях осаждения; 2) последующего осаждения (послеосаждения), типичным примером этого является осаждение кальция в виде оксалата $CaC_2O_4 \cdot nH_2O$ в присутствии солей магния – осадок кальция выделяется, а окса-

лат магния, образующий пересыщенный раствор, не выделяется, однако через некоторое время начинает выделяться и осадок оксалата магния MgC_2O_4 , в результате чего оксалат кальция будет загрязнен другим малорастворимым соединением; 3) соосаждения, в этом случае осадок загрязняется веществами, которые в условиях его осаждения должны были бы полностью оставаться в растворе, т.е. растворимыми веществами, например, осадок $BaSO_4$, выделенный из раствора сульфата натрия прибавлением раствора хлорида бария, будет содержать в себе примеси хорошо растворимых солей Na_2SO_4 и $BaCl_2$.

В гравиметрии первые две причины загрязнения заведомо устраняются предварительным разделением элементов, выбором условий осаждения. Поэтому осадки бывают загрязнены только за счет соосаждения. Явление соосаждения сложно и его можно подразделить на несколько видов.

Виды соосаждения

I. Адсорбция – это захват ионов, молекул поверхностью осадка, в этом случае загрязняющие осадок вещества находятся на его поверхности. Этот вид соосаждения может привести к серьезным ошибкам, если осадки обладают большой поверхностью (аморфные, мелкокристаллические).

Причиной адсорбции являются остаточные электрические заряды на поверхности осадка. На рис. 1 приведен разрез куби-

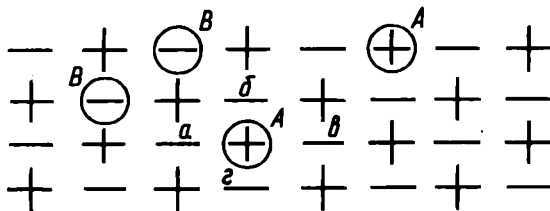


Рис. 1. Разрез кубического кристалла

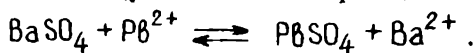
ческого кристалла. Положительный ион А, находящийся внутри кристалла, испытывает притяжение со стороны шести отрицательных ионов (а, б, в, г и двух в ближайших плоскостях над ним и под ним). Положительный ион А, находящийся на поверхности кристалла, испытывает притяжение только пяти отрицательных ионов и имеет остаточный положительный заряд. То же самое можно сказать об отрицательном ионе В. В результате этого ион А будет притягивать из раствора отрицательные, а ион В положительные ионы, и поверхность кристалла будет притягивать (адсорбировать) из раствора как катионы, так и анионы,

причем в эквивалентных количествах (иначе раствор и поверхность осадка были бы заряжены, что невозможно).

Существует определенный порядок в адсорбции осадком ионов из раствора, поэтому можно сформулировать ряд правил адсорбции.

1. Правило Панета - Фаянса - Хана. При прочих равных условиях осадок в первую очередь будет адсорбировать тот ион, который образует с одним из ионов кристаллической решетки осадка наименее растворимое соединение. Как следствие из этого правила следует, что в первую очередь осадок адсорбирует одноименные с осадком ионы, например, если над осадком сульфата бария есть ионы Ba^{2+} и Mg^{2+} , то адсорбироваться будут ионы Ba^{2+} , а не Mg^{2+} , так как связь $Ba-SO_4$ в кристалле велика. Если в растворе над осадком есть несколько видов ионов, то ионная решетка осадка будет адсорбировать те посторонние ионы, которые с ионами решетки будут давать наименее растворимые (или наименее диссоциированные) соединения. Например, если в растворе над осадком йодида серебра будут находиться анионы NO_3^- и CH_3COO^- , то в первую очередь будут адсорбироваться ацетат-ионы, так как хотя $AgNO_3$ и $AgCH_3COO$ хорошо растворимы, но растворимость ацетата серебра меньше растворимости нитрата серебра.

2. Нужно иметь в виду еще одно важное обстоятельство: между ионами, находящимися в растворе, существует конкуренция в их стремлении адсорбироваться осадком. Эта конкуренция приводит к замене одних адсорбированных ионов другими, т.е. имеет место обменная адсорбция. Например, если в растворе над осадком сульфата бария находится растворимая соль свинца в таких концентрациях, что $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] < K_{sp,PbSO_4}^c$, то будет иметь место следующая обменная реакция:



поверхность осадка раствор поверх- ность осадка раствор

При соприкосновении осадка с раствором, который содержит ион, общий с осадком, и посторонние ионы, между ионами одного знака происходит конкуренция в их стремлении адсорбироваться поверхностью осадка. Чем меньше растворимость (или диссоциация) соединения, образуемого посторонними ионами и противоположными по знаку ионами кристаллической решетки, тем больше возможность обменной адсорбции.

3. На величину адсорбции сильно влияет заряд адсорбируемого иона, при прочих равных условиях многозарядные ионы сильнее адсорбируются, чем однозарядные. Большое влияние на адсорбцию оказывает концентрация адсорбируемых ионов в растворе. При прочих равных условиях тот ион будет адсорбироваться в первую очередь, концентрация которого в растворе будет

больше. С ростом концентрации иона адсорбируемость его возрастает (рис. 2).

Возможности уменьшения адсорбции и ошибок, связанных с ней, в гравиметрии:

1. Уменьшение общей поверхности осадка, т.е. получение крупнокристаллических осадков – проведение осаждения в условиях низкого относительного пересыщения раствора, настаивание кристаллических осадков под маточным раствором.

2. Проведение осаждения в присутствии подходящих электролитов. Например, осаждение гидроксидов железа (III), алюминия и др. в присутствии

ионов металлов Me^{2+} приводит к большим ошибкам за счет адсорбции последних. Если же гидроксиды осаждают аммиаком в присутствии избытка солей аммония, то ионы NH_4^+ будут адсорбироваться предпочтительнее ионов Me^{2+} и осадок гидроксидов будет сильно загрязнен солями аммония, но последние при прокаливании осадка улетучиваются, в результате чего осадки оксидов металлов (III) получатся в сравнительно чистом виде.

3. Переосаждение осадка. Прием переосаждения заключается в том, что осадок после отфильтрования и промывания растворяют, а затем вновь проводят его осаждение (иногда эту операцию повторяют 2–3 раза). Если в первоначальном растворе концентрация адсорбируемого иона была x_1 (см. рис. 2), а его концентрация в осадке \bar{x}_2 , то в условиях второго осаждения его концентрация в растворе будет резко понижена (x_2), а следовательно, понизится его концентрация и в осадке.

4. Промывание осадка. При промывании осадка растворами подходящих электролитов иногда удается заменить адсорбированные ионы на другие, дающие летучие при прокаливании соединения, и тем самым получить более чистый осадок.

II. Окклюзия – это захват посторонних веществ внутрь частиц осадка в процессе его образования, причем посторонние ионы не участвуют в построении кристаллической решетки осадка и распределяются по всему объему осадка неравномерно. Причины окклюзии следующие. 1. Механический захват посторонних веществ вместе с маточным раствором. В аналитических условиях осадки образуются быстро, образующиеся кристаллы несовершенны, в них

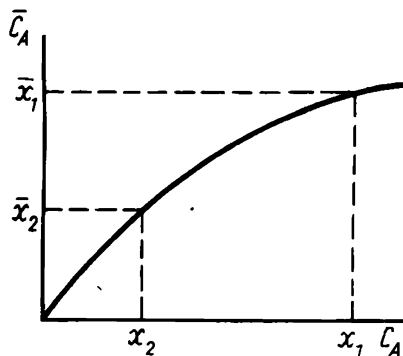


Рис. 2. Кривая абсорбции C_A – концентрация ионов А в растворе, \bar{C}_A – концентрация ионов А в осадке

могут быть пустоты, трещины, которые заполняются маточным раствором, а затем зарастают осаждающимся веществом. 2. Адсорбция в процессе формирования осадка. На поверхности растущего кристалла (аморфной частицы) в каждый момент адсорбируются ионы, которые затем оказываются внутри частицы осадка, так как вокруг них нарастает вещество, образующее осадок. Этот вид соосаждения имеет большое значение в гравиметрии, так как встречается во всех случаях осаждения осадков. Порядок окклюзии различных ионов определяется уже сформулированными правилами адсорбции, а количество окклюдированных веществ зависит от скорости формирования осадка. Большое значение имеет способ сливания реагирующих растворов. Например, сульфат бария можно получить, прибавляя серную кислоту к раствору соли бария, и наоборот (рис. 3). В первом случае образующиеся кри-

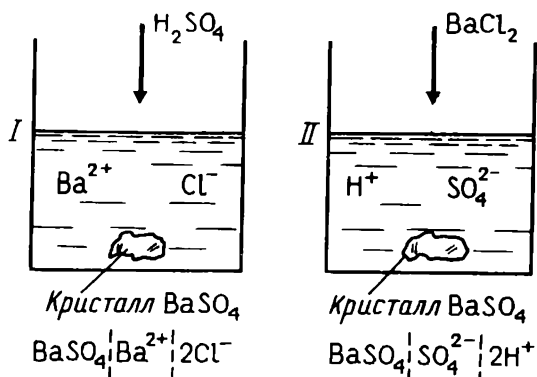


Рис. 3. Влияние порядка сливания растворов на окклюзию осадком BaSO_4 посторонних веществ

таллы сульфата бария будут адсорбировать в процессе роста иона Ba^{2+} и в качестве противоионов ионы Cl^- , т.е. осадок будет преимущественно окклюдировать хлорид бария (возможна небольшая окклюзия и серной кислоты). Во втором случае кристаллы сульфата бария будут преимущественно адсорбировать ионы SO_4^{2-} и в качестве противоионов ионы H^+ . В этом случае осадок окклюдирует преимущественно серную кислоту (хотя возможна небольшая окклюзия и хлорида бария). Отсюда общее правило окклюзии: в осадке будут преобладать окклюдированные посторонние анионы (случай I), когда раствор во время осаждения содержит в избытке осаждаемый катион, и в осадке будут преобладать окклюдированные посторонние катионы (случай II), когда в растворе при осаждении находится в избытке осаждаемый анион. Меняя порядок сливания растворов, можно уменьшить окклюзию по-

сторонних веществ и тем самым уменьшить ошибку определения в гравиметрии. Если, например, определяют концентрацию бария в растворе, то предпочтительнее второй вариант смешения растворов, так как окклюдированная серная кислота удаляется из осадка при прокаливании и получается чистый сульфат бария.

Возможности уменьшения окклюдии и ошибок, связанных с ней в гравиметрии:

1) выбор порядка смешения растворов осадителя и осаждаемого вещества в соответствии с правилом Панета - Фаянса - Хана;

2) настаивание кристаллических осадков под маточным раствором приводит к значительному уменьшению окклюдированных примесей, так как мелкие кристаллы растворяются, освобождая при этом окклюдированные ионы. При медленном росте крупных кристаллов адсорбированные посторонние ионы успевают заместиться ионами кристаллической решетки за счет обменной адсорбции;

3) переосаждение осадка - приводит к уменьшению окклюдии по тем же причинам, что и уменьшение адсорбции.

III. Изоморфизм (образование твердых растворов). При этом виде соосаждения посторонние, загрязняющие осадок ионы участвуют в построении кристаллической решетки осадка. Замещение иона осадка посторонним возможно, если последний имеет одинаковый с ионом осадка заряд, если различие в радиусах этих ионов не превышает 15% и если оба вещества кристаллизуются в одинаковой системе. Например, $SrSO_4 - PbSO_4, SrCO_3 - PbCO_3$ и т.п. В этом случае, если осадить $PbSO_4$ в присутствии следов $Sr^{2-} ([Sr^{2+}][SO_4^{2-}] < K_{S_2SO_4}^C)$, то осадок $PbSO_4$ будет изоморфно соосаждать Sr^{2+} . В гравиметрии этот вид соосаждения не имеет практического значения, так как всегда подбором осадителя и условий осаждения исключают загрязнение осадков за счет изоморфизма.

Глава II

ТЕХНИКА РАБОТЫ В ГРАВИМЕТРИИ

Гравиметрическое определение методом осаждения включает ряд последовательно выполняемых операций: 1) отбор средней пробы и подготовка образца для анализа; 2) взятие точной навески анализируемого образца; 3) переводение навески в раствор; 4) осаждение; 5) отфильтровывание и промывание осадка; 6) высушивание или прокаливание осадка; 7) взвешивание осадка; 8) вычисление результатов анализа.

Каждая операция должна быть выполнена правильно и тщательно, так как только в этом случае можно получить надежные результаты определения веществ. При проведении анализа нужно внимательно следить за тем, чтобы ни одна крупинка анализируемого вещества, ни одна капля исследуемого раствора, ни одна частица осадка не были потеряны. Следует так же обращать большое внимание на подготовку применяемой в анализе посуды: она должна быть абсолютно чистой. Обычно посуду тщательно с помощью ершей моют специальными растворами (раствор соды, раствор бихромата калия в серной кислоте¹ и т.п.), затем промывают водопроводной водой и, наконец, ополаскивают ее 2-3 раза небольшими порциями дистиллированной воды. Сушат посуду редко, например, высушивают гигли для отфильтровывания осадков, тару для взятия навесок. Чаше вымытую посуду протирают досуха с внешней стороны чистым полотенцем, внутренняя поверхность должна оставаться влажной. Признаком чистоты сосуда является равномерное смачивание его внутренней поверхности жидкостью (на поверхности должны отсутствовать капли и места, не смачиваемые жидкостью). Ниже приведено описание общих операций в гравиметрии.

§ 5. Отбор средней пробы и подготовка веществ к анализу

Анализу подлежат многочисленные объекты, которые могут представлять собой газы, жидкости, твердые вещества. Эти материалы могут быть неоднородными по составу, количества их тоже могут быть различны. Например, часто приходится анализировать воды естественных водоемов, в которых содержание интересующих аналитика компонентов может быть различно на разной глубине; анализировать сырье, поступающее в производство, например руды, которые неоднородны и могут находиться на предприятии в количествах до сотен тонн; часто анализируют различные продукты производства: удобрения, металлы, сплавы и др. Для проведения анализа этих и других веществ нужно так отобрать пробу для анализа, чтобы данные анализа пробы отражали количественный состав всей массы материала, т.е. состав отобранной пробы (масса которой может колебаться от нескольких граммов до нескольких сотен граммов) должен соответствовать среднему составу общей массы анализируемого материала. Поэтому отбор средней пробы является очень ответственной и трудной задачей.

¹ Работа с этим раствором требует особой осторожности, капли его не должны попадать на тело и одежду.

Существуют научно обоснованные методы отбора проб газов, жидкостей, твердых тел; в любом случае можно отобрать среднюю пробу с определенной вероятностью ошибки. Подготовка пробы твердых веществ к анализу включает в себя после отбора средней пробы измельчение, перемешивание, иногда высушивание образца. Наиболее затруднено взятие средней пробы из больших количеств твердого материала, который состоит из крупных кусков, так как кроме них всегда имеются и мелкие куски, и пыль. Поэтому, чем крупнее и неоднороднее материал, тем в большем количестве его следует отобрать для получения первичной средней пробы. При этом соотношение в отбираемой пробе между количеством крупных кусков, мелочи и пыли должно быть пропорционально соотношению их во всей партии материала. Если, например, руда доставлена в железнодорожных вагонах, то пробу берут из каждого вагона не менее чем в пяти его точках (по углам и в середине). Масса первичной пробы может достигать сотен килограммов. Затем приступают к сокращению пробы: измельчают наиболее крупные куски, всю пробу хорошо перемешивают и сыпают в виде конуса. Далее конусу придают усеченную форму (вещество верхней части конуса равномерно распределяют по его поверхности) и конус разделяют по двум взаимно перпендикулярным плоскостям на четыре части. Две противоположные части убирают, а оставшиеся две вновь измельчают, тщательно перемешивают, вновь насыпают конус, придают ему усеченную форму, делят на четыре части и отбирают для дальнейшей работы половину вещества (этот распространенный способ отбора средней пробы твердых веществ называется квартованием, рис. 4). Измельчение, перемешивание и деление продолжают до тех пор, пока масса материала не уменьшится до 5–10 кг, а размер частиц до 2–3 мм. Далее продолжают измельчение материала, каждый раз просеивая его через сита (металлические, капроновые) и еще несколько раз сокращая массу методом конуса до получения средней пробы в несколько сотен граммов. Среднюю пробу помещают в банку, закрывают плотно крышкой и передают в лабораторию для анализа. Студенты в общем курсе количественного анализа не имеют дела с операцией отбора средней пробы, поэтому в настоящем пособии эта операция подробно не рассматривается, но ознакомиться с ней необходимо по учебникам.

§ 6. Взятие точной навески

Одним из основных приборов в количественном анализе являются аналитические весы – прибор для определения массы вещества. Они дают возможность определять массу с точностью до 0,0001 г. Вес и масса связаны между собой соотношением:

$$F = mg,$$

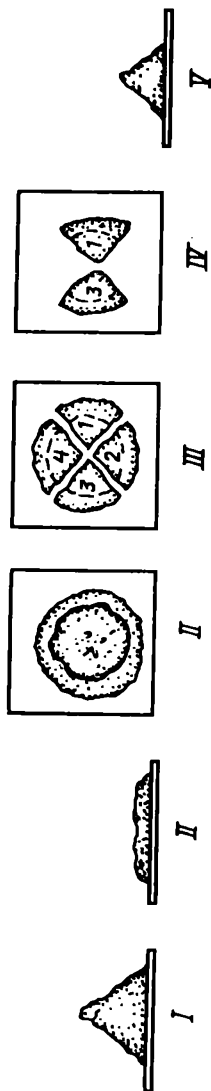


Рис. 4. Схема сокращения пробы квартованием

где F - вес - сила, с которой тело притягивается к Земле; g - ускорение силы тяжести, величина переменная, зависящая от географической широты и высоты над уровнем моря; M - масса тела, величина постоянная во всех точках земного шара. Весы служат для нахождения неизвестной массы вещества путем сравнения ее с известной массой разновесок.

Существуют различные по конструкции аналитические весы. С устройством и принципом действия наиболее распространенных одночашечных и двухчашечных весов можно познакомиться по учебникам (например, Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии, т. 2. М., 1979, с. 296).

Правила обращения с аналитическими весами.

1. Нагрузка на чашки весов не должна превышать предельной, указанной для данной системы весов.

2. Взвешиваемый предмет и разновески можно помещать на чашки весов и снимать с чашек только при закрытом арретире.

3. Температура взвешиваемого предмета и температура окружающего весы воздуха должны быть одинаковыми (нельзя взвешивать теплые предметы!).

4. Взвешиваемые вещества должны находиться в чистой, сухой таре (бюксы, тигли, часовые стекла и т.п.). Вещества нельзя непосредственно помещать на чашки весов. Летучие и гигроскопичные вещества нужно взвешивать в хорошо закрытых сосудах.

5. Дверцы весов во время взвешивания должны быть закрыты.

6. Разновески следует брать только пинцетом.

7. Все взвешивания для данного анализа должны производиться на одних и тех же весах.

Весы нужно содержать в чистоте, случайно рассыпанное вещество нужно удалить специальной кисточкой. При неисправности весов следует обращаться к преподавателю.

Анализ начинается со взятия точной навески анализируемого вещества. Перед этим необходимо выбрать ее примерную величину, которая зависит от ряда факторов, в частности величина навески определяется примерным содержанием определяемого компонента в пробе. В общем случае навеска не должна быть ни слишком большой, ни слишком малой. Величина навески зависит от характера осаждаемой формы. Осадок должен выделяться в таких количествах, чтобы его можно было легко отфильтровать и промыть. Поэтому если речь идет о кристаллических осадках (типа BaSO_4), то нужно брать такую навеску, чтобы масса весовой формы составляла $\sim 0,3-0,5$ г. Если выделяется объемистый аморфный осадок (например, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), то навеска анализируемого вещества должна быть такой, чтобы масса весовой формы составляла $\sim 0,1-0,2$ г. Навеска одного и того же анализируемого вещества может быть различной в зависимости от выбранного метода анализа. Если осаждают алюминий в виде гидроксида, навеска должна иметь одну величину, если этот элемент осаждают 8-оксихинолином – другую.

Навески твердых веществ берут обычно в бюксах (стеклянный сосуд с притертой крышкой), стеклянных стаканчиках, на часовых стеклах. Бюксами пользуются обязательно при взвешивании гигроскопичных и летучих веществ.

Существуют два основных метода взятия точной навески.

1. Взвешивают на аналитических весах (с точностью до $0,0001$ г) чистый сухой бюкс (стаканчик, часовое стекло). Затем помещают его на технические весы, насыпают в него и отвешивают (с точностью до $0,01$ г) анализируемое вещество. После чего бюкс с веществом взвешивают на аналитических весах (с точностью до $0,0001$ г). Разность двух взвешиваний на аналитических весах дает массу взятой навески. Взвешенное вещество осторожно, не распыляя, пересыпают в химический стакан (или через сухую воронку в колбу), после чего смывают в стакан водой из промывалки оставшиеся в бюксе и в воронке частицы вещества.

2. Взвешивают вначале пустой, а затем с анализируемым веществом бюкс на технических весах. Затем помещают бюкс с веществом на аналитические весы и проводят взвешивание (с точностью до $0,0001$ г). Пересыпают осторожно, не распыляя, вещество в стакан (или через сухую воронку в колбу). Бюкс с оставшимися частицами вещества вновь взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний на аналитических весах находят массу навески. Этот способ называется "взятием

навески по разности⁷, он наиболее часто применяется в гравиметрии.

Жидкости для анализа тоже берут по разности, всегда пользуясь для этого бюксами.

§ 7. Переведение навески в раствор

Важным этапом анализа является выбор растворителя для растворения анализируемого вещества. Некоторые вещества растворимы в воде, но чаще для растворения приходится использовать другие вещества, их нужно выбирать так, чтобы растворение было полным. При выборе растворителя нужно считаться и с химическим составом анализируемого материала. Например, не рекомендуется применять соляную кислоту, если анализируемый объект содержит мышьяк, ртуть(II), так как при растворении эти элементы могут быть частично потеряны из-за летучести их хлоридов. Наиболее часто для растворения используют кислоты: соляную, серную, азотную, хлорную или их смеси; реже применяют растворы гидроксидов щелочных металлов.

Растворение навески обычно проводят в химических стаканах емкостью 200–500 мл, при этом надо следить, чтобы не потерялась часть вещества при растворении за счет разбрызгивания раствора, если реакция растворения протекает бурно, или если при растворении выделяются пузырьки газов, которые могут увлечь за собой часть раствора. Поэтому стакан обязательно закрывают часовым стеклом так, чтобы его выпуклая часть была обращена внутрь стакана. Растворитель добавляют постепенно, небольшими порциями, осторожно приливая его по внутренней стенке стакана.

Иногда для ускорения растворения следует содержимое стакана нагревать. Для нагревания используют водяную или песочную баню, можно пользоваться электроплиткой с терморегулятором. Нагревание должно быть постепенным и равномерным. После окончания растворения вещества нужно ополоснуть водой из промывалки часовое стекло и стенки стакана, сливая промывные воды в тот же стакан. Иногда после растворения раствор имеет слишком большой объем, в этом случае его следует упарить. Упаривание проводят, поместив стакан на водяную или песочную баню. Нагревание должно быть равномерным и не очень сильным. Кипение раствора недопустимо, так как могут быть потери вещества за счет разбрызгивания раствора.

Ряд веществ невозможно перевести в растворимое состояние с помощью жидких реагентов. В этих случаях прибегают к сплавлению с помощью плавней. В качестве плавней применяют безводные карбонаты натрия и калия (часто их смесь для понижения температуры плавления), гидросульфат, пиросульфат калия или натрия, едкий натр, пероксид натрия и т.п., т.е. вещества

кислотного или основного характера в зависимости от со анализируемого материала.

Если анализируемое вещество предполагается сплавлять, с предварительно очень тонко измельчают в ступке; для сплавления применяют фарфоровые, кварцевые, платиновые, железные, никелевые тигли. Размер тигля выбирают так, чтобы он был заполнен массой для сплавления не более чем наполовину. Берут навеску, взвешивая на аналитических весах пустой тигель и тигель с анализируемым веществом (см. выше). Затем в тигель с навеской постепенно, небольшими порциями, вносят 5–8-кратное количество плавня, каждый раз тщательно перемешивая содержимое тигля маленьким шпателем или стеклянной палочкой; последней порцией плавня “ополаскивают” шпатель или палочку. Закрывают тигель крышкой, ставят в фарфоровый треугольник и слабо нагревают в течение нескольких минут на небольшом пламени газовой горелки, чтобы не произошло потери вещества за счет выделения воды и газов. Затем проводят сплавление при нужной температуре (300–1200°) на газовой горелке или в электрической печи. По окончании сплавления тигель медленно охлаждают (до темно-красного каления), берут его тигельными щипцами (с платиновыми наконечниками) и медленно вращают, чтобы плав распределился тонким слоем по стенкам тигля для облегчения отделения плава от тигля, после чего тигель резко охлаждают, погружая его в чашку с холодной водой (это приводит к растрескиванию плава и облегчает его отделение от стенок тигля). Охлажденный тигель помешают в фарфоровую или платиновую чашку и переводят плав в раствор, обрабатывая его водой или раствором кислоты. После полного отделения плава от тигля (или после полного растворения плава) тигель с помощью стеклянной палочки вынимают из чашки и тщательно ополаскивают водой из промывалки над чашкой или стаканом, в котором будут проводить осаждение.

К сплавлению стараются не прибегать, так как оно имеет ряд недостатков и в первую очередь тот, что исследуемый раствор, полученный в результате сплавления, значительно загрязнен посторонними веществами, так как плавни, как сказано выше, берутся в больших количествах.

§ 8. Осаждение

В гравиметрии применяют различные осадители. Это могут быть неорганические реагенты, например соляная или серная кислоты (для осаждения ионов серебра или бария), хлорид бария (для осаждения сульфат-иона), водный раствор аммиака (для осаждения гидроксидов) и т.п. Большое значение имеют органические осадители, обладающие рядом преимуществ перед неорганическими. Наиболее часто применяют 8-оксихинолин, диметил-

глиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол, тетрафенилборат натрия и др. Осаждение проводят в химических стаканах емкостью 200–400 мл, как правило, из горячих разбавленных растворов путем медленного прибавления раствора реагента-осадителя при непрерывном перемешивании осаждаемого раствора.

Прежде всего следует рассчитать нужный объем раствора-осадителя с учетом его небольшого избытка (избыток обычно составляет $\sim 10\%$). Расчет производят, исходя из взятой навески образца и примерного содержания в нем определяемого компонента. Рассчитанное количество раствора осадителя помещают в бюретку и закрепляют ее в штативе (иногда осадитель добавляют в осаждаемый раствор не из бюретки, а из пипетки, но это менее удобно и требует хороших навыков работы). Исследуемый раствор разбавляют до нужного объема, добавляют в него необходимые вспомогательные реагенты и нагревают, не доводя до кипения (чтобы не произошло потерь из-за разбрызгивания раствора), поместив стакан на асбестовую сетку над газовой горелкой или на электроплитке с терморегулятором. Помешают в стакан стеклянную палочку с резиновым наконечником так, чтобы наконечник был снаружи (стеклянные палочки являются важным инструментом в гравиметрии, служащим для перемешивания растворов, для фильтрования жидкостей, перенесения их из одного сосуда в другой; эти палочки диаметром 4–6 мм снабжены с одного конца резиновым наконечником, рис. 5). Ставят стакан под бюретку так, чтобы носик бюретки находился внутри стакана, и медленно по каплям добавляют раствор осадителя при непрерывном перемешивании осаждаемого



Рис. 5. Стеклянная палочка с резиновым наконечником

раствора палочкой (следует избегать касания палочкой стенок стакана). Раствор осадителя должен литься по внутренней стенке стакана, а не падать каплями в середину, во избежание разбрызгивания. После добавления рассчитанного количества осадителя следует убедиться в полноте осаждения. Для этого дают осадку осесть на дно стакана и к просветленному раствору добавляют несколько капель осадителя, наблюдая, не появится ли муть в местах падения капель осадителя. Если муть не появляется, то можно считать, что полнота осаждения достигнута.

§ 9. Отфильтровывание и промывание осадков

Отфильтровывание кристаллических осадков производят после их настаивания под маточным раствором в течение нес-

кольких часов. Не вынимая стеклянную палочку, закрывают стакан часовым стеклом и оставляют. Аморфные осадки отфильтровывают через 5–10 мин после осаждения, дав осадку собраться на дне стакана. Отделять осадок от раствора можно с помощью специальных фильтрующих тиглей или фильтровальной бумаги. Фильтрующие тигли бывают двух типов: фарфоровые и стеклянные. Первые имеют неглазурованное пористое дно, причем тигли различаются по номерам в зависимости от размеров пор дна и могут быть применены для отфильтровывания осадков различной дисперсности. В стеклянных тиглях дно представляет собой пористую стеклянную пластинку; они также различаются по номерам в зависимости от размеров пор фильтрующей пластинки. Фарфоровые тигли выдерживают прокалывание выше 500°C , стеклянные тигли можно лишь высушивать при температуре не выше 150°C .

Перед работой тигли тщательно промывают кислотами (соляной или азотной) для очистки пор, иногда раствором аммиака (для очистки от остатков осадка AgCl), затем их промывают водопроводной водой и, наконец, несколько раз ополаскивают дистиллированной. Промывание тиглей и отфильтровывание через них осадков проводятся с отсасыванием жидкости под вакуумом. Для этого тигель вставляют в просверленную резиновую пробку (прокладку), которой закрывают колбу для отсасывания жидкости, присоединенную через предохранительную склянку к водоструйному насосу (рис. 6). Техника фильтрования через фильтрующие тигли аналогична технике фильтрования через бумажные фильтры; поведение фильтрующих тиглей до постоянной массы аналогично поведению до постоянной массы обычных тиглей (см. ниже).

Чаще, чем фильтрующие тигли, в гравиметрии применяют специальные бумажные фильтры. Взвешивать осадок вместе с фильтрами нельзя из-за гигроскопичности бумаги, поэтому фильтр вместе с отфильтрованным через него осадком помещают в фарфоровый или платиновый тигель и сжигают. Фильтры для гравиметрии называются беззольными. После сжигания фильтра остается зола, масса которой мала (около 0,1 мг) и заведомо известна, поэтому при необходимости в результат взвешивания можно внести поправку. Беззольные фильтры выпускаются разной степени пористости, которую обозначают специальной лентой, опоясывающей пачку фильтров. Различают фильтры с синей лентой — это наиболее плотные фильтры, на них отфильтровывают мелкокристаллические осадки типа BaSO_4 . Фильтры с белой лентой служат для отфильтровывания осадков средней зернистости типа $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Фильтры с красной лентой наименее плотные, на них отфильтровывают крупнокристаллические и аморфные осадки. Таким образом, выбор фильтра определяется характером осадка. Фильтры бывают разных размеров, наиболее часто употребляемые имеют диаметр 6, 9 и 12 см. Размер фильтра выбирают не по объему жидкости, которую нужно профильтровать, а

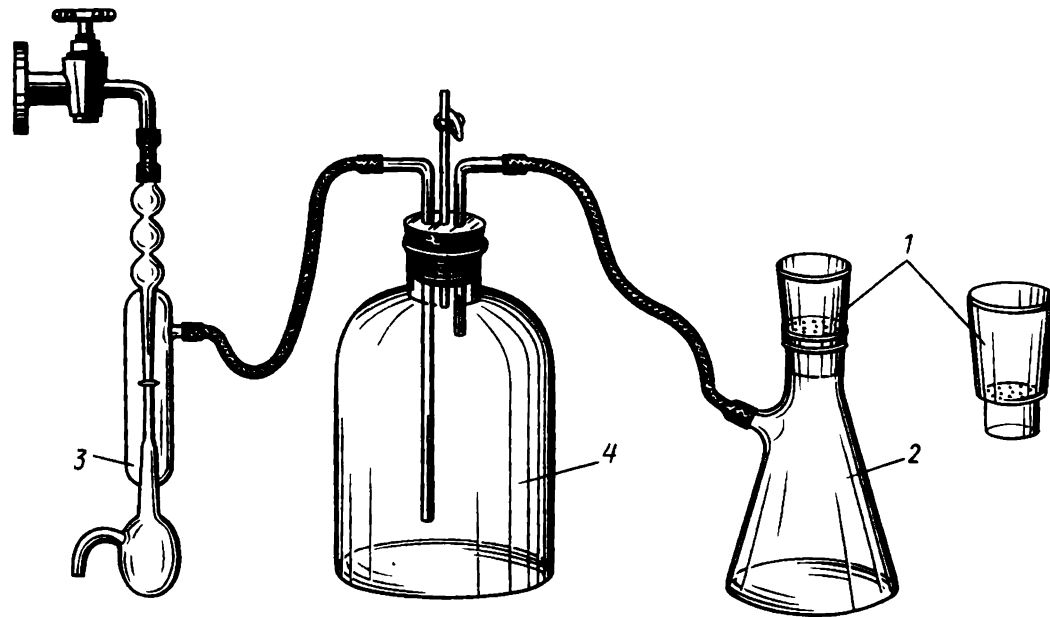


Рис. 6. Фильтрация через стеклянный фильтрующий тигель: 1 - фильтрующий тигель, 2 - колба для отсасывания, 3 - вакуум-насос, 4 - предохранительная склянка

по объему осадка — он должен занимать не более половины сложенного конусом фильтра.

Фильтрация — процесс достаточно длительный, но он может быть еще более замедлен, если не соблюдать приведенных ниже правил работы.

Для фильтрования выбирают подходящий по пористости и размерам фильтр. Осторожно, чистыми сухими руками перегибают его по диаметру пополам, затем полученный полукруг перегибают еще раз пополам, но так, чтобы боковые линии и верхние четверти круга не совпали на 3–5 мм. Отрывают уголок у прищипленного сектора (рис. 7) (такой способ подготовки фильтра

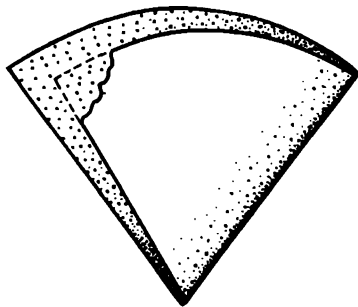


Рис. 7. Правильно сложенный бумажный фильтр

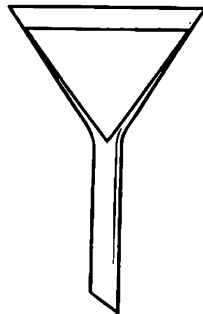


Рис. 8. Правильно вложенный в воронку фильтр

дает возможность плотно вложить его в воронку). Затем разворачивают фильтр, чтобы образовался конус (край с оторванным уголком должен находиться снаружи конуса), и вставляют его в стеклянную воронку, телесный угол которой должен составлять $\sim 60^\circ$. Слегка смачивают фильтр из промывалки дистиллированной водой и осторожно прижимают пальцами края фильтра к стенкам воронки так, чтобы фильтр плотно без зазоров прилегал к воронке одинарным слоем бумаги. Правильно вложенный в воронку фильтр показан на рис. 8. Край фильтра должен отстоять от края воронки на 5–8 мм. Воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива (воронка должна плотно и устойчиво держаться в кольце), подставляют под воронку чистый стакан для сбора фильтрата таким образом, чтобы носик воронки касался внутренней стенки стакана, и приступают к фильтрованию. Осадок должен находиться на дне стакана, его не следует взмучивать (если взмутить осадок, то после внесения на фильтр первых порций жидкости с осадком фильтрование сильно замедлится, так как частицы осадка забьют поры фильтра).

Берут стакан с осадком правой рукой, подносят к воронке, осторожно левой рукой вынимают палочку из стакана, чтобы ни

одна капля раствора не попала мимо фильтра, ставят палочку почти вертикально над воронкой, опуская ее конец на глубину воронки примерно на 2 см в той части фильтра, где он имеет три слоя (палочка не должна касаться фильтра!), подносят стакан, прижимают его носик к палочке и, наклоня стакан, сливают жидкость на фильтр. Уровень жидкости на фильтре должен быть всегда на 4–5 мм ниже его края (рис. 9). Если жидкость

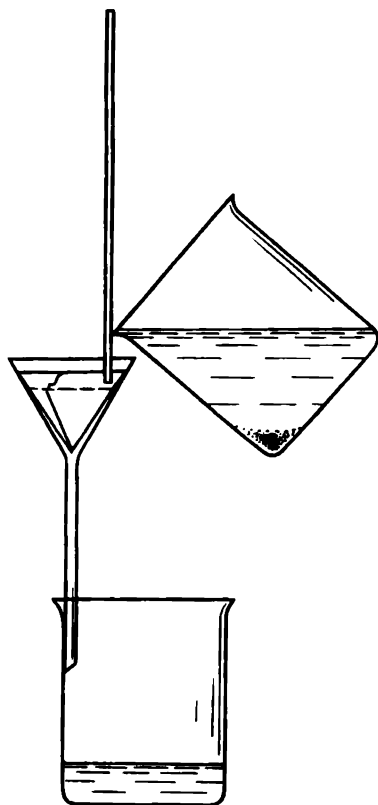


Рис. 9. Фильтрация
через бумажный фильтр

быстро проходит сквозь фильтр, то следует держать стакан в наклонном положении и непрерывно сливать по палочке жидкость. Если жидкость проходит сквозь фильтр медленно, следует прерывать ее приливание на фильтр – привести стакан в вертикальное положение, не удаляя его от воронки, опустить в него палочку, не взяв осадок (палочка должна быть или в руке, или в стакане, ни в коем случае нельзя класть ее на стол!), и поставить стакан на стол. Повторять процесс приливания жидкости на фильтр, как описано выше.

После того как вся прозрачная жидкость будет слита с осадка, следует внимательно просмотреть фильтрат не проскочили ли частицы осадка и если жидкость абсолютно прозрачна и не нужна для дальнейшей работы, ее следует вылить и поставить под воронку пустой стакан. (Иногда при перенесении на фильтр первых порций жидкости с осадком наблюдается частичное прохождение его через фильтр; в этом случае рекомендуется перефильтровать фильтрат через тот же фильтр. Естественно, что удобнее перефильтровывать меньшие объемы раствора.) После этого приступают к промыванию осадка декантацией и перенесению его на фильтр. Предварительно выбирают промывную жидкость. Ею может быть вода, но чаще это разбавленные растворы электролитов, которые при высушивании или прокаливании осадка улетучиваются. Промывной раствор должен находиться в промывалке.

Промывание декантацией заключается в том, что струей промывной жидкости, направленной из промывалки, взмучивают осадок, перемешивают его палочкой, дают ему отстояться несколько минут, и просветленную жидкость сливают по палочке на фильтр, оставляя основную часть осадка в стакане. Эту операцию повторяют 2–3 раза. После этого с помощью небольших порций промывной жидкости, взмучивая осадок и не давая ему отстаиваться, переносят его на фильтр. Однако часть осадка всегда остается на стенках стакана и палочке. Для перенесения этой части осадка на фильтр поступают следующим образом. Осторожно ополаскивают над стаканом с оставшимся осадком палочку промывной жидкостью из промывалки, берут маленький кусочек беззольного фильтра и протирают им палочку, снимая частицы осадка, этот кусочек фильтра присоединяют к осадку на фильтре. Перевертывают палочку и с помощью резинового наконечника и небольших порций промывной жидкости протирают дно и стенки стакана, освобождая приставший осадок и перенося его на фильтр. Можно закончить операцию перенесения осадка на фильтр, протерев стенки стакана кусочком беззольного фильтра с помощью палочки. Этот кусочек фильтра тоже нужно поместить в фильтр с осадком.

После перенесения осадка на фильтр следует внимательно осмотреть стенки стакана, чтобы убедиться, что в стакане не осталось частиц осадка. Осадок на фильтре несколько раз промывают, направляя струю из промывки на верхнюю часть фильтра. Вращая носик промывалки указательным пальцем, промывают фильтр круговым движением сверху вниз так, чтобы весь осадок собрался на дне конуса фильтра. Промывание на фильтре проводят 3–4 раза, давая полностью стекать жидкости. Затем с помощью подходящего реагента проверяют полноту промывания осадка. Например, если его отмывают от хлорид-ионов, то собирают несколько капель фильтрата в пробирку с раствором нитрата серебра в среде $2M HNO_3$. Когда осадок отмыт, дают полностью стечь промывной жидкости и слегка подсушивают осадок вместе с фильтром. Для этого воронку с фильтром помещают на некоторое время в сушильный шкаф с температурой $100-150^{\circ}C$ (воронку ставят вертикально либо в отверстия, имеющиеся в полочках шкафа, либо помещают в горло конической колбы, чтобы воронка не перевернулась). Фильтр после подсушивания должен оставаться слегка влажным; если он пересохнет, то станет ломким и будет невозможно без потерь перенести его вместе с осадком в тигель.

После того как фильтр с осадком подсушен, приступают к извлечению его из воронки. С помощью тоненького металлического шпателька или стеклянной лопаточки отделяют край фильтра от стенок воронки и загибают их над осадком, полностью закрывая последний. Пакетик с осадком извлекают из воронки и помещают в тигель. Так как после сжигания фильтра осадок взвешивают в тигле, масса последнего должна быть постоянной и

точно известной. Однако часто при прокаливании тигли изменяют свою массу, масса их может изменяться и за счет гигроскопичности. Поэтому важной операцией в гравиметрии является доведение тиглей до постоянной массы, эта операция длительна и потому проводится параллельно с другими операциями с самого начала проведения гравиметрического определения.

§ 10. Высушивание или прокаливание осадков.

Доведение тиглей до постоянной массы

Чисто вымытый тигель высушивают или прокаливают в течение часа в тех температурных условиях, в которых будут высушивать или прокаливать осадок. Затем тигель с помощью тигельных щипцов переносят в эксикатор – специальный сосуд, служащий для защиты предметов от поглощения влаги из воздуха. В нижней части эксикатора находится осушающее вещество. Эксикатор снабжен притертой крышкой; чтобы открыть или закрыть эксикатор, крышку, шлиф которой смазан вазелином, сдвигают в сторону. Эксикатор и способ его перенесения показаны на рис. 10. Если в эксикатор помещают сильно нагретый тигель, то не следует сразу плотно его закрывать, нужно слегка сдвинуть крышку для выхода воздуха, а затем уже плотно закрыть. Тигель охлаждают в эксикаторе до температуры весовой комнаты и взвешивают. После этого повторяют высушивание или прокалывание тигля в течение 15 мин, охлаждают в эксикаторе и вновь взвешивают. Операцию повторяют до тех пор, пока два взвешивания будут отличаться друг от друга не более чем на 0,2 мг. (Аналогично доводят до постоянной массы и фильтрующие тигли.)

В процессе работы тигель должен находиться либо в нагревательном приборе, либо в эксикаторе, либо на чашке весов. Хра-

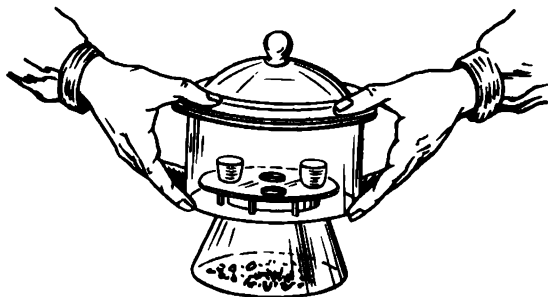


Рис. 10. Эксикатор, способ его перенесения

нить его на воздухе недопустимо!

В доведенный до постоянной массы тигель помещают фильтр с осадком, тигель ставят в фарфоровый треугольник, помещенный на кольцо штатива, прикрывают крышкой и медленно нагревают его на маленьком пламени газовой горелки (дно тигля должно отстоять от пламени горелки \sim на 10 см). Сильно и быстро нагревать не следует, так как, если осадок влажен, может произойти выбрасывание его частиц. Когда вся влага будет удалена, слегка опускают тигель и увеличивают пламя горелки, чтобы фильтр постепенно обугливался. Он не должен загораться, иначе пламя может унести частицы осадка. Если загорание произошло, нужно сейчас же удалить горелку и с помощью щипцов плотно закрыть тигель крышкой, затем вновь приоткрыть ее. Когда бумага полностью превратится в уголь, приступают к его выжиганию и прокаливанию осадка при той температуре (на горелке или в электрической печи) и в течение того времени, которое указано в методике. После прокалывания тигель охлаждают в эксикаторе до температуры весовой комнаты, взвешивают и повторяют прокалывания и взвешивания до достижения постоянной массы тигля с осадком.

§ 11. Вычисление результатов в гравиметрическом анализе. Ведение лабораторного журнала

Результаты гравиметрических определений чаще всего выражают в абсолютных величинах или в процентах к навеске вещества. Если X — определяемый компонент, то

$$X\% = \frac{\text{масса } X}{\text{масса навески}} \cdot 100.$$

Например, если в силикате определяют содержание SiO_2 , то для вычисления пользуются данной формулой, так как весовой формой является определяемое вещество:

$$\text{SiO}_2\% = \frac{\text{масса осадка } \text{SiO}_2}{\text{масса навески}} \cdot 100.$$

Однако чаще масса определяемого компонента непосредственно не взвешивается. Например, при определении сульфат-иона взвешивают осадок сульфата бария. Поэтому в вышеприведенную формулу вводят определенные величины для пересчета массы осадка в массу определяемого компонента. Эти величины табулированы и называются гравиметрическими факторами.

Например, отношение массы SO_4^{2-} к массе BaSO_4

$$\frac{\text{SO}_4(2)}{\text{BaSO}_4(2)} = \frac{\text{SO}_4 \text{ (относительная молекулярная масса)}}{\text{BaSO}_4 \text{ (относительная молекулярная масса)}}.$$

$$\text{SO}_4(2) = \text{BaSO}_4(2) \cdot \frac{\text{SO}_4 \text{ (относительная молекулярная масса)}}{\text{BaSO}_4 \text{ (относительная молекулярная массе)}},$$

искомая масса осадка

$$x \quad \frac{SO_4 \text{ (относительная молекулярная масса)}}{BaSO_4 \text{ (относительная молекулярная масса)}} = F.$$

В общем виде гравиметрический фактор

$$F = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{\text{относительная молекулярная масса определяемого вещества}}{\text{относительная молекулярная масса весовой формы}},$$

где α и β - целые числа, на которые умножают молекулярные массы, чтобы число молей в числителе и знаменателе было химически эквивалентно. Например, при определении MgO весовой формой является $Mg_2P_2O_7$ и гравиметрический фактор $F =$

$$\frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7}, \text{ при определении } Al \text{ весовой формой является } Al_2O_3 \text{ и } F = \frac{2Al}{Al_2O_3}.$$

Таким образом, для вычисления процентного содержания компонента следует массу осадка умножить на гравиметрический фактор (табличная величина), на 100 и разделить на массу навески.

Каждый студент должен иметь лабораторный журнал, в котором нужно полностью отражать все этапы работы и все фактические данные. Нужно придерживаться такой последовательности записи в журнале: 1) дата начала анализа; 2) название работы; 3) краткая сущность метода и методика (если необходимо, дать ссылку на учебник); 4) последовательное представление данных измерений. Например, при гравиметрическом определении бария осаджением его в виде сульфата бария для каждого из параллельных определений нужно записать:

Взятие навески пробы.

Масса бюкса с исследуемым веществом, г 11, 7165
 Масса бюкса без вещества, г 11, 3515

Масса пробы, г 0, 3650

Доведение тигля до постоянной массы¹, г

15,2356; 15,2352; 15,2351

Доведение тигля с осадком до постоянной массы, г

15,5385; 15,5369; 15,5367

Масса $BaSO_4$, г 15,5367

15,2351

0,3016

$$F = 0,5884.$$

$$\text{Содержание Ba, \%} = \frac{0,3016 \cdot 0,5884}{0,3650} \cdot 100$$

¹ Масса считается постоянной, если два взвешивания отличаются друг от друга не более чем $\pm 0,2$ мг.

В лабораторном журнале не следует стирать и исправлять записи, неправильное нужно перечеркивать и рядом записывать правильные цифры.

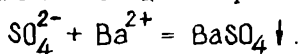
Глава III

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ГРАВИМЕТРИИ

§ 12. Определение серы и бария в смеси растворимых солей

Определение серы в растворимых сульфатах (например, в смеси NaCl , Na_2SO_4)

Определение серы в веществах, содержащих растворимые сульфаты, основано на осаждении кристаллического осадка



Осадок выделяют из нагретого слабокислого раствора. Прокаливают осадок при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$ (газовая горелка). Весовой формой служит BaSO_4 .

Реагенты

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5%-ный раствор.

HCl , 2 М раствор.

AgNO_3 , 1%-ный раствор.

HNO_3 , 2 М раствор.

Выполнение определения. Берут на аналитических весах точную навеску (0,3–0,4 г) анализируемого вещества, переносят навеску в стакан емкостью 300–400 мл, в который помещена стеклянная палочка, растворяют вещество в воде и разбавляют полученный раствор до ~ 150 –200 мл. Прибавляют к раствору 2–3 мл HCl , нагревают раствор почти до кипения и приливают к нему по каплям из бюретки раствор хлорида бария. Количество осадителя рассчитывают, принимая навеску за чистый сульфат натрия +10% избытка. Во время прибавления осадителя раствор перемешивают палочкой. Дают осадку собраться на дне стакана и проверяют полноту осаждения, прибавив несколько капель осадителя. Если полнота осаждения не достигнута, добавляют еще несколько миллилитров раствора хлорида бария. Закрывают стакан часовым стеклом и оставляют стоять не менее 12 ч.

Фильтрование осадка производят на фильтр с синей лентой, сливая сначала на фильтр прозрачную жидкость и собирая фильтрат в чистый стакан. Первые порции фильтрата полезно проверить на полноту осаждения. Когда большая часть прозрачной жидкости пройдет сквозь фильтр, а осадок почти весь останется в стакане, где происходило осаждение, выливают фильтрат и ставят под воронку пустой стакан. Затем промывают осадок 2–3 раза декантацией небольшими порциями холодной дистиллирован-

ной воды из промывалки и переносят осадок на фильтр с помощью небольших порций воды. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, снимают палочкой с резиновым наконечником. Когда весь осадок будет перенесен на фильтр, его на фильтре промывают 3–4 раза холодной водой. Последние промывные воды проверяют на полноту промывания раствором нитрата серебра в среде 2 М HNO_3 (допустима лишь слабая опалесценция). Затем помещают на несколько минут воронку с фильтром в сушильный шкаф, подсушивают фильтр с осадком и, загнув края фильтра к центру, помещают слегка влажный фильтр с осадком в доведенный до постоянной массы тигель. Вставляют тигель в треугольник и, держа его высоко над маленьким пламенем горелки, досушивают фильтр и обугливают его. Когда обугливание закончится, увеличивают пламя горелки, опускают треугольник с тиглем, дают выгореть углю, после чего прокаливают осадок на полном пламени горелки 10–15 мин. По охлаждении в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Повторяют 10–минутные прокаливания до достижения постоянной массы ($\pm 0,2$ мг). Рассчитывают процентное содержание SO_4^{2-} в образце.

Определение бария в водно-растворимых веществах (например, в смеси $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl)

Реагенты

H_2SO_4 , 2 М раствор.

HCl , 2 М раствор.

AgNO_3 , 1%-ный раствор.

HNO_3 , 2 М раствор.

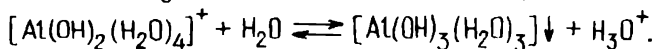
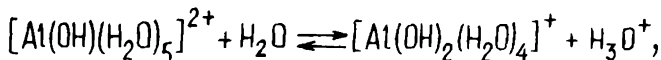
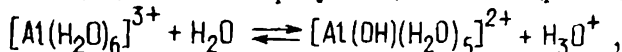
Определение бария проводят по вышеприведенной методике для определения SO_4^{2-} -иона. В этом случае осадителем служит серная кислота. Количество H_2SO_4 , необходимое для осаждения BaSO_4 , рассчитывают, считая навеску чистым $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 10\%$ избытка. Найденный объем серной кислоты разбавляют до 12–15 мл водой, помещают в бюретку и проводят осаждение, фильтрование и прокаливание осадка BaSO_4 , как указано выше. Рассчитывают процентное содержание Ba^{2+} в образце.

§ 13. Определение металлов в виде оксидов

Определение алюминия

Одним из гравиметрических методов определения алюминия является осаждение его в виде гидроксида с последующим прокаливанием осадка до оксида. Добавлением подходящего основания (NH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- и т.п.) смещают равновесия в растворах

солей алюминия в сторону выделения гидроксида:



При осаждении гидроксида алюминия нужно иметь в виду его амфотерность и вести осаждение при контролируемом значении рН (изоэлектрическая точка лежит в интервале рН 6,5–7,5). Осадок теряет воду и становится негигроскопичным только при прокаливании при температуре 1200° и выше. Весовой формой служит Al_2O_3 .

Реагенты

HNO_3 , 2 М раствор.

HCl , пл. 1,19.

NH_4NO_3 , кристаллический.

NH_4NO_3 , 2%-ный раствор.

Аммиак, раствор (1:1).

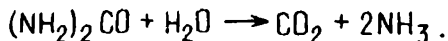
$AgNO_3$, 1%-ный раствор.

Индикатор – метиловый красный, 0,02%-ный водноэтанольный раствор (60 г этанола, 40 г воды).

Выполнение определения. Исследуемый раствор разбавляют до 200 мл, добавляют 4–5 г NH_4NO_3 (или 5 мл HCl), несколько капель индикатора, раствор нагревают почти до кипения и прибавляют к нему по каплям из бюретки раствор аммиака до перехода окраски индикатора из красной в желтую. Во время прибавления аммиака раствор непрерывно перемешивают. Нагревают раствор 1–2 мин, затем дают осадку отстояться в течение 5 миң и отфильтровывают его на фильтр с красной лентой. Перенесение оставшихся частиц осадка из стакана на фильтр и промывание осадка на фильтре производят горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 , предварительно нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Полноту промывания контролируют раствором $AgNO_3$, подкисленным HNO_3 . Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф и слегка подсушивают осадок. Затем помещают фильтр с осадком в доведенный до постоянной массы (при температуре 1200°) тигель, осторожно на горелке обугливают фильтр, после чего помещают тигель в муфельную печь и прокаливают осадок в течение 1 ч при температуре ~1200°. Прокаливание оксида алюминия повторяют до получения постоянной массы. Содержание Al_2O_3 выражают в граммах.

Определение гидроксида алюминия методом гомогенного осаждения

При нагревании водного раствора, содержащего мочевины, происходит реакция:



Аммиак образуется медленно, нейтрализация раствора происходит очень постепенно, благодаря чему гидроксид алюминия выделяется в виде хорошо скоагулированного, компактного осадка.

Реагенты

NH_4Cl , кристаллический.

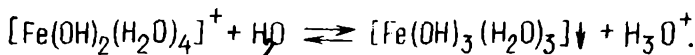
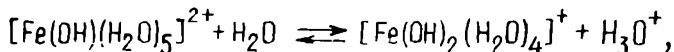
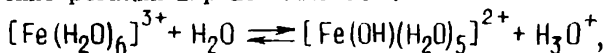
NH_4Cl , 2%-ный раствор.

Мочевина кристаллическая.

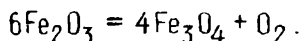
Выполнение определения. Исследуемый раствор соли алюминия разбавляют водой до ~ 100 мл, добавляют 5 г NH_4Cl , 15 г мочевины, закрывают стакан часовым стеклом и ставят стакан на кипящую водяную баню. Раствор выдерживают на водяной бане в течение 1 ч, затем осадок сфильтровывают и проводят все операции согласно вышеприведенной методике.

Определение железа (III)

Железо осаждают в виде водного гидроксида, смешивая протолитические реакции вправо аммиаком:



Гидроксид железа прокалывают на горелке при температуре 800° до оксида Fe_2O_3 . Прокаливание осадка при температуре $\sim 1200^\circ$ может привести к ошибкам определения за счет реакции



Если анализируемый раствор содержит Fe (II), то его предварительно окисляют азотной кислотой.

Реагенты

HCl , пл. 1,19.

HNO_3 пл. 1,40; 2 М раствор.

Аммиак, раствор (1:1).

NH_4NO_3 1%-ный раствор.

Выполнение определения. К исследуемому раствору добавляют 5 мл HCl и 1–1,5 мл HNO_3 (пл. 1,40). Раствор нагревают на песочной бане и слабо кипятят 3–5 мин, затем разбавляют до ~ 150 мл, нагревают почти до кипения и приливают к нему при перемешивании раствор NH_3 до появления явного запаха аммиака. Дают осадку собраться на дне стакана и проводят его сфильтровывание на фильтр с красной лентой. Осадок промывают 3–4 раза декантацией горячей водой, затем с помощью небольших порций горячей воды переносят осадок на фильтр, оставшиеся на стенках стакана частицы осадка снимают палочкой с рези-

новым законечником. Осадок на фильтре промывают горячей водой, делают пробу на полноту промывания раствором нитрата серебра, подкисленным 2 М HNO_3 (допустима лишь слабая опалесценция). Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф, подсушивают осадок и помещают фильтр с осадком в доведенный до постоянной массы тигель. Осторожно обугливают фильтр и прокаливают осадок на полном пламени горелки. Прокаливание (по 10–15 мин) повторяют до получения постоянной массы. Содержание Fe_2O_3 выражают в граммах.

Определение железа и алюминия при совместном присутствии

Реагенты

HCl , пл. 1,19.

HNO_3 , пл. 1,40; 2 М раствор.

Аммиак, раствор (1:1).

NH_4NO_3 , 2%-ный раствор.

Индикатор-метиловый красный, 0,02%-ный водноэтанольный раствор (см. выше).

AgNO_3 , 1%-ный раствор.

Выполнение определения. К исследуемому раствору добавляют 5 мл HCl и 1–1,5 мл HNO_3 (пл. 1,40). Раствор нагревают на песочной бане и слабо кипятят 3–5 мин, затем раствор разбавляют до 150–200 мл, нагревают почти до кипения, добавляют несколько капель метилового красного и прибавляют при перемешивании раствора по каплям из бюретки раствор аммиака до перехода окраски индикатора из красной в желтую (или до слабого запаха аммиака), нагревают раствор с осадком 1–2 мин, дают осадку собраться на дне и отфильтровывают его на фильтр с красной лентой. Перенесение оставшихся в стакане частиц осадка на фильтр и промывание осадка производят горячим раствором нитрата аммония, предварительно нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Проверяют полноту промывания раствором нитрата серебра, подкисленным 2 М HNO_3 . Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф, подсушивают фильтр с осадком и помещают его в доведенный до постоянной массы тигель, обугливают фильтр на маленьком пламени горелки, затем прокаливают осадок в муфельной печи при $\sim 1000\text{--}1050^\circ\text{C}$. Прокаливание повторяют до получения постоянной массы. Содержание суммы Al_2O_3 и Fe_2O_3 (R_2O_3) выражают в граммах.

§ 14. Определение металлов осаждением их органическими реагентами

Определение никеля в стали

Диметилглиоксим $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$ количественно осаждает



никель из слабоаммиачных растворов в виде кристаллического осадка ярко-красного цвета. Осадок высушивают при температуре 120°C. Весовой формой является $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$. Если в исследуемом растворе присутствуют элементы, выделяющиеся в условиях осаждения в виде гидроксидов, их следует предварительно замаскировать. Например, железо маскируют винной или лимонной кислотой.

Реагенты

HCl (1:1).

HNO_3 (1:1), 2 М раствор.

Винная кислота, кристаллическая.

Диметилглиоксим, 1%-ный аммиачный раствор.


Аммиак, 10%-ный раствор.

AgNO_3 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Навеску стружки стали 0,1–1 г (в зависимости от содержания никеля) помещают в стакан емкостью 300 мл, приливают 30 мл воды, 25 мл соляной кислоты, 5 мл азотной кислоты (1:1), стакан закрывают часовым стеклом, помещают его на песочную баню. При слабом кипении растворяют навеску и удаляют окислы азота. Если после растворения стали раствор остается мутным (кремнекислота, углерод и др.), то нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр с белой лентой, собирая фильтрат и промывные воды (промывание нерастворимого остатка производят горячей водой) в стакан емкостью 400–500 мл. Если раствор после растворения стали был прозрачным, его количественно переносят в стакан емкостью 400–500 мл.

Прозрачный раствор разбавляют водой до 200 мл, прибавляют к нему 6–8 г винной кислоты (в зависимости от навески) и нагревают до 60–70°C. После нагревания вливают в раствор 35 мл раствора диметилглиоксима и прибавляют из бюретки по каплям при перемешивании раствор аммиака до появления слабого аммиачного запаха. Содержимое стакана нагревают при перемешивании до начала кипения и оставляют при комнатной температуре на 30–60 мин. Затем отфильтровывают осадок в стеклянный фильтрующий тигель, предварительно доведенный до постоянной массы. Оставшиеся в стакане частицы осадка переносят на фильтр с помощью горячей воды. Промывание осадка горячей водой продолжают до отрицательной реакции на хлорид-ионы в фильтрате (проба раствором AgNO_3 , подкисленным 2 М азотной кислотой). Фильтрат следует проверить на полноту осаждения прибавлением к нему нескольких капель раствора диметилглиоксима. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 110–120°C до постоянной массы. Рассчитывают процентное содержание никеля в образце.

Определение магния

8-Оксихинолин  при pH 9,5–12,7 количественно

осаждают магний в виде желтого кристаллического осадка оксихинолината магния $Mg(C_6H_9NO)_2 \cdot 2H_2O$. Это соединение может служить весовой формой, если осадок высушивать при $105^\circ C$. При высушивании при $130^\circ C$ осадок теряет кристаллизационную воду и весовой формой является $Mg(C_6H_9NO)_2$. При осаждении магния в растворе должны отсутствовать все элементы, кроме щелочных металлов.

Реагенты

HCl, пл. 1,19.

8-Оксихинолин, 15%-ный раствор в 2 М уксусной кислоте.

Аммиак, раствор (1:1).

Индикатор-фенолфталеин, 0,05%-ный водноэтанольный раствор (50 г этанола, 50 г воды).

Выполнение определения. Исследуемый раствор соли магния разбавляют до ~ 150 мл, добавляют 5 мл HCl, 5–7 капель фенолфталеина и нагревают до $\sim 80^\circ C$, добавляют 15 мл раствора 8-оксихинолина и прибавляют по каплям из бюретки при перемешивании раствор аммиака до слабого запаха (раствор окрашивается в розовый цвет). Раствор с осадком нагревают на водяной бане 30–40 мин. Затем отфильтровывают осадок в стеклянный фильтрующий тигель, промывают осадок горячей водой до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при $130^\circ C$ до постоянной массы. Рассчитывают количество Mg или MgO в граммах.

§ 15. Анализ природных и искусственных (стекло, фарфор, цемент и т.п.) силикатов

Силикаты содержат многие оксиды элементов, но основными их компонентами являются: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 (FeO , MnO), CaO , MgO , K_2O , Na_2O , H_2O , P_2O_5 .

Силикаты подразделяют на основные и кислые. Если содержание SiO_2 в силикате сравнительно невелико (менее 50%), то это основной силикат и его переводят в раствор, обрабатывая кислотой (соляной, азотной, хлорной, серной). Если же содержание SiO_2 велико, то это кислый силикат и переводение его в раствор осуществляется сплавлением со щелочными плавнями (карбонаты натрия и калия, тетраборат натрия, гидроксид натрия и т.п.).

Схема анализа силиката, нерастворимого в кислотах, приведена ниже.

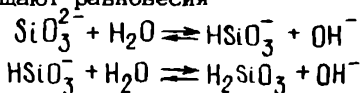
1. Навеску силиката сплавляют со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Плав обрабатывают горячей водой и соляной кислотой. В полу-

ченный раствор добавляют соляную кислоту, раствор выпаривают досуха, остаток обрабатывают соляной кислотой и полученный раствор вновь выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают на водяной бане в течение 1 ч. Затем сухой остаток обрабатывают горячей водой и соляной кислотой, раствор нагревают, осадок отфильтровывают и промывают.

<p>2. Осадок: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ прокаливают, доводят до постоянной массы, взвешивают. Затем осадок обрабатывают смесью HF и H_2SO_4, нагревают, раствор выпаривают досуха, прокаливают, остаток доводят до постоянной массы и взвешивают. После взвешивания остаток сплавляют с Na_2CO_3. Плав обрабатывают водой и соляной кислотой. Полученный раствор соединяют с раствором пункта 3.</p>	<p>3. Раствор: Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}. К горячему раствору добавляют NH_4Cl и NH_3 до полноты осаждения гидроксидов. Осадок отфильтровывают, промывают</p>		
	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="532 430 806 1056"> <p>4. Осадок: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ прокаливают, доводят до постоянной массы, взвешивают. Осадок обрабатывают смесью HF и H_2SO_4, нагревают, раствор выпаривают досуха, осадок прокаливают и взвешивают. Осадок сплавляют с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, плав обрабатывают H_2SO_4. В отдельных порциях раствора определяют Fe, Ti; Al определяют по разности.</p> </td> <td data-bbox="806 430 991 1056"> <p>Раствор: Ca^{2+}, Mg^{2+}. Элементы определяют методом комплексометрического титрования.</p> </td> </tr> </table>	<p>4. Осадок: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ прокаливают, доводят до постоянной массы, взвешивают. Осадок обрабатывают смесью HF и H_2SO_4, нагревают, раствор выпаривают досуха, осадок прокаливают и взвешивают. Осадок сплавляют с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, плав обрабатывают H_2SO_4. В отдельных порциях раствора определяют Fe, Ti; Al определяют по разности.</p>	<p>Раствор: Ca^{2+}, Mg^{2+}. Элементы определяют методом комплексометрического титрования.</p>
<p>4. Осадок: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ прокаливают, доводят до постоянной массы, взвешивают. Осадок обрабатывают смесью HF и H_2SO_4, нагревают, раствор выпаривают досуха, осадок прокаливают и взвешивают. Осадок сплавляют с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, плав обрабатывают H_2SO_4. В отдельных порциях раствора определяют Fe, Ti; Al определяют по разности.</p>	<p>Раствор: Ca^{2+}, Mg^{2+}. Элементы определяют методом комплексометрического титрования.</p>		

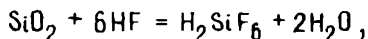
Пояснения к схеме.

Пункт 1. Кремневая кислота в полученном после сплавления растворе находится в коллоидном состоянии. Для ее выделения в осадок смещают равновесия

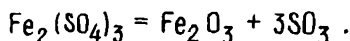


вправо с помощью соляной кислоты. Но кремневая кислота является наиболее гигроскопичным из всех неорганических коллоидов; поэтому для ее обезвоживания и получения нерастворимой формы необходимо выпаривание (иногда многократное) кислого раствора досуха и выдерживание сухого остатка при $t \sim 100^\circ\text{C}$ около 1 ч.

Пункт 2. Осадок SiO_2 загрязнен за счет соосаждения оксидами железа, алюминия, титана, иногда сульфатом кальция (когда силикат содержит серу). Поэтому после взвешивания осадка SiO_2 его обрабатывают смесью HF и H_2SO_4 :



Кремний улетучивается, остаток, содержащий оксиды железа, алюминия, титана, прокаливает и взвешивают:



По потере в массе тигля вычисляют содержание SiO_2 . Оксиды металлов сплавляют с Na_2CO_3 и полученный после растворения плава раствор анализируют вместе с раствором пункта 3.

Пункт 3. Нужно учитывать, что небольшие количества кремнекислоты остаются в растворе пункта 3. При осаждении аммиаком кремнекислота соосаждается с гидроксидами металлов. После взвешивания осадка R_2O_3 его обрабатывают смесью HF и H_2SO_4 , осадок прокаливает и взвешивает, по убыли в массе определяют количество SiO_2 . Общее содержание кремнекислоты вычисляют на основании данных пунктов 2 и 3.

Приведенная схема не включает определение MnO , FeO , P_2O_5 . Эти оксиды определяют из отдельных навесок, обрабатывая их смесью HF и H_2SO_4 (или в случае определения P_2O_5 смесью HF и HNO_3). После удаления кремния в сернокислых растворах железо (II) определяют титрованием бихроматом или перманганатом, марганец фотометрически в виде перманганата, фосфор определяют в азотнокислом растворе осаждением в виде фосформолибдата аммония с последующим прокаливанием до $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$. Оксиды щелочных металлов определяют из отдельной навески методом фотометрии пламени. Воду определяют косвенным методом отгонки.

Определение кремнекислоты

Реагенты

Na_2CO_3 , кристаллический.

K_2CO_3 , кристаллический.

HCl , пл. 1,19.

H_2SO_4 , 6 М.

HF .

Выполнение определения. В платиновом тигле берут точную навеску (0,5–0,6 г) тонкого порошка силиката (если нужно, то пробу предварительно растирают в агатовой ступке). Отвешивают на часовом стекле на технических весах 4 г смеси карбонатов натрия и калия (1:1), переносят шпателем около 3/4 этой сме-

си в тигель с навеской силиката (тигель должен стоять на листе глянцевой бумаги). Содержимое тигля тщательно, не распыляя частиц смеси, перемешивают стеклянной палочкой с оплавленным концом до получения однородной смеси. Палочку отряхивают над тиглем, обтирают ее порошком, оставшимся на часовом стекле, и переносят порошок в тигель так, чтобы он равным слоем покрыл находящуюся в тигле смесь (на глянцевой бумаге не должно быть частиц вещества, если они есть, их осторожно пересыпают в тигель).

Ставят тигель в фарфоровый треугольник, закрывают крышкой и нагревают на очень малом пламени горелки (тигель должен быть на высоте 10 см над пламенем). Через 10–15 мин тигель опускают и постепенно увеличивают высоту пламени, пока дно тигеля не станет слабо-красным, оставляют тигель при этой температуре 15 мин, а затем с помощью шипцов с платиновыми наконечниками переносят тигель в электрическую печь и выдерживают тигель в печи при температуре $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч (тигель должен быть покрыт крышкой). Масса вещества должна спокойно расплавиться. Сняв крышку, вынимают тигель из печи шипцами и медленно, осторожно вращают его, чтобы расплавленная масса распределилась по стенкам тигля и затвердела на них тонким слоем. Ставят тигель на керамическую подставку, закрывают крышкой и дают ему остыть. В холодный тигель наливают воду ($\sim 1/3$ объема тигля), осторожно нагревают его на маленьком пламени горелки (не доводя жидкость до кипения!). Прикасаются к лепешке сплава стеклянной палочкой и смотрят, не отделилась ли она от стенок тигля. Если нет, то сливают жидкость из тигля в фарфоровую чашку емкостью 300 мл, снова наливают в тигель воду, нагревают. Если после трехкратной этой операции лепешка сплава все еще не отстанет от стенок и дна тигля, то кладут тигель боком в чашку, наливают в чашку воду ($\sim 1/3$ ее объема), нагревают, поворачивая тигель с помощью длинной стеклянной палочки, пока лепешка не распадется и не выпадет из тигля. Затем с помощью стеклянной палочки поднимают тигель над чашкой и тщательно из промывалки обмывают его водой внутри и снаружи. Ставят тигель на стол, берут шипцами крышку и над тиглем наливают на нижнюю ее поверхность несколько капель HCl для растворения частиц карбоната, которые могли попасть на крышку вследствие разбрызгивания жидкости во время сплавления. Обмывают и крышку, и тигель, промывные воды присоединяют к содержимому чашки. Чашку покрывают часовым стеклом и медленновливают в нее 20 мл HCl . Когда прекратится выделение CO_2 , поднимают часовое стекло, обмывают его над чашкой, обмывают стенки чашки и чашку с ее содержимым помещают на водяную баню. Раствор выпаривают досуха, к остатку добавляют еще 10 мл HCl и повторяют выпаривание досуха. Чашку с сухим остатком выдерживают на водяной бане в течение 1 ч, затем

охлаждают, по охлаждении добавляют 5 мл HCl , перемешивают стеклянной палочкой, добавляют 75 мл воды, обмывая ею стенки чашки, ставят чашку на водяную баню или на асбестовую сетку над маленьким пламенем горелки и нагревают содержимое чашки до полного растворения солей. Отфильтровывают осадок кремнекислоты на фильтре средней плотности (белая лента), тщательно промывают горячей соляной кислотой (1:20) и один раз водой.

Влажный фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы платиновый тигель, покрывают тигель крышкой, ставят его вертикально на фарфоровый треугольник и высушивают фильтр на маленьком пламени горелки, после чего увеличивают пламя горелки и обугливают фильтр. Затем сдвигают крышку тигля в сторону, вновь увеличивают пламя горелки и выжигают весь уголь. Закрывают тигель, помещают его в электрическую печь и прокаливают в течение 1/2 ч при температуре 1000–1100°C. Охлаждают тигель в эксикаторе, взвешивают и повторяют прокаливание до получения постоянной массы (каждый раз по 15 мин). Прокаленный и взвешенный осадок смачивают 1–2 мл воды, вливая ее из пипетки, подводя кончик последней под крышку тигля, добавляют 4–5 капель H_2SO_4 , около 5 мл HF . Тигель помещают на песочную баню, выпаривают HF (жизнестойкость не должна кипеть!), нагревание продолжают до удаления густых белых паров. После этого тигель прокаливают при $\sim 1000^\circ\text{C}$, охлаждают, взвешивают, доводят до постоянной массы. По потере в массе тигля вычисляют содержание SiO_2 в пробе.

Определение R_2O_3 (см. с.39 и 43).

Если необходимо, то после взвешивания осадка R_2O_3 его обрабатывают HF и H_2SO_4 , как описано выше, и вносят поправку в содержание SiO_2 в пробе. Осадок R_2O_3 переводят в раствор (см. схему) и определяют количество Fe(III) , Al(III) , Ti(IV) .

Глава IV
ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТИТРИМЕТРИИ

§ 16. Сущность титриметрии

Титриметрический анализ (титриметрия) является разделом количественного анализа, в котором количества веществ определяют путем точного измерения объема (или массы) раствора реагента (титранта), вступившего в химическую реакцию с определяемым веществом. Концентрация раствора реагента должна быть точно известна. Раствор реагента с точно известной концентрацией химически активного вещества называется стандартным раствором. Объем раствора реагента, пошедшего на реакцию, точно измеряют, для этого раствор реагента постепенно приливают из бюретки в исследуемый раствор – проводят титрование. Момент, когда реагент добавлен в исследуемый раствор в количестве, химически эквивалентном определяемому веществу (избыток реагента в отличие от гравиметрии не берется), называется точкой эквивалентности, или теоретической точкой конца титрования. Для определения этого момента в исследуемый раствор добавляют вспомогательное вещество – индикатор. Когда реакция между определяемым веществом и реагентом доходит до конца, индикатор претерпевает видимые на глаз изменения (меняется цвет раствора, появляется помутнение и т.п.). Практически изменение индикатора не точно совпадает с точкой эквивалентности, поэтому говорят о конечной точке титрования. Кроме индикаторных (визуальных) методов определения точки эквивалентности существует ряд физико-химических, которые в настоящем пособии не рассматриваются.

Достоинства титриметрии: быстрота, высокая точность, применимость для определения как больших, так и сравнительно малых количеств, в одном и том же растворе часто можно определять одновременно несколько веществ, возможность автоматизировать процесс титрования. Химические реакции, применяемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) реакция должна протекать с большой скоростью;
- 2) реакция должна протекать практически до конца;
- 3) реакция между определяемым веществом и реагентом должна протекать стехиометрично, согласно уравнению, побочные реакции должны отсутствовать;
- 4) посторонние вещества, находящиеся в растворе, не должны мешать реакции;
- 5) для определения точки эквивалентности должен быть подходящий индикатор.

§ 17. Классификация титриметрических методов

Титриметрические методы можно классифицировать по химическим процессам, лежащим в их основе, и по приемам титрования.

Классификация титриметрических методов по химическим процессам

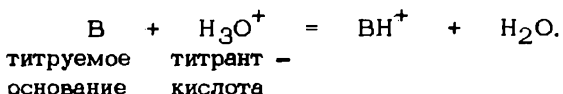
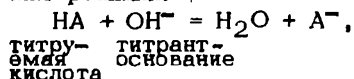
Все титриметрические методы подразделяются на две большие группы:

I. Методы, основанные на реакциях соединения ионов.

II. Методы, основанные на реакциях, протекающих с переносом электронов.

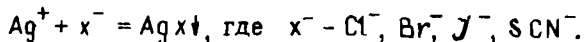
Первая группа включает:

1. Методы кислотно-основного титрования. В их основе лежат реакции:

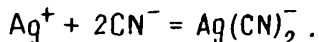


Этими методами определяют количества кислот, оснований, солей слабых кислот и солей слабых оснований.

2. Методы осадительного титрования. В этих методах прибавление реагента в исследуемый раствор приводит к выделению осадков. Например, галогениды и роданид можно определять с помощью стандартного раствора нитрата серебра:



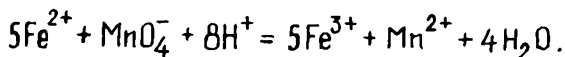
3. Методы комплексиметрического титрования. Эти методы основаны на реакциях комплексообразования. Например:



Сейчас для определения ионов многих металлов применяют метод комплексонометрии, в котором стандартными растворами являются органические вещества-комплексоны.

Вторая группа включает многочисленные методы, основанные на реакциях окисления-восстановления. Эти методы называют по применяемым растворам титрантов: перманганатометрия (титрант - раствор перманганата калия), бихроматометрия (титрант - раствор бихромата калия), цериметрия (титрант - раствор соли церия (IV)) и т.п.

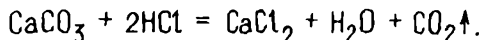
Например, железо можно определять перманганатометрически по реакции:



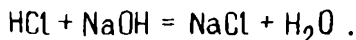
Классификация титриметрических методов по приемам титрования

1. Метод прямого титрования (или прямое титрование). При прямом титровании раствор титранта прибавляют из бюретки непосредственно в исследуемый раствор (иногда можно в определенный объем раствора реагента добавлять из бюретки исследуемый раствор).

2. Метод обратного титрования (или титрование по остатку). Метод применяется, если реакция протекает медленно или если нет подходящего индикатора. Например, для определения количества CaCO_3 поступают так. К навеске карбоната кальция добавляют в избытке титрованный раствор соляной кислоты:



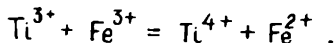
После того как реакция дойдет до конца, титруют не вошедшую (избыточную) в реакцию кислоту щелочью:



Простой расчет дает возможность определить количество карбоната кальция.

3. Метод замещения. Метод применяется, когда определяют неустойчивые вещества, когда по тем или иным причинам трудно определить конечную точку титрования.

Например, трудно точно оттитровать титан (III), так как он, будучи сильным восстановителем, быстро окисляется кислородом воздуха, даже применение специальной аппаратуры не всегда гарантирует достаточную точность определения. Поэтому применяют метод замещения, а именно в исследуемый раствор титана (III) быстро прибавляют раствор соли железа (III), взятый в избытке:



Образующееся эквивалентное титану количество железа (II) оттитровывают подходящим окислителем, т.е. неустойчивый титан (III) замещают более устойчивым железом (II).

§ 18. Вычисления в титриметрии

Единицами измерения молярной концентрации являются моль/моль, моль/дм³, моль/см³; в титриметрии чаще применяют моль/л и

моль/мл. Молярная концентрация вещества x (символ c) – это отношение количества вещества x (в молях) к объему раствора:

$$c(x) = \frac{n(x)}{V},$$

где $n(x)$ – количество растворенного вещества x .

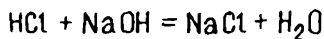
Количество вещества (символ n) измеряют в молях. Моль – это количество вещества, содержащее столько реальных или условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12. При использовании моль как единицы количества вещества нужно указывать, какие именно реальные или условные частицы имеются в виду. Под реальными частицами подразумевают атомы, ионы, молекулы, радикалы, электроны и т.п., а под условными частицами (УЧ) такие, как, например, 1/2 молекулы H_2SO_4 , 1/6 молекулы $K_2Cr_2O_7$, 1/5 молекулы $KMnO_4$ и т.п.

Молярная концентрация вещества может быть также выражена:

$$c(x) = \frac{n(x)}{V} = \frac{m}{VM(f_{\text{экв}}(x))},$$

где m – масса вещества x в граммах, M – масса одного моля эквивалента вещества x в данной реакции.

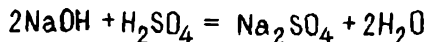
В титриметрии широко используют понятие эквивалентности реакции. Для реакции



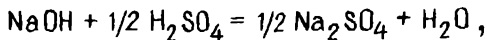
точка эквивалентности будет достигнута тогда, когда условная частица (УЧ) HCl прореагирует точно с одной условной частицей (УЧ) $NaOH$. В этой точке объемы растворов HCl и $NaOH$ будут равны, если равны концентрации кислоты и щелочи:

$$c(HCl) = c(NaOH).$$

Для реакции



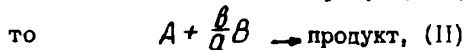
в точке эквивалентности каждая реагирующая условная частица H_2SO_4 будет эквивалентна двум условным частицам $NaOH$. Но реакцию можно записать и так:



следовательно, количества реагирующих веществ будут эквивалентны при

$$n(NaOH) = n(1/2 H_2SO_4).$$

Если написать реакцию соединения ионов (она лежит в основе кислотно-основного, осадительного, комплексметрического титрования) в общем виде:



где $a \geq b$. Это означает, что одна условная частица вещества A

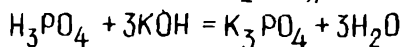
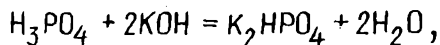
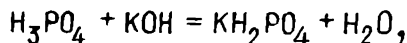
будет эквивалентна $\frac{\theta}{\alpha}$ условных частиц вещества В (в данной указанной реакции). Отношение $\frac{\theta}{\alpha}$ обозначают символом $f_{\text{экв}}$ и называют фактором эквивалентности.

Для приведенной выше реакции $f_{\text{экв}}(A)=1$ и $f_{\text{экв}}(B)=\frac{\theta}{\alpha}$.

Фактор эквивалентности имеет вид дроби, равной единице или меньше единицы, безразмерен и рассчитывается из стехиометрии конкретной реакции. На практике удобно относить количество вещества или его молярную концентрацию к условной частице вида $f_{\text{экв}}(x)x$, а не к условной частице самого аналитического реагента. Величину $f_{\text{экв}}(x)x$ называют эквивалентом (эквивалентная форма x). Поэтому, если $C(f_{\text{экв}}(A)A)=C(f_{\text{экв}}(B)B)$, то точка эквивалентности достигается при смешивании равных объемов растворов А и В.

В кислотно-основных реакциях эквивалент кислоты (или основания) — это такая условная частица данного вещества, которая в данной реакции титрования высвобождает один ион водорода или соединяется с ним или каким-либо другим образом эквивалентна ему. В соответствии с этим растворы, содержащие количества вещества $n(\text{HCl})$ и $n(\text{NaOH})$, $n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$ при $n(x)=1$ моль, будут содержать один моль эквивалентов кислот или оснований.

Для реакций



соответственно $n(\text{H}_3\text{PO}_4)$, $n(1/2 \text{H}_3\text{PO}_4)$, $n(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4)$. В реакциях окисления — восстановления эквивалент окисляющегося или восстанавливающегося вещества — это такая условная частица данного вещества, которая в данной химической реакции может присоединять один электрон или высвобождать его или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному электрону. Согласно этому определению растворы, содержащие количества вещества, обозначенные $n(1/5 \text{KMnO}_4)$, $n(\text{Fe}^{2+})$, $n(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, $n(1/2 \text{I}_2)$, $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ при $(x)=1$ моль, в каждом случае будут содержать 1 моль эквивалентов окисляющегося или восстанавливающегося вещества.

При титровании определенного объема исследуемого раствора (V_1) устанавливают точку эквивалентности и измеряют объем титранта (V_2). Зная молярную концентрацию титранта, рассчитывают молярную концентрацию титруемого раствора. Например, для реакции (I), если определяемое вещество А:

$$\frac{C(A)(f_{\text{экв}}(A)A)V_1}{1000,00} = \frac{C(B)(f_{\text{экв}}(B)B)V_2}{1000,00};$$

$$c(A)(f_{\text{экв}}(A)A) = \frac{c(B)(f_{\text{экв}}(B)B)V_2}{V_1},$$

где V_1 и V_2 – объемы растворов веществ А и В соответственно. Далее может быть рассчитана масса вещества А в г:

$$m = \frac{c(A)(f_{\text{экв}}(A)A)V_1 M(A)}{1000,00},$$

где $M(A)$ – масса одного моля вещества А.

Как следует из сказанного выше, вещества реагируют в объемах, обратно пропорциональных молярным концентрациям их растворов.

Глава У

ТЕХНИКА РАБОТЫ В ТИТРИМЕТРИИ

§ 19. Мерная посуда

В титриметрии применяют точную мерную посуду. Это колбы, бюретки, пипетки.

Мерные колбы

Мерные колбы служат для приготовления стандартных растворов и для разбавления исследуемых растворов до определенного объема. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка (рис. 11). Колбы калиб-

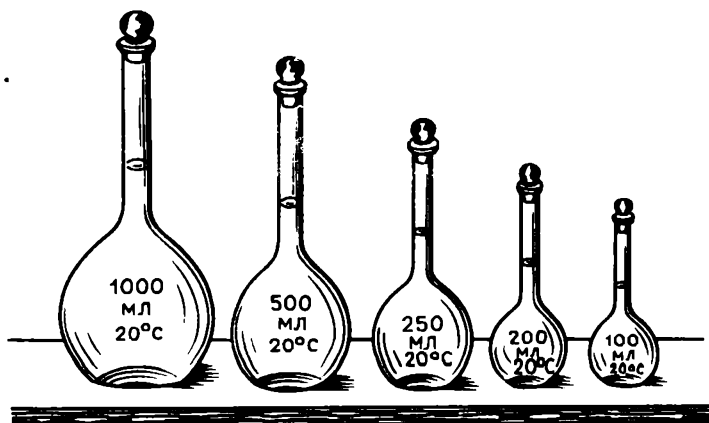


Рис. 11. Мерные колбы

руются на содержание в них определенного объема жидкости (на вливание). Объем, указанный на стенке колбы, соответствует объему жидкости (при температуре калибрования), если колба наполнена так, что нижняя часть мениска жидкости касается метки, причем доведение объема жидкости до метки должно осуществляться так, чтобы глаза наблюдателя и метка находились на одном уровне (метка сливается в прямую линию). На горле колбы над меткой не должно быть капель жидкости, внутренние стенки колбы должны быть чистыми, и жидкость должна смачивать их ровным слоем. Закрывают колбы специальными притертыми пробками.

Нагревать мерные колбы нельзя, иначе может произойти деформация стекла, что повлечет за собой изменение их емкости¹. Мерные колбы различаются по емкости: 25; 50; 100; 250; 500 и 1000 мл. Единицей емкости является литр (л) – объем, занимаемый 1 кг воды при 3,98°C и нормальном атмосферном давлении; тысячная доля литра – миллилитр (мл).

Бюретки

Бюретки позволяют отмерять нужные объемы жидкости и калиброваны на выливание. В зависимости от назначения бюретки бывают разных размеров и разных конструкций. Обычные лабораторные макробюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном, или соединен резиновой трубкой с оттянутой стеклянной трубочкой (рис. 12). В резиновую трубку вставляют маленький стеклянный шарик; если слегка нажать резинку в том месте, где помещен шарик, то между ней и шариком образуются узкие каналы, по которым и вытекает из бюретки жидкость. По емкости эти бюретки бывают разные (обычно от 10 до 100 мл). Их калибруют в миллилитрах и их десятых долях (т.е. каждое маленькое деление бюретки соответствует 0,1 мл). Нулевое деление находится в верхней части бюретки.

Перед работой бюретки следует тщательно вымыть моющими смесями и водой так, чтобы жидкость стекала с внутренних стенок ровным слоем, не оставляя капель. Перед работой бюретку нужно три раза ополоснуть раствором, который будет в нее налит, этим раствором должна быть промыта вся внутренняя поверхность, чтобы при последующем заполнении бюретки раствором он не менял свою концентрацию за счет разбавления водой, смачивающей стенки бюретки. После ополаскивания бюретки ее закрепляют строго вертикально в штативе и заполняют раствором до уровня, превышающего нулевую отметку на 2–3 мм. Нужно проследить, чтобы вся бюретка целиком до самого кончика была заполнена раствором, чтобы в ней не было пузырьков воздуха, особенно часто они возникают в суженной ее части. Для

¹ В настоящее время предложен термин "вместимость", что равнозначно термину "емкость".

удаления пузырьков воздуха из бюреток первого типа обычно дают вытечь части раствора сильной струей, для бюреток второго типа отгибают вверх стеклянную трубочку и выпускают некоторую часть жидкости. После этого вновь наливают раствор выше нулевой метки и приступают к установлению исходного нулевого уровня раствора. Поместив уровень нулевой отметки на уровень глаз, выпускают жидкость из бюретки по тех пор, пока край ее нижнего мениска не коснется отметки 0,00 мл. Если не соблюдать это правило, то неизбежна ошибка от параллакса (рис. 13). Для правильного установления мениска и при заполнении бюретки, и при последующих отсчетах объемов жидкости, израсходованных на титрование, удобно поместить сзади бюретки экран, который можно сделать из плотной белой бумаги или картона (5х5 см), оклеенного белой бумагой и закрашенного наполовину черной тушью. Есть бюретки со специальным оптическим устройством, облегчающим отсчет показаний (рис. 14,15).

В процессе титрования выливать жидкость из бюретки нужно не очень быстро; после окончания титрования нужно подождать 30 с, прежде чем производить отсчет объема раствора, вылитого из бюретки. Это делается для того, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. Отсчет по бюретке проводят всегда с точностью до 0,01 мл. Перед каж-

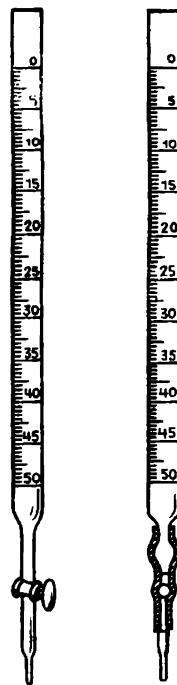


Рис. 12. Бюретки

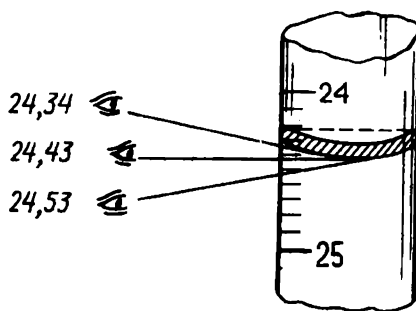


Рис. 13. Различное положение глаза при отсчете делений по бюретке

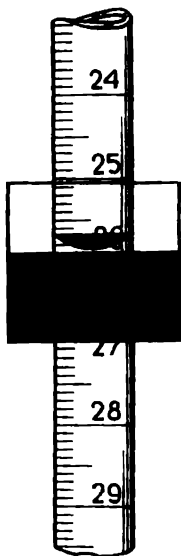


Рис. 14. Экран для отсчета показаний по бюретке

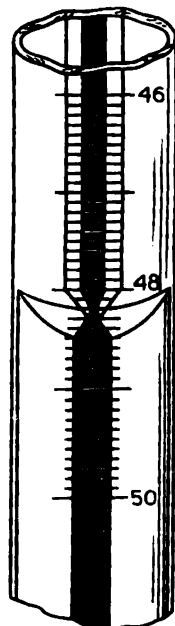


Рис. 15. Оптическое устройство для отсчета показаний по бюретке

дым титрованием уровень раствора нужно доводить до нулевого положения, т.е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Важен объем жидкости, идущей на титрование. Он должен быть и не слишком мал, и не слишком велик. Он не должен превышать емкость бюретки и должен составлять примерно от $1/3$ до $2/3$ ее емкости.

Пипетки

Пипетки применяются для точного отмеривания определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда в другой. Они бывают двух типов: градуированные (измерительные) и простые, последние с одной меткой, как правило, и применяются в титриметрии. Простые пипетки представляют собой узкие трубки с расширением в середине (рис. 16). В верхней узкой части находится круговая метка. Пипетки бывают разной емкости, обычно 10; 20; 25; 50 мл. Емкость обозначена на расширенной час-

ти пипетки, так же как и температура, при которой произведено калибрование. Пипетки калиброваны на выливание: если заполнить пипетку до метки и вылить жидкость, ее объем будет соответствовать емкости, указанной на пипетке, но при этом нужно строго соблюдать нижеследующие правила обращения с пипеткой.

Пипетку тщательно моют моющими средствами, заполняя ими пипетку с помощью груши, затем ее многократно ополаскивают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой, после чего убеждаются в том, что вода смачивает внутренние стенки ровным слоем, не оставляя каплю (в противном случае мытье пипетки повторяют), после чего всю внутреннюю поверхность пипетки ополаскивают 2–3 раза тем раствором, который предполагается отбирать пипеткой. Для этого раствор наливают в сухой чистый стакан и используют его исключительно для промывания пипетки. Нельзя погружать непромытую пипетку в колбу с исследуемым или стандартным раствором. Ополаскивая пипетку раствором, заполняют ее каждый раз примерно на 1/3 объема и, горизонтально вращая, смачивают раствором всю внутреннюю поверхность пипетки. Затем берут пипетку большим и средним пальцами правой руки, вытирают ее внешнюю часть чистым полотенцем и, погружая ее нижний конец глубоко в раствор, всасывают его ртом в пипетку так, чтобы уровень жидкости в ней оказался выше метки примерно на 2 см (нельзя всасывать ртом концентрированные, ядовитые и едкие растворы – в этом случае необходимо пользоваться резиновой грушей или шприцем). После этого

быстро зажимают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем (он не должен быть ни влажным, ни очень сухим) и, подняв пипетку, удаляют капли раствора с внешней стороны пипетки полотенцем или кусочком фильтровальной бумаги. Затем слегка приоткрывают отверстие, чтобы стекла лишняя жидкость и нижний край мениска коснулся метки (при этом метка должна находиться на уровне глаз). Вновь плотно закрывают отверстие и переносят пипетку в заранее подготовленный сосуд (чаще всего в колбу для титрования). Держа пипетку вертикально, отнимают от ее отверстия палец и дают жидкости свободно вытекать; когда вся жидкость вытечет, прикасаются кончиком пипетки к



Рис. 16.
Пипетка

стенке сосуда и ждут 20 с, пока вытекут остатки. Затем вынимают пипетку и не обращают внимания на небольшое количество раствора, оставшегося в ее носике: калибрование пипеток рассчитано именно на такой способ выливания. Чтобы объем вытекающей из пипетки жидкости был постоянным (а это необходимое условие в титриметрии), нужно выливать раствор из пипетки всегда в одинаковых условиях. Выдувание оставшейся в пипетке капли раствора недопустимо, так как в этом случае невозможно добиться совпадения результатов измерения объемов.

§ 20. Проверка емкости мерной посуды

При фабричном калибровании мерной посуды возможны погрешности, поэтому рекомендуется проверять емкость посуды перед работой. При особо точной работе такая проверка обязательна. Для проверки емкости мерной посуды определяют массу воды, которую она вмещает или которая из нее выливается. При этом вводят ряд поправок. Прежде всего следует учитывать температуру, которая влияет на объем, занимаемый данной массой воды, и на объем самой посуды. Далее, объем, который занимает взвешиваемая вода, гораздо больше объема разновесок, т.е. они по закону Архимеда теряют в своей массе меньше, чем вода. Поэтому необходима поправка на взвешивание в воздухе. В табл. 1 учтены все поправки и ею следует пользоваться при расчетах емкости мерной посуды.

Таблица 1
Объем, занимаемый 1,000 г воды, взвешенной на воздухе с помощью разновесок из латуни или нержавеющей стали

Температура t , °C	Объем, мл	
	при температуре t , °C	приведенный к 20°C
15	1,0019	1,0020
16	1,0021	1,0022
17	1,0022	1,0023
18	1,0024	1,0025
19	1,0026	1,0026
20	1,0028	1,0028
21	1,0030	1,0030
22	1,0033	1,0032
23	1,0035	1,0034
24	1,0037	1,0036
25	1,0040	1,0037

Если при проверке емкости колбы на 250 мл масса влитой в нее воды при 24°C оказалась равной 249,55 г, то емкость этой колбы при 24°C будет $249,55 \cdot 1,0037$, а ее емкость при 20°C равна $249,55 \cdot 1,0036$ мл.

Вода, применяемая для проверки емкости посуды, должна иметь температуру весовой комнаты; поэтому перед проведением проверки мерной посуды стакан с дистиллированной водой помещают в весовую комнату не менее чем за 1–2 ч до взвешивания воды. Температуру воды измеряют перед наполнением ею проверяемой посуды. Если проверяют посуду емкостью 50 мл и меньше, то взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Если емкость проверяемой посуды 100 мл и более, то взвешивание проводят на технических весах.

Проверка емкости мерной колбы на 50 мл

Мерную колбу тщательно моют и высушивают струей теплого воздуха. Взвешивают колбу с пробкой на аналитических весах с точностью до 0,001 г, затем наполняют ее водой, доводя объем до метки. Если над меткой на горле колбы образуются капли воды, их осторожно снимают жгутиком фильтровальной бумаги. Закрывают колбу пробкой и взвешивают. Взвешивание пустой и наполненной водой колбы нужно провести не менее трех раз, результаты должны отличаться друг от друга не более чем на 0,05 г.

Проверка емкости мерной колбы на 200 (250) мл

Проверка емкости этих колб проводится аналогично предыдущему, только взвешивание нужно проводить на технических весах с точностью до 0,01 г. Результаты трех взвешиваний воды должны отличаться друг от друга не более чем на $\pm 0,1$ г.

Проверка емкости пипетки (на 10–25 мл)

Тщательно моют пипетку так, чтобы на ее внутренних стенках после выливания воды не оставалось капель. Взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г сухой бюкс, закрытый крышкой. Ополаскивают пипетку дважды дистиллированной водой, находящейся в весовой комнате, затем заполняют этой водой пипетку до метки и переносят воду во взвешенный бюкс, который закрывают крышкой и взвешивают. Взвешивание пустого бюкса и бюкса с водой нужно повторять до тех пор (но не менее трех раз), пока результаты взвешивания воды будут отличаться друг от друга не более чем на $\pm 0,005$ г.

Проверка емкости бюретки

Тщательно моют бюретку, чтобы на ее внутренней поверхности после выливания воды не оставалось капель, и ополаскивают ее дважды дистиллированной водой, находящейся в весовой комнате. Взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г сухой бюкс, затем последовательно выливают в него воду из бюретки в интервалах 0–5, 0–10, 0–15 мл и т.д., каждый раз взвешивая воду с бюксом. Операцию взвешиваний повторяют не менее трех раз. Из найденных масс воды рассчитывают объемы и, если нужно, составляют таблицу поправок к бюретке.

Определение объема капли бюретки

Чистую бюретку наполняют дистиллированной водой до нулевой отметки. Выпускают из бюретки 100 капель (вода должна капать равномерно со скоростью 2–3 капли/с) и замечают на бюретке объем, отсчет которого производят не ранее чем через 30 с после выливания воды. Полученный объем делят на 100. Операцию повторяют не менее трех раз, каждый раз вычисляя объем капли с точностью до 0,01 мл. Расхождение между тремя измерениями не должно превышать 0,01 мл.

§ 21. Растворы, применяемые в титриметрии

В титриметрии применяют растворы реагентов с известной концентрацией. Эти растворы называются стандартными (или титрованными). Различают первичные и вторичные стандарты. Первичные стандарты (или растворы с приготовленным титром) получают растворением точной навески реагента и разбавлением полученного раствора до определенного объема, т.е. получают раствор с точно известной концентрацией. Для приготовления таких растворов могут быть использованы только стандартные вещества, которые должны удовлетворять ряду требований: 1) быть химически чистыми, 2) строго отвечать химической формуле, 3) быть устойчивыми как в твердом виде, так и в растворе.

Техника приготовления первичных стандартов

Растворы первичных стандартов готовят в мерных колбах. Колбу тщательно моют и ополаскивают дистиллированной водой. На внутренней поверхности колбы не должно быть капель жидкости, жидкость должна смачивать стенки колбы ровным слоем.

В горлышко колбы вставляют чистую сухую воронку. Взвешивают на аналитических весах чистый сухой бюкс (или весовой стаканчик), переносят его на технические весы и отвешивают рассчитанное количество стандартного вещества, после чего взвешивают бюкс с веществом на аналитических весах. Нет необходимости добиваться, чтобы взятая навеска точно отвечала рассчитанной, важно знать ее истинную величину, по которой легко определить концентрацию полученного раствора. Например, при приготовлении 1 л 0,1000 М раствора карбоната натрия вместо рассчитанного его количества 0,5299 г отвешено 0,5400 г. Молярную концентрацию полученного раствора (М) легко найти из соотношения:

$$\begin{array}{rcl} 0,1000 & - & 0,5299 \\ M & - & 0,5400 \end{array}$$

$$M = \frac{0,5400 \cdot 0,1000}{0,5299} = 0,1020.$$

Навеску вещества осторожно, не распыляя, пересыпают через воронку в колбу и очень тщательно и многократно ополаскивают водой из промывалки стенки бюкса над воронкой, после чего ополаскивают воронку и вынимают ее из горлышка колбы. Добавляют в колбу воду (чтобы колба была заполнена примерно на 2/3 объема) и полностью растворяют вещество, перемешивая содержимое колбы плавным круговым движением. Когда все вещество перейдет в раствор, доводят объем раствора водой до метки (последний миллилитр воды нужно добавлять по каплям, держа колбу так, чтобы метка и глаза были на одном уровне). После этого колбу плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, многократно перевертывая и встряхивая колбу (пробку следует придерживать указательным пальцем).

Вторичные стандарты (или растворы с установленным титром)

Получают растворением многих веществ, применяемых в титриметрии. При приготовлении этих растворов нет необходимости брать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взятия навески нельзя получить раствор с известной концентрацией. Например, щелочи всегда содержат неопределенное количество воды и карбоната, и как бы точно ни была взята навеска щелочи, получить раствор с известной его концентрацией невозможно. Поэтому при приготовлении вторичных стандартов навеску вещества берут на технических весах, растворяют ее и разбавляют раствор до определенного объема. Точную концентрацию вторичных стандартов устанавливают путем титрования с помощью подходящего первичного стандарта.

Процесс определения концентрации вторичного стандарта титрованием по первичному стандарту (иногда и по вторичному) называется стандартизацией раствора. Стандартизация заключается в постепенном прибавлении из бюретки одного раствора к другому, находящемуся в конической колбе. Добавление раствора из бюретки проводят до изменения окраски соответствующего индикатора.

Нужно иметь в виду, что как при стандартизации растворов, так и при определении тех или иных веществ каждое титрование проводят не менее трех раз. Расхождения между титрованиями должны быть не больше чем 0,10 мл. Нужно помнить также, что перед работой бюретки и пипетка ополаскиваются растворами, которыми их наполняют (см. стр. 52, 55).

Расчеты в титриметрии очень просты (см. стр. 48).

Глава УІ

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

§ 22. Кривые титрования

В кислотно-основном титровании при визуальном определении точки эквивалентности применяют индикаторы, окраска которых в растворе зависит от pH. Необходимо знать, как меняется pH в процессе титрования; для этого строят кривые титрования. Эти кривые показывают, в какой мере реакция протекает до конца, дают возможность судить о точности соответствующих определений и находить точку эквивалентности, а следовательно, и выбирать подходящий индикатор. Известны два типа кривых титрования: линейные и логарифмические кривые. В первом случае на оси абсцисс откладывают объем прибавленного в раствор титранта, на оси ординат — значения величин, линейно изменяющихся с изменением концентрации реагирующих веществ (например, оптическую плотность, электропроводность и т.п.). Во втором случае на оси абсцисс также откладывают объем прибавленного в раствор титранта, а на оси ординат — величины, линейно-связанные с логарифмами концентраций веществ, участвующих в реакции; к таким величинам относятся pH, окислительно-восстановительные потенциалы и др.

В титриметрии обычно пользуются логарифмическими кривыми. Кривые титрования в кислотно-основном методе выражают зависимость pH титруемого раствора от объема прибавленного в раствор титранта. Кривые имеют различный характер в зависимости от того, какие кислоты или основания титруют. Строить кривые можно на основании экспериментальных данных, измеряя

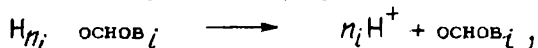
pH в процессе титрования, и по данным расчетов. Кривые, полученные обоими методами, хорошо совпадают. При расчете кривых титрования обычно рассматривают pH как меру кислотности раствора и не интерпретируют ее как характеристику активности ρ_{H^+} ; так как титрование проводят в растворах, концентрация которых невелика, то при расчетах не учитывают ионную силу раствора и для простоты написания обычно пишут H^+ и $[\text{H}^+]$, а не H_3O^+ и $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Для расчета кривых титрования необходимо учитывать протекание в растворе всех протолитических реакций. Для вычисления концентрации ионов водорода в любом растворе справедливо следующее выражение:

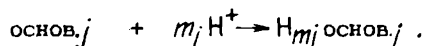
$$[\text{H}^+] = a + \sum n_i [\text{основ.}_i] - \beta - \sum m_j [\text{кисл.}_j],$$

где a и β – концентрации сильной кислоты и сильного основания соответственно. Они вычисляются на основании тех их количеств, которые прибавлены в раствор.

$[\text{основ.}_i]$ – представляет собой равновесную концентрацию i -го основания, получаемого при реакции:



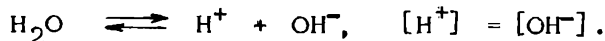
а кислота j получается при реакции:



В зависимости от конкретных условий это уравнение может иметь очень простой вид.

§ 23. Титрование сильных кислот сильными основаниями (и наоборот)

Для расчета $[\text{H}^+]$ в процессе титрования применяют приведенную выше формулу. Титрование проводят в водном растворе, вода слабый электролит:



Если добавить в воду сильную кислоту в концентрации a , то суммарная концентрация ионов водорода будет равна:

$$[\text{H}^+] = a + [\text{OH}^-].$$

Если добавить в этот раствор сильное основание в концентрации β , то

$$[\text{H}^+] = a - \beta + [\text{OH}^-] = a - \beta + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды.

Таким образом, в процессе титрования сильной кислоты сильным основанием равновесная концентрация ионов водорода складывается из ионов водорода сильной кислоты и ионов водорода, образующихся при диссоциации воды. Концентрация последних ничтожно мала, и если раствор сильной кислоты не очень разбавлен, ею можно пренебречь.

Расчет и построение кривой титрования соляной кислоты щелочью

Для титрования взято 100 мл 0,1 М кислоты. Молярная концентрация щелочи такая же (0,1 М).

До прибавления щелочи (начало кривой титрования):

$$[H^+] = 10^{-1}, \quad \text{pH } 1.$$

По мере прибавления в титруемый раствор щелочи между ней и кислотой будет протекать реакция, концентрация кислоты будет уменьшаться, pH раствора увеличиваться. Например, если в раствор прибавлено 90 мл щелочи, то общий объем раствора станет равным 190 мл, в нем останется 10 мл неоттитрованной кислоты и, следовательно, ее концентрация будет

$$[H^+] = \frac{10 \cdot 0,1}{190}, \quad \text{pH} = 2,3.$$

Когда в раствор добавлено 100 мл щелочи, достигается точка эквивалентности. В этом случае

$$\alpha = \beta, \quad [H^+] = [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]},$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7}, \quad \text{pH } 7.$$

Обычно рассчитывают pH раствора при добавлении избытка щелочи в титруемый раствор, чтобы проследить дальнейший ход кривой (отвечающий уже титрованию щелочи кислотой). Если добавить в раствор 0,1 мл 0,1 М щелочи, то ее концентрация в объеме 200,1 мл будет

$$\frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = [OH^-], \quad \text{pH } 9,7.$$

В табл. 2 приведены данные для построения кривых титрования, показывающие изменения pH при титровании 100 мл 1 М, 0,1 М, 0,01 М растворов соляной кислоты растворами едкого натра соответствующих концентраций.

На основании этих данных строят кривые титрования в координатах pH – мл (%) титранта (рис. 17). Можно отметить следующие характерные черты кривой титрования сильной кислоты сильным основанием (и наоборот):

- 1) точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности (лежит при pH 7);
- 2) ветви кривой симметричны;

Таблица 2

Изменение pH при титровании 100 мл 1 М, 0,1 М, 0,01 М растворов HCl растворами 1 М, 0,1 М, 0,01 М NaOH соответственно

Прибавлено NaOH, мл	pH		
	1 М HCl	0,1 М HCl	0,01 М HCl
0	0	1,0	2,0
90	1,3	2,3	3,3
98	2,0	3,0	4,0
99	2,3	3,3	4,3
99,9	3,3	4,3	5,3
100 т.э.	7,0	7,0	7,0
100,1	10,7	9,7	8,7
101	11,7	10,7	9,7
102	12,0	11,0	10,0
110	12,7	11,7	10,7

3) в начальной стадии титрования pH раствора изменяется незначительно (ветви кривой почти параллельны оси абсцисс), заметное изменение pH наблюдается при прибавлении последних 10 мл щелочи (или кислоты при титровании щелочи). Резкое изменение pH наблюдается вблизи точки эквивалентности (в пределах $\pm 0,1\%$ прибавленного титранта).

Резкое изменение pH вблизи точки эквивалентности называется скачком титрования. Величина скачка титрования определяет точность титрования; чем больше скачок, тем она выше. При титровании сильных кислот сильными основаниями величина скачка зависит от их концентраций. Как следует из табл. 2, если титруют 1 M растворы, то величина скачка составляет 8 единиц pH (скачок лежит в пределах pH от 3 до 11), при титровании 0,1 M растворов он составляет 6 единиц pH (от 4 до 10) и при титровании 0,01 M растворов он составляет только 4 единицы pH. Скачок зависит также от температуры, что связано с изменением величины K_{H_2O} : так, при $25^\circ C$ $K_{H_2O} = 0,114 \cdot 10^{-14}$, а при $100^\circ C$ $K_{H_2O} = 49 \cdot 10^{-14}$, т.е. если титровать сильную кислоту сильной щелочью при $100^\circ C$, то точка эквивалентности будет лежать при pH 6 и скачок титрования будет меньше.

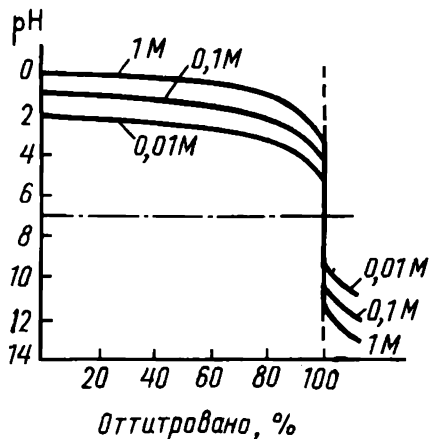
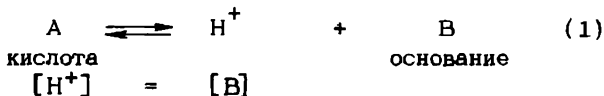


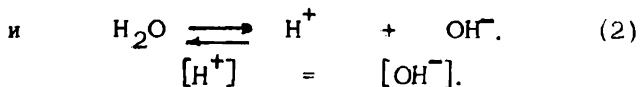
Рис. 17. Кривые титрования 1 M, 0,1 M, 0,01 M растворов соляной кислоты 1 M, 0,1 M, 0,01 M растворами гидроксида натрия соответственно

Как следует из табл. 2, если титруют 1 M растворы, то величина скачка составляет 8 единиц pH (скачок лежит в пределах pH от 3 до 11), при титровании 0,1 M растворов он составляет 6 единиц pH (от 4 до 10) и при титровании 0,01 M растворов он составляет только 4 единицы pH. Скачок зависит также от температуры, что связано с изменением величины K_{H_2O} : так, при $25^\circ C$ $K_{H_2O} = 0,114 \cdot 10^{-14}$, а при $100^\circ C$ $K_{H_2O} = 49 \cdot 10^{-14}$, т.е. если титровать сильную кислоту сильной щелочью при $100^\circ C$, то точка эквивалентности будет лежать при pH 6 и скачок титрования будет меньше.

§ 24. Титрование слабых кислот сильными основаниями

Слабые кислоты диссоциируют в растворе не полностью. Это нужно учитывать. Для расчета кривой пользуются тремя формулами: 1) для расчета $[H^+]$ в растворе слабой кислоты; 2) для расчета $[H^+]$ в растворе слабой кислоты и сопряженного с ней основания; 3) для расчета $[H^+]$ в растворе слабого основания. Эти формулы выводятся следующим образом. В водном растворе слабой кислоты имеют место два кислотно-основных равновесия:





Суммарная концентрация ионов водорода будет определяться двумя этими равновесиями:

$$[\text{H}^+] = [\text{B}] + [\text{OH}^-]$$

или

$$[\text{B}] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-].$$

Если обозначить аналитические концентрации кислоты А и основания В через C_A и C_B соответственно, а их равновесные концентрации через $[A]$ и $[B]$, то $[A] = C_A - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])$; так как аналитическая концентрация кислоты уменьшается на количество ионов водорода, появляющихся в растворе в результате реакции (1), а аналитическая концентрация основания В увеличивается на ту же величину:

$$[\text{B}] = C_B + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]).$$

Из выражения константы кислотности

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[A]}$$

получаем

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{[A]}{[B]}.$$

Подставив в эту формулу значения $[A]$ и $[B]$, получим основную формулу для расчета равновесной концентрации ионов водорода во всех растворах, в которых присутствуют две кислотно-основные системы (уравнения 1 и 2):

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{C_A - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{C_B + ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}.$$

До начала титрования в растворе присутствует только кислота А, $C_B = 0$, и так как в кислом растворе $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$, то

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{C_A - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

Если степень диссоциации кислоты меньше 5%, то $[\text{H}^+] \ll C_A$ и формула для расчета $[\text{H}^+]$ в растворе слабой кислоты приобретает вид:

$$[\text{H}^+]^2 = K_A C_A, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_A C_A}$$

и

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 1/2 \text{p}K_A - 1/2 \lg C_A,$$

где

$$\text{p}K_A = -\lg K_A.$$

Эти уравнения можно использовать для расчета $[\text{H}^+]$ и pH в растворах слабых кислот, которые находятся в виде нейтраль-

ных молекул и в виде катионов BH^+ (например, NH_4^+), но эти уравнения непригодны для растворов кислот – анионов (типа HCO_3^-), так как эти кислоты являются амфипротными соединениями и в их растворе имеют место три кислотно–основные системы.

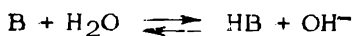
Если титруют кислоту щелочью, то в растворе в процессе титрования присутствуют кислота и сопряженное с ней основание (буферный раствор). В этом случае $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ (раствор кислоты) и основная формула принимает вид

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{C_A - [\text{H}^+]}{C_B + [\text{H}^+]}$$

Если кислота диссоциирует не более чем на 5%, то без погрешности можно считать, что $C_A \gg [\text{H}^+]$ и $C_B \gg [\text{H}^+]$. Отсюда

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{C_A}{C_B}, \quad \text{pH} = \text{p}K_A - \lg \frac{C_A}{C_B}$$

Этой формулой можно пользоваться для расчета всех точек кривой до точки эквивалентности в том случае, если титруемая кислота не очень слабая. В последнем случае вблизи точки эквивалентности становится заметной реакция основания В с водой:



и

$$[\text{HB}] = [\text{OH}^-]$$

Эта реакция происходит тогда, когда еще небольшая часть кислоты А остается неоттитрованной. Поэтому

$$[\text{A}] = C_A - [\text{OH}^-] = C_A - \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

и

$$[\text{B}] = C_B + [\text{OH}^-] = C_B + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

Подставив эти значения в выражение константы кислотности, получим формулу, которой нужно пользоваться для расчета $[\text{H}^+]$ вблизи точки эквивалентности при титровании очень слабых кислот:

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]} = K_A \left\{ \frac{C_A + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}}{C_B + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}} \right\}$$

Когда кислота А полностью оттитрована (точка эквивалентности), в растворе присутствует основание В, в этом случае $C_A = 0$, $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$ и основная расчетная формула принимает вид:

$$[\text{H}^+] = K_A \frac{[\text{OH}^-]}{C_B - [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_A} (C_B - [\text{OH}^-])} = \sqrt{K_B C_B},$$

так как

$$C_B \gg [\text{OH}^-],$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_A}{C_B}},$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_A + 1/2 \lg C_B.$$

Ниже приведены расчет и построение кривой титрования слабой кислоты сильным основанием (табл. 3). Для титрования взято 100 мл 0,1 М CH_3COOH , концентрация щелочи такая же.

Кривая титрования уксусной кислоты щелочью приведена на рис. 18. Можно отметить следующие характерные черты кривой титрования слабой кислоты сильным основанием:

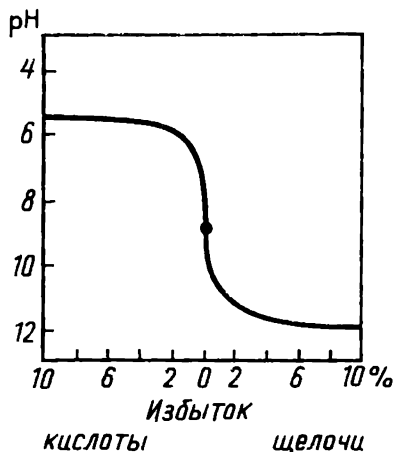


Рис. 18. Кривая титрования 0,1 М раствора уксусной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия

~2 единицы pH (в случае титрования 0,1 М соляной кислоты скачок составляет 6 единиц).

Если титровать кислоты более слабые, то наблюдаются следующие закономерности:

K_A	pH 0,1M раствора кислоты	pH в точке эквивалентности
$1,85 \cdot 10^{-5}$	2,88	8,87
10^{-7}	4,00	9,85
10^{-9}	5,00	11,00

Таблица 3

Изменение pH при титровании 100 мл 0,1 М CH_3COOH 0,1 М раствором щелочи.
 $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$

Прибавлено щелочи, раствора мл	Состав и объем (V, мл)	Вычисление H^+ и pH	Значение pH
0	CH_3COOH $V = 100$	$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}$ $\text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - 1/2 \lg C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	2,88
90	$\text{CH}_3\text{COOH},$ CH_3COO^- $V = 190$	$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = 1,85 \cdot 10^{-5} \frac{10 \cdot 10^{-1} \cdot 190}{190 \cdot 90 \cdot 10^{-1}}$ $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{10 \cdot 0,1}{190}$ $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{90 \cdot 0,1}{190}$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \lg \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$	5,70

99 CH₃COOH,
CH₃COO⁻
V = 199 6,75

99,9 CH₃COOH,
CH₃COO⁻
V = 199,9 7,78

100 CH₃COO⁻ $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 200}{100 \cdot 10^{-1}}}$ 8,87
V = 200

$$(C_{CH_3COO^-} = \frac{10^{-1} \cdot 100}{200})$$

$$pH = 7 + 1/2 pK_{CH_3COOH} + 1/2 \lg C_{CH_3COO^-}$$

100,1 NaOH,
CH₃COO⁻

$$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1}$$

V = 200,1

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14} \cdot 200,1}{0,1 \cdot 0,1}$$

9,70

Таблица 4

Изменение рН при титровании 100 мл 0,1 М NH_3 0,1 М раствором соляной кислоты,
 $K_{\text{NH}_3} = 1,80 \cdot 10^{-5}$

Прибавле- но кисло- ты, мл	Состав и объем (V, мл) раствора	Вычисление $[\text{H}^+]$ и рН	Значение рН
0	NH_3 V = 100	$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}}}$ $\text{pOH} = 1/2 K_{\text{NH}_3} - 1/2 \lg C_{\text{NH}_3}$ $\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} - 1/2 \text{pK}_{\text{NH}_3} + 1/2 \lg C_{\text{NH}_3}$	11,13 8,30
90	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$ V = 190	$\text{pOH} = \text{pK}_{\text{NH}_3} - \lg \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$ $\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pK}_{\text{NH}_3} + \lg \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}}$	
99	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$ V = 199		7,25

99,9	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$			
	$V = 199,9$			6,25
100	NH_4^+	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{NH}_4^+}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}}$		
т.э.	$V = 200$	$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}}$		
		$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - 1/2 \text{p}K_{\text{NH}_3} - 1/2 \lg C_{\text{NH}_4^+}$		5,13
100,1	$\text{NH}_4^+, \text{HCl}$	$[\text{H}^+] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1}$		4,00
	$V = 200,1$			
101	$\text{NH}_4^+, \text{HCl}$			3,00
	$V = 201$			

1. Чем слабее титруемая кислота, тем при более высоких значениях pH лежат начало кривой и точка эквивалентности.
 2. Чем слабее кислота, тем меньше по величине скачок титрования.
 3. У очень слабых кислот ($K_A \sim 10^{-8}$) скачок титрования отсутствует.
- Если на кривой титрования отсутствует скачок, то титровать непосредственно такие кислоты нельзя (см. с.74-75).

§ 25. Титрование слабых оснований сильными кислотами

Для расчета кривой титрования пользуются теми же формулами, что и для расчета кривой титрования слабой кислоты, так как в титруемом растворе присутствуют те же системы: 1) до прибавления титранта раствор содержит слабое основание; 2) в процессе титрования раствор представляет собой буферный раствор; основание - сопряженная с ним кислота; 3) в точке эквивалентности в растворе содержится слабая кислота.

Расчет значений pH при титровании раствора аммиака раствором соляной кислоты приведен в табл. 4, кривая титрования - на рис. 19.

Можно отметить следующие характерные черты кривой титрования слабого основания сильной кислотой:

- 1) точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности и лежит при $pH < 7$;
- 2) кривая несимметрична - ветвь в щелочной области соответствует буферному раствору ($NH_3-NH_4^+$) и имеет пологий характер, pH меняется постепенно по мере прибавления кислоты в раствор, ветвь в кислой области соответствует изменению концентрации сильной кислоты;
- 3) скачок титрования значительно меньше по сравнению со скачком титрования сильного основания той же концентрации (при титровании 0,1 М NH_3 он составляет ~ 2 единицы pH).

Если титровать слабые основания с различными значениями

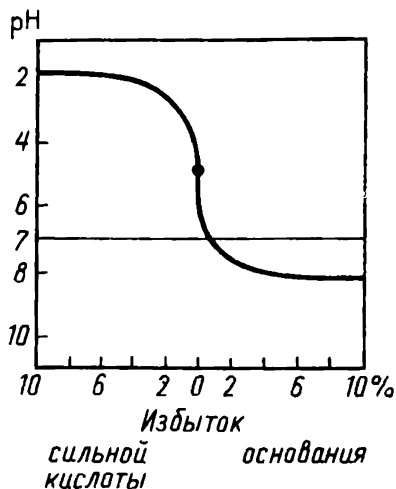


Рис. 19. Кривая титрования 0,1 М раствора аммиака 0,1 М раствором соляной кислоты

констант основности, то чем слабее основание, тем при более низких значениях рН лежит начало кривой титрования и точка эквивалентности сдвигается в более кислую область. Чем слабее основание, тем меньше скачок титрования, у очень слабых оснований он отсутствует, и титровать такие основания непосредственно нельзя.

Титрование слабых кислот слабыми основаниями (например, аммиак уксусной кислотой) в практике встречается очень редко. В этом случае рН раствора изменяется очень постепенно и вблизи точки эквивалентности не наблюдается сколько-нибудь заметного скачка рН, точка эквивалентности лежит в области, близкой к рН 7 (ее положение зависит от соотношения силы кислоты и основания).

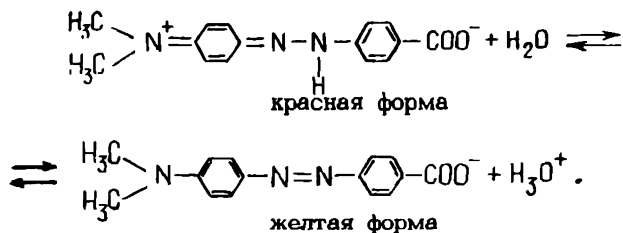
§ 26. Индикаторы в кислотно-основном титровании

Из рассмотренных выше кривых титрования следует, что точка эквивалентности может находиться при самых различных значениях рН. Для определения точки эквивалентности применяют индикаторы. В общем смысле индикаторами можно назвать системы, изменяющиеся с изменением концентрации тех или иных ионов в растворе, причем это изменение должно быть легко наблюдаемо: изменение цвета (цветные индикаторы), появление или исчезновение флуоресценции (флуоресцентные индикаторы), появление или исчезновение осадка (турбидиметрические индикаторы) и др.

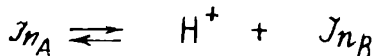
В методах кислотно-основного титрования чаще всего применяют цветные индикаторы, окраска которых зависит от рН. Причем для каждого индикатора окраска меняется в строго определенном интервале значений рН. Эти индикаторы называются кислотно-основными, к ним предъявляются следующие требования: 1) окраска индикатора при различных значениях рН должна явно различаться; 2) изменение цвета индикатора должно происходить резко в небольшом интервале значений рН; 3) окраска индикатора должна быть интенсивной; 4) количество кислоты или основания, необходимое для изменения окраски индикатора, должно быть настолько мало, чтобы не искажались результаты титрования; 5) изменение окраски индикатора должно быть обратимым процессом.

Эти требования ограничивают выбор индикаторов, и несмотря на то что имеется большое количество веществ, обладающих индикаторным действием, наиболее часто применяются только около 20. Почти все цветные индикаторы являются органическими красителями. Они являются слабыми электролитами, обладающими кислотно-основными свойствами. Процесс перехода протона (потеря его или приобретение молекулой красителя) сопровождается изменением структуры молекулы, что приводит

к изменению цвета индикатора. Например, в растворе индикатора метилового красного наблюдается следующее равновесие:



Таким образом, индикатор – это кислотно-основная пара, и равновесие в растворе может быть описано следующим уравнением:



индикатор – кислота индикатор – основание
(кислотная форма индикатора) (основная форма индикатора)

Константа равновесия:

$$K_{Jn}^T = \frac{a_{\text{H}^+} a_{J_{nB}}}{a_{J_{nA}}}$$

J_{nA} и J_{nB} имеют различную окраску, поэтому окраска индикатора в растворе определяется соотношением равновесных концентраций кислотной и основной форм:

$$\frac{[J_{nA}]}{[J_{nB}]}$$

Это отношение можно выразить через константу равновесия:

$$\frac{[J_{nA}]}{[J_{nB}]} = \frac{a_{\text{H}^+} f_{J_{nB}}}{K_{Jn}^T f_{J_{nA}}}$$

Если это уравнение записать в логарифмической форме и преобразовать для вычисления pH, то

$$-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH} = \text{p}K_{Jn}^T + \lg \frac{[J_{nA}]}{[J_{nB}]} + \lg \frac{f_{J_{nB}}}{f_{J_{nA}}}$$

Концентрационная константа индикатора K_{Jn}^C определяется из уравнения

$$\text{p}K_{Jn}^C = \text{p}K_{Jn}^T + \lg \frac{f_{J_{nB}}}{f_{J_{nA}}}$$

Равновесие индикаторной реакции при любой данной ионной силе (т.е. при постоянстве $\frac{f_{J_{nB}}}{f_{J_{nA}}}$) может быть описано уравнением

$$\text{pH} = \text{p}K_{Jn}^C + \frac{[J_{nB}]}{[J_{nA}]} \quad (\text{УГ.1})$$

Титрование обычно проводят в отсутствие побочных реакций, но с влиянием ионной силы и температуры на $K_{\mathcal{J}n}^C$ нужно считаться. Вообще, влияние электролитов на окраску индикаторов достаточно сложно. Кроме влияния на равновесие ($K_{\mathcal{J}n}^C$) электролиты могут менять интенсивность окраски одной или обеих форм индикатора. Поэтому ионная сила при титровании не должна быть слишком высокой.

Из уравнения (У I.1) следует, что при постепенном изменении рН перемена цвета индикатора происходит не сразу, а постепенно и что для каждого значения рН имеется определенное соотношение обеих форм индикатора в растворе, определяющее его окраску.

Человеческий глаз имеет определенную чувствительность к окраскам, и, хотя каждая из форм индикатора всегда присутствует в растворе, существует минимальное ее количество, которое может уловить глаз в присутствии большого количества другой формы. Поэтому изменение цвета индикатора наблюдается лишь в определенных границах рН. Эти границы не имеют теоретического значения, их определяют обычно с помощью буферных растворов, и они лишь показывают, между какими значениями рН наблюдается изменение цвета индикатора.

Можно принять, что глаз начинает улавливать изменение окраски, если в растворе присутствует не менее 10% одной из форм. Так, можно уже наблюдать кислотную форму индикатора наряду с большим количеством основной, если

$$\frac{[\mathcal{J}n_A]}{[\mathcal{J}n_B]} = \frac{1}{10},$$

и, наоборот, можно уже различать основную форму индикатора, если

$$\frac{[\mathcal{J}n_A]}{[\mathcal{J}n_B]} = \frac{10}{1}.$$

Подставив эти значения в уравнение (У I.1), получим

$$\text{pH} = \text{p}K_{\mathcal{J}n}^C \pm 1.$$

Интервал значений рН, между которыми происходит изменение окраски индикатора, называется интервалом перехода индикатора. Для большинства индикаторов он лежит в пределах рН: $\text{p}K_{\mathcal{J}n}^C - 1$ и $\text{p}K_{\mathcal{J}n}^C + 1$, т.е. равен примерно двум единицам рН.

Иногда удобно характеризовать индикатор показателем титрования, который обозначается через рТ. В пределах интервала перехода всегда есть значение рН, при котором наблюдается резкое изменение цвета индикатора, это тот момент, когда заканчивается титрование. Показатель титрования не является точной характеристикой индикатора, его величина близка к $\text{p}K_{\mathcal{J}n}^C$ и находится приблизительно в середине интервала перехода индикатора.

Наиболее часто употребляемые индикаторы имеют следующие значения рТ:

Метиловый оранжевый	4,0
Метиловый красный	5,5
Фенолфталеин	9,0
Тимолфталеин	10,0

§ 27. Выбор индикатора при титровании.

Индикаторные ошибки титрования

Имеются индикаторы с самыми различными величинами констант диссоциации, а следовательно, и с различными интервалами перехода, лежащими при различных значениях рН. Следовательно, всегда можно при титровании выбрать индикатор, изменение цвета которого будет происходить при нужном рН.

Основой для выбора индикатора является кривая титрования. Следует выбрать такой индикатор, у которого интервал перехода включает значение рН, титруемого раствора в точке эквивалентности. Если скачок титрования велик, то можно пользоваться несколькими индикаторами, интервалы перехода которых лежат внутри скачка титрования. В качестве примера можно рассмотреть титрование 1 М соляной кислоты 1 М щелочи. В этом случае в точке эквивалентности рН 7 скачок титрования составляет 8 единиц рН (от 3 до 11). Любой индикатор, имеющий интервал перехода в области рН 3–11, пригоден для титрования. Если, например, выбирают метиловый оранжевый с интервалом перехода 3,1–4,4 (рТ 4), то когда оттитровано 99,9% кислоты, раствор имеет рН 3,3 и метиловый оранжевый находится в кислотной форме (красный цвет), добавление 0,1% щелочи до т.э. приводит к резкому увеличению рН раствора до 7, и индикатор резко изменяет цвет в желтый. Если выбирают фенолфталеин, имеющий интервал перехода 8–9,8, то в точке эквивалентности (рН 7) он находится в бесцветной форме, добавление лишней капли щелочи резко меняет рН титруемого раствора (избыток щелочи 0,1% увеличивает рН до 10,7) и индикатор приобретает красно-фиолетовую окраску. Таким образом, в данном случае можно титровать как с метиловым оранжевым, так и с фенолфталеином, т.е. индикаторами, имеющими интервал перехода как в кислой, так и в щелочной области.

При титровании слабых кислот сильными основаниями точка эквивалентности лежит в щелочной области, поэтому нужно выбирать индикатор, имеющий интервал перехода в щелочной области, при титровании слабых оснований сильными кислотами применяют индикаторы, имеющие интервал перехода в кислой области.

Из сказанного ясна роль скачка титрования – только резкое изменение рН вблизи точки эквивалентности приводит к резкому

изменению цвета индикатора в пределах $\pm 0,1$ мл прибавленного титранта. Поэтому нельзя непосредственно титровать очень слабые кислоты и слабые основания сильными основаниями и кислотами соответственно, так как при отсутствии скачка рН в титруемом растворе меняется постепенно и также постепенно происходит изменение цвета индикатора, что не дает возможности практически установить конец титрования. Из сказанного также ясно, что рН в точке эквивалентности несколько отличается от того рН, при котором изменяет свой цвет индикатор. Поэтому различают точку эквивалентности и конечную точку титрования. Несовпадение этих точек вызывает индикаторную ошибку, т.е. индикаторная ошибка возникает оттого, что индикатор меняет цвет несколько раньше или позже точки эквивалентности.

Вычисление индикаторных ошибок титрования

Вычисление ошибок титрования имеет большое значение, так как дает возможность контролировать правильность выбора индикатора.

1. Вычисление индикаторных ошибок титрования при титровании сильных кислот сильными основаниями (и наоборот).

Если проводят титрование M молярной кислоты, взятой в объеме V_1 до конечной точки титрования, в которой объем титруемого раствора будет $- V_2$, и если выбран индикатор с рТ 4, то концентрация кислоты до титрования равна

$$[H^+] = \frac{MV_1}{1000}.$$

Концентрация кислоты в конечной точке титрования равна

$$[H^+] = \frac{10^{-4} V_2}{1000}.$$

Отсюда ошибку (x) титрования вычисляют из пропорции

$$\frac{MV_1}{1000} - 100\%,$$

$$\frac{10^{-4} V_2}{1000} - x\% \quad x\% = \text{о.т.} = \frac{10^{-4} V_2}{MV_1} \cdot 100. \quad (\bar{V}.2)$$

Различают "Н-ошибку" и "ОН-ошибку". Если в растворе присутствует избыток ионов водорода по сравнению с концентрацией их в точке эквивалентности, то это "Н-ошибка", если, наоборот, в растворе присутствует избыток ионов OH^- по сравнению с их концентрацией в точке эквивалентности, то это "ОН-ошибка".

В формулу (УГ.2) подставляют концентрации (10^{-pT}) тех ионов,

которые вызывают ошибку (H^+ или OH^-). Важен также знак ошибки, т.е. недотитрован (-) до точки эквивалентности, или перетитрован (+) раствор. В качестве примера можно рассмотреть титрование 0,1 М HCl 0,1 М раствором щелочи.

pH в точке эквивалентности 7, $V_1 = 100$, $V_2 = 200$. Индикатор метиловый оранжевый, pT 4.

$$\chi\% = \text{о.т.} = \frac{10^{-4} \cdot 200}{100 \cdot 10^{-1}} = -0,2\%$$

Титрование заканчивается при pH 4 (а не 7), раствор недотитрован, знак ошибки (-), в растворе избыток ионов H^+ по сравнению с точкой эквивалентности, поэтому получена "H-ошибка".

Если в тех же условиях титрования применить фенолфталеин (pT 9), то ошибка в этом случае вызывается избытком ионов OH^- по сравнению с их концентрацией в точке эквивалентности и является "OH-ошибкой", раствор перетитрован, знак ошибки (+). В формулу нужно подставить концентрацию ионов OH^- :

$$10^{-(14-pT)} = 10^{-5},$$

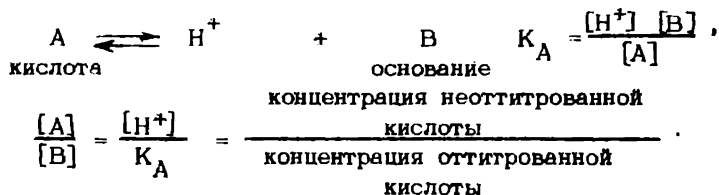
$$\chi\% = \text{о.т.} = \frac{10^{-5} \cdot 200}{100 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = +0,02\%$$

Если титруют щелочь кислотой, то характер ошибки не меняется ("H- или OH-ошибка"), их численные значения те же самые, но знаки ошибок меняются на обратные.

2. Вычисление индикаторных ошибок титрования при титровании слабых кислот сильными основаниями и слабых оснований сильными кислотами.

Когда титруют слабые кислоты или слабые основания, то говорят не об "H- или OH-ошибках", а о кислотных и основных ошибках, потому что в титруемых растворах остаются неоттитрованными не свободные H^+ или OH^- -ионы, а недиссоциированные молекулы кислоты или основания.

Для расчета ошибок используют константы кислотности или соответственно константы основности



Зная pT индикатора и константу кислотности, можно найти это отношение.

При титровании 100 мл 0,1 М CH_3COOH ($K_{CH_3COOH} \approx 2 \cdot 10^{-5}$) 0,1 М раствором щелочи pH в точке эквивалентности

8,87. Если взять индикатор с $pT = 5$, то

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{10^{-5}}{2 \cdot 10^{-5}} = \frac{1}{2},$$

3 части - 100%

1 часть - x

x% = о.т. = -33,33%.

Это показывает, что при титровании слабых кислот нужно выбирать индикатор, интервал перехода которого лежит в щелочной области.

Если взять индикатор с $pT = 8$, то

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{10^{-8}}{2 \cdot 10^{-5}} = \frac{10^{-3}}{2} \text{ о.т. } \approx -0,05\%$$

(остается 0,05% неоттитрованной кислоты - кислотная ошибка).

Если взять индикатор с $pT = 9$, то, раствор уксусной кислоты будет перетитрован и положительная ошибка будет вызвана избытком OH^- -ионов, т.е. будет иметь место "OH-ошибка", которая вычисляется так же, как и в случае титрования сильных кислот и оснований:

$$x\% = \text{о.т.} = \frac{10^{-(14-pT)} V_2}{10^{-1} V_1} \cdot 100 = \frac{10^{-5} \cdot 200}{10^{-1} \cdot 100} \cdot 100 = +0,02\%.$$

В заключение рассмотрения индикаторов следует обратить внимание на то, что при титровании имеет значение концентрация вводимого в раствор индикатора.

Индикаторы обладают кислотно-основными свойствами, естественно, что они реагируют с титрантом или исследуемым раствором, внося определенную ошибку в результаты титрования. По этой причине концентрация индикатора в титруемом растворе должна быть не больше, чем это необходимо для наблюдения четкого изменения окраски раствора при достижении конечной точки титрования. Кроме этого нужно иметь в виду, что для одноцветных индикаторов появление окраски будет зависеть от их концентрации, так как

$$\frac{[H^+][I_{нБ}]}{[I_{нА}]} = K_{I_n}^C, \quad [H^+] = \frac{K_{I_n}^C}{[I_{нБ}]} [I_{нА}].$$

Если в растворе будет большее количество индикатора, то в конечной точке титрования и H^+ будет выше, а pH , естественно, ниже. Поэтому при титровании с одноцветными индикаторами в серию опытов нужно брать всегда одно и то же количество индикатора, необходимое для четкого фиксирования конечной точки титрования.

§ 28. Применение кислотно-основного титрования

1. Титрование смеси кислот

Возможны три случая титрования смеси кислот: титрование смеси сильных кислот, титрование смеси сильной и слабой кислот, титрование смеси слабых кислот.

Титрование смеси сильных кислот

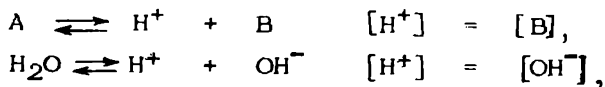
В растворе сильных кислот равновесие, например, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, нацело сдвинуто вправо, т.е. по силе такие кислоты, как хлорная, серная, азотная, соляная, нивелированы в водных растворах до уровня гидратированного протона. Поэтому концентрация смеси сильных кислот является суммой их концентраций. Если концентрации двух сильных кислот равны a_1 и a_2 , то суммарная концентрация кислоты, а следовательно, и $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = a_1 + a_2 = a.$$

Кривая титрования смеси сильных кислот ничем не будет отличаться от кривой титрования одной сильной кислоты с концентрацией, равной сумме концентраций кислот, она будет иметь один скачок титрования, и в точке эквивалентности рН будет равен семи.

Титрование смеси сильной и слабой кислот

В этом случае нужно различать: 1) титрование смеси сильной кислоты и очень слабой ($K_A \sim < 10^{-7}$) и 2) титрование смеси сильной кислоты и кислоты сравнительно сильной ($K_A \sim \sim 10^{-5}$). В первом случае если сильная кислота взята в молярной концентрации a , а слабая кислота в молярной концентрации C_A , то для расчета концентрации водородных ионов нужно учитывать равновесия в растворе

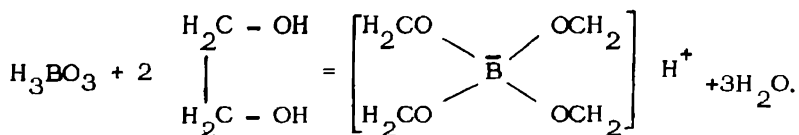


тогда суммарная концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = a + [\text{B}] + [\text{OH}^-].$$

По условию $a \gg [\text{B}] + [\text{OH}^-]$. Поэтому без погрешности можно считать, что в растворе $[\text{H}^+] = a$, т.е. будет определяться концентрацией сильной кислоты. Например, при титровании смеси соляной кислоты с борной ($K_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 6 \cdot 10^{-10}$) даже в

присутствии ничтожно малых количеств соляной кислоты борная будет находиться в недиссоциированном состоянии. Поэтому при титровании этой смеси щелочью соляная кислота будет полностью оттитрована, прежде чем начнется диссоциация борной кислоты. Однако в данном конкретном случае борную кислоту как очень слабую непосредственно оттитровать нельзя. Но можно использовать способность борной кислоты вступать в реакцию комплексообразования с многоатомными спиртами с образованием комплексных кислот с большими константами кислотности. Например, с гликолем:



Борная кислота, реагируя с глицерином, взятым в концентрации 1 М, дает комплексную кислоту уже с рК 6,5, если концентрация глицерина 3,5 М, то образующая комплексная кислота имеет рК 5,7. Практически после оттитрования соляной кислоты в раствор добавляют тот или иной многоатомный спирт и оттитровывают борную кислоту. Кривая титрования будет иметь два скачка и две точки эквивалентности.

При титровании сильной кислоты в смеси с кислотами, имеющими константы кислотности $\sim 10^{-5}$ и выше, диссоциация слабой кислоты начинается до точки эквивалентности, соответствующей оттитровыванию сильной кислоты, что приводит к невозможности оттитровывания сильной кислоты из-за отсутствия заметного скачка титрования. Такие смеси титруют обычно потенциометрическим методом, используя для титрования две порции раствора: в одной оттитровывают обе кислоты, в другую добавляют органический растворитель, чаще всего ацетон, для подавления диссоциации слабой кислоты и оттитровывают одну сильную.

Титрование смеси слабых кислот

Практически наиболее интересен случай титрования многоосновных кислот, так как, например, фосфорная кислота H_3PO_4 — это раствор эквимолярной смеси трех кислот: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} — с константами K_1 , K_2 , K_3 соответственно.

Для построения кривой титрования таких смесей нужно знать изменение рН при титровании. Если титровать многоосновную, в частности двухосновную, кислоту H_2A , то для раствора этой кислоты и любого количества прибавленного титранта — щелочи имеет место следующее соотношение, вытекающее из значений констант кислотности:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} K_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}]} K_2$$

или

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} : \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}]} = K_2 : K_1.$$

Величины $\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]}$ и $\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}]}$ являются обратными отношениями оттитрованности первой (H_2A) и второй кислот (HA^-) и они пропорциональны константам кислотности. Если отношение констант велико (кислоты значительно отличаются по силе), то вначале будет полностью оттитрована более сильная кислота, а количество образующегося основания A^{2-} будет ничтожно и им можно пренебречь. Показано, что если $K_1:K_2 \geq 10^4$, то каждая из кислот будет титроваться в отдельности и кривая титрования будет представлять собой кривую титрования эквимольной смеси двух кислот и будет иметь два скачка и две точки эквивалентности. Если $K_1:K_2 < 10^4$, то обе кислоты будут титроваться одновременно и кривая будет иметь один скачок и одну точку эквивалентности.

Расчет кривой титрования двухосновной кислоты при $K_1 : K_2 \geq 10^4$

До прибавления щелочи в титруемый раствор (начальная точка на кривой) в растворе имеют место следующие равновесия:



При условии, что $K_1 \gg K_2$, без большой погрешности можно считать, что $[\text{H}^+] = [\text{HA}^-]$, т.е. можно пользоваться для расчета концентрации водородных ионов той же формулой, что и при расчете концентрации водородных ионов в растворе одной слабой кислоты:

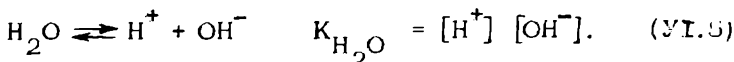
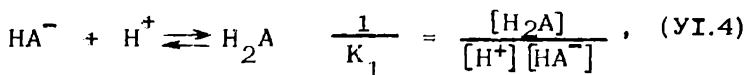
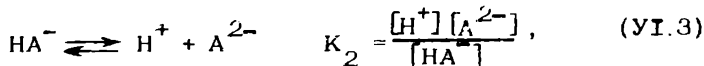
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1(C_A - [\text{H}^+])} \approx \sqrt{K_1 C_A}.$$

где C_A - аналитическая концентрация кислоты H_2A , а K_1 - ее первая константа кислотности.

В процессе титрования первой кислоты в растворе присутствуют кислота H_2A и сопряженное с нею основание (кислота HA^-), учитывая, что $K_1 \gg K_2$, расчет концентрации водородных ионов проводят по формуле буферного раствора:

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{C_{\text{H}_2\text{A}}}{C_{\text{HA}^-}}.$$

Когда первая кислота будет полностью оттитрована (первая точка эквивалентности), в растворе будет находиться кислота HA^- , которая является и основанием. Поэтому в растворе будут иметь место следующие три равновесия:



Концентрация ионов водорода складывается из тех его количеств, которые образуются по уравнениям (VI.3) и VI.5), за вычетом количества ионов, участвующих в реакции (VI.4)

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}].$$

Используя приведенные выше константы, получим

$$[\text{H}^+] = K_2 \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_1}.$$

После преобразования

$$[\text{H}^+]^2 (K_1 + [\text{HA}^-]) = K_1 K_2 [\text{HA}^-] + K_1 K_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 (K_2 [\text{HA}^-] + K_{\text{H}_2\text{O}})}{K_1 + [\text{HA}^-]}}.$$

Это уравнение упрощается при следующих допущениях. Если C является аналитической концентрацией соли, образующейся в результате оттитрования первой кислоты, то $[\text{HA}^-] \approx C$, далее $K_{\text{H}_2\text{O}} \ll K_2 C$

$$\text{и } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C}{K_1 + C}}.$$

Обычно $C \gg K_1$, поэтому применяемая для расчета $[\text{H}^+]$ в первой точке эквивалентности формула имеет вид

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}.$$

При дальнейшем прибавлении щелочи в раствор оттитровывается вторая кислота HA^- с константой K_2 . В процессе титрования в

растворе находятся эта кислота и сопряженное с ней основание A^{2-} . Расчет концентрации водородных ионов проводят по формуле буферного раствора:

$$[H^+] = K_2 \cdot \frac{C_{HA^-}}{C_A^{2-}}$$

Когда кислота HA^- будет полностью оттитрована (вторая точка эквивалентности), в растворе будет присутствовать только основание A^{2-} и

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_2}{C_A^{2-}}}$$

В качестве примера можно рассмотреть титрование 0,1 М раствора H_3PO_4 щелочью

$$K_{H_3PO_4} = 7,08 \cdot 10^{-3},$$

$$K_{H_2PO_4^-} = 6,17 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{HPO_4^{2-}} = 4,68 \cdot 10^{-13},$$

$$K_1 : K_2 \approx 10^5, \quad K_2 : K_3 \approx 10^5.$$

Следовательно, эти три кислоты могут быть оттитрованы раздельно и теоретически кривая титрования должна иметь три скачка и три точки эквивалентности.

Расчет $[H^+]$ и pH при титровании фосфорной кислоты и выбор индикатора

До прибавления щелочи в раствор

$$[H^+] = \sqrt{7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 3 \cdot 10^{-2}; \text{ pH } 1,62.$$

До первой точки эквивалентности в растворе находятся H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$:

$$[H^+] = K_1 \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{H_2PO_4^-}}$$

Когда первый ион водорода полностью оттитрован (первая точка эквивалентности),

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 6,17 \cdot 10^{-8}}; \text{ pH } 4,66.$$

В качестве индикатора для установления конечной точки титрования применяют обычно метиловый оранжевый (pT 4).

Далее титруют кислоту H_2PO_4^- . До второй точки эквивалентности расчет проводят по формуле

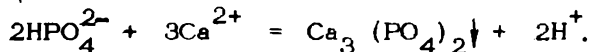
$$[\text{H}^+] = K_2 \frac{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{C_{\text{HPO}_4^-}}.$$

Когда второй ион водорода полностью оттитрован (вторая точка эквивалентности),

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_2 K_3} = \sqrt{6,17 \cdot 10^{-8} \cdot 4,68 \cdot 10^{-13}}; \text{pH } 9,60.$$

В качестве индикатора для установления конечной точки титрования применяют тимолфталеин (pT 10). Можно применять и фенолфталеин (pT 9), если титруемый раствор насытить хлоридом натрия. Увеличение ионной силы раствора сдвигает интервал перехода фенолфталеина в более щелочную область, и титрование достаточно точно.

После оттитровывания второго иона водорода в растворе остается кислота HPO_4^{2-} ($K_3 = 4,68 \cdot 10^{-13}$). Непосредственно оттитровать такую слабую кислоту невозможно. Если есть необходимость оттитровать последний ион водорода фосфорной кислоты, то прибегают к косвенному методу. После оттитровывания двух первых протонов в раствор добавляют соль кальция:



Выделившиеся ионы водорода оттитровывают щелочью, применяя в качестве индикатора фенолфталеин. Кривая титрования фосфорной кислоты имеет два скачка и две точки эквивалентности (рис. 20).

Практически важно также титрование угольной кислоты H_2CO_3 . Константы кислотности H_2CO_3 и HCO_3^- равны: $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 5,0 \cdot 10^{-11}$, $K_1 : K_2 \approx 10^4$. Теоретически возможно оттитровать каждый протон угольной кислоты в отдельности, т.е. получить кривую титрования с двумя скачками и двумя точками эквивалентности. Но величина K_2 слишком мала, поэтому непосредственно можно оттитровать только первый водород, и кривая титрования имеет один скачок и одну точку эквивалентности (pH 8,36), которую устанавливают, титруя раствор угольной кислоты в присутствии фенолфталеина.

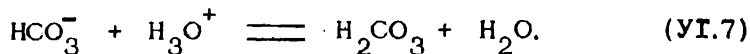
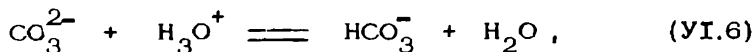
2. Титрование солей

В практике анализа часто встречается необходимость определения количеств солей слабых кислот, например карбоната,

гидрокарбоната, тетрабората натрия, солей слабых оснований, например аммонийных.

Титрование карбоната натрия

Многозарядные анионы являются многокислотными основаниями, способными последовательно присоединять протоны:



Используя эти протолитические реакции, можно определять количества Na_2CO_3 и NaHCO_3 , титруя их растворы кислотой, и, наоборот, имея растворы Na_2CO_3 известной концентрации, определять количество кислот. Кривые титрования карбоната натрия сильной кислотой и титрования угольной кислоты щелочью, естественно, совпадают, как и формулы для расчета $[\text{H}^+]$ и pH.

До титрования в растворе карбоната натрия содержится основание CO_3^{2-} , концентрация ионов водорода

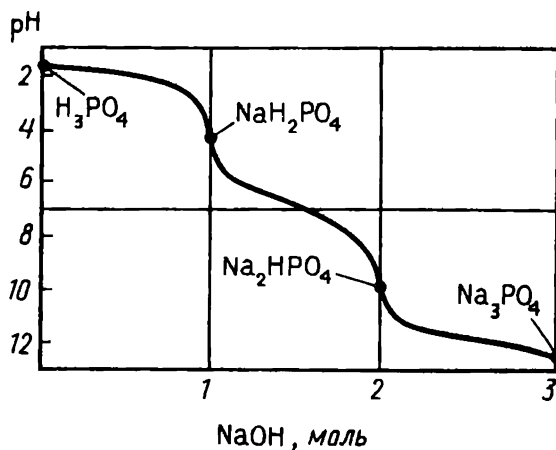


Рис. 20. Кривая титрования 0,1 М раствора фосфорной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_{HCO_3^-}}{C_{CO_3^{2-}}}}$$

При прибавлении кислоты в титруемый раствор образуется амфолит HCO_3^- , расчет pH проводится по формуле буферного раствора. Когда весь карбонат-ион перейдет в гидрокарбонат (первая точка эквивалентности), т.е. когда будет оттитрована половина карбоната натрия (уравнение У.1.6), расчет концентрации ионов водорода проводят по формуле:

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3^-}}, \quad pH = 8,36.$$

Оттитровывают половину карбоната натрия, применяя в качестве индикатора фенолфталеин. Но титрование можно продолжить (по уравнению У.1.7), оттитровав весь карбонат. Во второй точке эквивалентности в растворе присутствует угольная кислота

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2CO_3} C_{H_2CO_3}}$$

Обычно титрование всего карбоната проводят, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый. Но надо иметь в виду, что окраска этого индикатора в присутствии насыщенного раствора угольной кислоты очень чувствительна к присутствию хлорида натрия, образующегося при титровании, в результате чего интервал перехода индикатора смещается в более кислую область. Поэтому при точном титровании для установления конечной точки титрования готовят раствор сравнения, насыщенный CO_2 и содержащий те же количества хлорида натрия и метилового оранжевого, что и титруемый раствор. Титрование проводят до полного совпадения окраски обоих растворов. Можно в качестве индикатора применить метиловый красный. Сразу после появления переходной окраски индикатора титруемый раствор следует прокипятить для удаления CO_2 , охладить и продолжить титрование до резкого изменения цвета раствора из желтого в розовый. В практике анализа часто бывает необходимо определять при совместном присутствии $NaOH$ и Na_2CO_3 , а так же Na_2CO_3 и $NaHCO_3$. Если стоит первая задача, то в исследуемый раствор добавляют фенолфталеин и титруют соляной кислотой до обесцвечивания (первая точка эквивалентности), оттитровывают при этом всю щелочь и половину соды (до $NaHCO_3$). Затем добавляют в раствор метиловый оранжевый и оттитровывают образовавшийся гидрокарбонат до H_2CO_3 . Если V_1 – объем раствора кислоты, пошедший на титрование по фенолфталеину, а V_2 – объем кислоты, пошедший на титрование по метиловому оранжевому, то объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование Na_2CO_3 , будет равен $2V_2$, а пошедший на титрование

NaOH равен $V_1 - V_2$. Естественно, что, зная объемы титранта и его концентрации, находят количество NaOH и Na_2CO_3 в смеси.

Аналогично можно оттитровать и смесь Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Титрование по фенолфталеину соответствует переходу карбоната в гидрокарбонат (V_1), а по метиловому оранжевому соответствует переходу гидрокарбоната в угольную кислоту (V_2). Объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование Na_2CO_3 , будет равен $2V_1$, а пошедший на титрование NaHCO_3 , равен $V_2 - V_1$.

Титрование тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

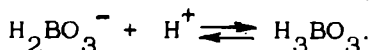
Ионные равновесия в растворе тетрабората достаточно сложны. Для разбавленных (0,1 М) растворов можно считать, что раствор представляет собой (за счет реакции $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ с водой) борную кислоту, наполовину оттитрованную сильным основанием:



т.е. это раствор кислоты и сопряженного с ней основания. Расчет pH этого раствора проводится по формуле буферного раствора:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{H}_3\text{BO}_3} \frac{C_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{C_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}} = K_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 5,75 \cdot 10^{-10}, \text{ pH } 9,24.$$

Если раствор тетрабората натрия титровать кислотой, то будет проходить протолитическая реакция:



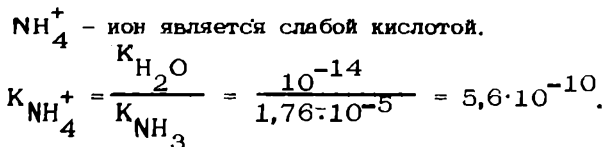
Расчет pH проводят по приведенной выше формуле буферного раствора. В точке эквивалентности раствор будет содержать борную кислоту. При титровании 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_3\text{BO}_3} C_{\text{H}_3\text{BO}_3}} = 8 \cdot 10^{-6}, \text{ pH } 5,1.$$

В качестве индикатора при титровании тетрабората соляной кислотой применяют метиловый оранжевый. Тетраборат можно титровать не только кислотой, но и щелочью, т.е. оттитровывать образующуюся по реакции борную кислоту. В этом случае титруют с фенолфталеином, прибавив предварительно в титруемый раствор какой-либо многоатомный спирт.

Титрование аммонийных солей

С определением аммонийных солей приходится встречаться достаточно часто. Например, при определении азота в органических соединениях, определении нитритов и нитратов их предварительно переводят в аммонийные соли.



Поэтому прямое титрование этой кислоты невозможно.

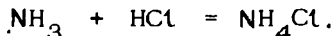
Существует несколько способов косвенного определения аммонийных солей:

1) к определенному объему исследуемого раствора аммонийной соли или к раствору, в котором растворена навеска аммонийной соли, добавляют известный объем титрованного раствора щелочи (в избытке). Раствор нагревают для удаления NH_3 :



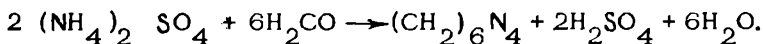
После охлаждения раствора оттитровывают кислотой не вошедшую в реакцию щелочь с метиловым оранжевым или с фенолфталеином;

2) к определенному объему исследуемого раствора аммонийной соли или к раствору, в котором растворена навеска аммонийной соли, добавляют избыток щелочи, раствор нагревают, выделяющийся аммиак отгоняют в сосуд, содержащий известный избыток титрованного раствора соляной кислоты:



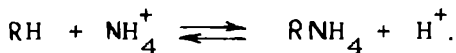
Затем не вошедшую в реакцию соляную кислоту титруют щелочью в присутствии метилового оранжевого (когда вся соляная кислота будет оттитрована, в растворе останется аммонийная соль; pH такого раствора < 7);

3) к раствору соли аммония добавляют формальдегид:



Выделившуюся в эквивалентном аммонийной соли количестве кислоту оттитровывают щелочью в присутствии фенолфталеина;

4) пропускают исследуемый раствор аммонийной соли через колонку с катионообменником в H-форме; при этом протекает реакция ионного обмена:



Выделяющуюся в эквивалентном аммонийной соли количестве кислоту оттитровывают щелочью в присутствии метилового оранжевого или фенолфталеина.

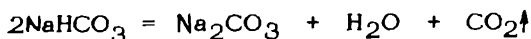
Глава III
ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ
ПО КИСЛОТНО-ОСНОВНОМУ ТИТРОВАНИЮ

§ 29. Приготовление растворов

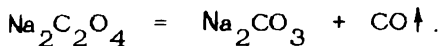
Первичные стандарты

Методика приготовления растворов первичных стандартов описана выше (см. с. 58). В качестве первичных стандартов применяют следующие вещества.

1. Карбонат натрия Na_2CO_3 применяют для стандартизации кислот. Химически чистый препарат получают прокаливанием при $270\text{--}300^\circ\text{C}$ химически чистого гидрокарбоната натрия

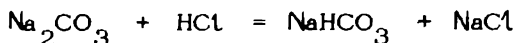


или прокаливанием перекристаллизованного оксалата натрия

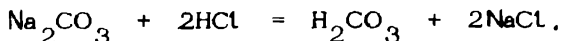


Перед взятием навески карбоната натрия вещество следует прокалить до постоянной массы при $270\text{--}300^\circ\text{C}$ для удаления следов влаги.

Карбонат натрия реагирует с кислотами по уравнениям:



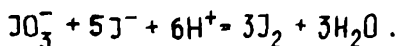
и



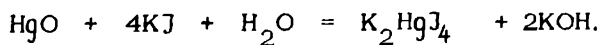
В первом случае для приготовления 1 л 0,1 М раствора берут навеску 10,59 г карбоната натрия. Обычно стандартизацию кислот проводят по второму уравнению (титрование с метиловым оранжевым). В этом случае для приготовления 1 л 0,1 М раствора берут навеску 5,295 г.

2. Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применяют для стандартизации как кислот, так и оснований. В химически чистом виде его получают двойной перекристаллизацией из воды при 60°C и высушиванием до постоянной массы над расплавленным бромидом натрия. Часто перекристаллизованный препарат высушивают на воздухе до воздушно-сухого состояния. Сохранять вещество следует в хорошо закрытых банках, чтобы не происходило потерь кристаллизационной воды. Навеска для приготовления 1 л 0,1 М раствора составляет 19,069 г.

3. Йодат калия KJO_3 применяют для стандартизации кислот, используя реакцию



4. Оксид ртути (II) HgO применяют для стандартизации кислот, которыми оттитровывается щелочь, образующая по реакции:



(Вместо йодида калия может быть использован бромид.)

5. Щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ применяют для стандартизации растворов оснований. В химически чистом виде ее получают перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием на воздухе до воздушно-сухого состояния. Сохраняют препарат в банках с притертыми пробками во избежание потери кристаллизационной воды. Для приготовления 1 л 0,1 М раствора требуется навеска, равная 6,304 г щавелевой кислоты.

6. Гидрофталат калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ применяют для стандартизации оснований. В химически чистом виде его получают перекристаллизацией из воды с последующим высушиванием при 125°C до постоянной массы. Для приготовления 1 л 0,1 М раствора берут 20,423 г гидрофталата калия.

Вторичные стандарты

Вторичными стандартами в кислотно-основном титровании являются растворы сильных кислот (соляной, серной, хлорной) и растворы сильных оснований.

1. Приготовление раствора соляной кислоты

Раствор соляной кислоты возможно получить в качестве первичного стандарта, готовя его специальным способом. Однако этот раствор чаще готовят в качестве вторичного стандарта. Для этого отмеривают мерным цилиндром рассчитанный объем концентрированной кислоты и разбавляют до нужного объема дистиллированной водой. Например, для приготовления 1 л 0,1 М раствора из концентрированного раствора соляной кислоты, имеющего плотность 1,19, нужно найти, используя таблицу, процентное содержание кислоты, соответствующей данной плотности. Оно составляет примерно 38%. Следовательно, в 100 г концентрированного раствора содержится 38 г кислоты, а для приготовления 1 л 0,1 М раствора нужно взять 3,65 г, т.е.

$$\frac{100 \cdot 3,65}{38} = 9,6 \text{ г.}$$

Отвешивать кислоту неудобно, следует перейти к объему:

$$V = \frac{9,6}{1,19} \approx 8 \text{ мл.}$$

Отмеривают кислоту мерным цилиндром и вносят в бутылку, содержащую 1 л. воды. Раствор хорошо перемешивают.

2. Приготовление растворов щелочей

Щелочи всегда загрязнены карбонатами. При растворении щелочи в воде получается раствор, содержащий сильное основание (например, NaOH) и слабое двуокислотное основание (например, Na_2CO_3). Такой раствор неудобен для применения, так как ограничивает выбор индикаторов при титрованиях. Поэтому готовят растворы щелочей без карбонатов. Для этого существует несколько методов.

1. Самым распространенным и простым является метод, основанный на осаждении CO_3^{2-} хлоридом бария в виде BaCO_3 . Обычно при приготовлении раствора щелочи в него вводят рассчитанное количество раствора хлорида бария.

2. Можно приготовить раствор гидроксида натрия без карбоната, используя нерастворимость Na_2CO_3 в концентрированном растворе NaOH. Берут 50 г NaOH и растворяют его в 50 мл воды. Раствор переносят в высокий цилиндр, плотно закрывают цилиндр резиновой пробкой и дают отстояться осадку Na_2CO_3 . Затем отбирают пипеткой (с грушей) часть прозрачного раствора, переносят в бутылку и разбавляют до нужного объема водой, не содержащей H_2CO_3 .

3. Можно готовить раствор гидроксида натрия без карбоната растворением металлического натрия, подвергая его действию паров воды в герметически закрытом сосуде. По растворении металла раствор разбавляют водой, не содержащей H_2CO_3 .

4. Растворы гидроксидов калия и натрия без карбоната можно приготовить растворением их в небольшом количестве безводного этилового спирта, в котором щелочи растворимы, а карбонаты не растворяются. После отделения осадка карбонатов раствор гидроксида разбавляют водой, свободной от H_2CO_3 .

Растворы щелочей необходимо защищать от поглощения ими CO_2 из воздуха. Их обычно хранят в бутылках, плотно закрытых резиновыми пробками с двумя отверстиями: в одно отверстие вставляют стеклянную трубку, содержащую вещество, поглощающее CO_2 , а другое отверстие служит для стеклянной трубки – сифона, через которую производится отбор раствора.

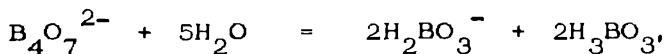
Приготовление раствора гидроксида натрия. Для приготовления 1 л 0,1 М раствора следует взять навеску 4 г, однако навеску следует увеличить, учитывая содержание в щелочи карбоната. Щелочь быстро взвешивают на часовом стекле или в стеклянном стаканчике, пользуясь техническими весами (брать кусочки щелочи можно только пинцетом или шпателем!). Навеску переносят в большой стакан и растворяют в дистиллированной воде. После растворения щелочи раствор переносят в бутылку, ту-

да же добавляют рассчитанное количество 5%-ного раствора хлорида бария. (Количество хлорида бария рассчитывают, зная содержание карбоната в щелочи, избыток хлорида бария по сравнению с рассчитанным должен составлять ~5%.) Раствор щелочи разбавляют до нужного объема, тщательно перемешивают, бутылку закрывают, предохраняя раствор от CO_2 (см. выше), и оставляют перед работой на несколько дней для отстаивания осадка BaCO_3 .

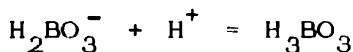
§ 30. Стандартизация растворов

Стандартизация растворов соляной кислоты по тетраборату натрия

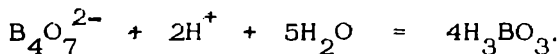
При растворении тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде происходит реакция:



т.е. разбавленный раствор тетрабората натрия можно рассматривать как раствор борной кислоты ($K = 5,83 \cdot 10^{-10}$), наполовину оттитрованный сильным основанием (буферный раствор – раствор кислоты и сопряженного с ней основания). При добавлении кислоты в раствор тетрабората натрия протекает протолитическая реакция



и равновесие смещается в сторону образования кислоты. Суммарно титрование тетрабората кислотой можно представить следующим уравнением:



В точке эквивалентности pH раствора определяется присутствием в нем борной кислоты.

Реагенты:

HCl , 0,1 М раствор.

Индикатор метиловый оранжевый, 0,01%-ный водный раствор.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,1 М раствор.

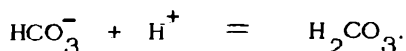
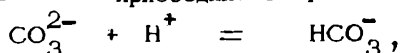
Выполнение определения. Наливают в бюретку раствор соляной кислоты. Отбирают пипетку (10 мл) стандартного раствора тетрабората натрия и переносят его в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 20 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и титруют кислотой до изменения окраски раствора от желтой в розовую. Титровать удобно со свидетелем.

Для приготовления свидетеля (раствора, имеющего окраску,

до которой нужно титровать исследуемый раствор) поступают следующим образом: в коническую колбу емкостью 100 мл вносят 40 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и одну-две капли 0,1 М раствора соляной кислоты до изменения цвета индикатора.

Стандартизация растворов соляной кислоты по карбонату натрия

CO_3^{2-} является двухкислотным основанием, способным последовательно присоединять протоны:



Используя эти протолитические реакции, можно, смещая равновесия, количественно титровать карбонат натрия в растворе. Титровать кислотой можно либо до образования в растворе HCO_3^-

(NaHCO_3), либо до H_2CO_3 . В первом случае оттитровывают половину карбоната натрия, во втором – весь карбонат натрия. Естественно, что если титруют до NaHCO_3 (рН этого раствора 8,36, поэтому титрование проводят с фенолфталеином), то для расчета количества Na_2CO_3 в исследуемом растворе нужно увеличить вдвое объем соляной кислоты, пошедшей на титрование. Если титруют до H_2CO_3 (рН раствора 4,25), то, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый, оттитровывают весь карбонат натрия.

Реагенты

Na_2CO_3 , 0,1 М раствор.

HCl , 0,1 М раствор.

Индикатор – метиловый оранжевый, 0,01%-ный водный раствор.

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор соляной кислоты. Отбирают пипетку (10 мл) стандартного раствора карбоната натрия, переносят его в коническую колбу для титрования (емкостью 100 мл), добавляют одну каплю метилового оранжевого, 20 мл дистиллированной воды и титруют соляной кислотой до изменения цвета индикатора из желтого в оранжевый.

Стандартизация растворов соляной кислоты по гидроксиду натрия (вторичный стандарт)

Благодаря наличию большого скачка рН на кривой титрования и тому, что точка эквивалентности соответствует значению рН 7, сильные кислоты можно титровать сильными основаниями с индикаторами, интервалы перехода которых лежат как при рН < 7, так и при рН > 7.

Реагенты

HCl, 0,1 M раствор.

NaOH, 0,1 M раствор.

Индикаторы – фенолфталеин, метиловый оранжевый.

Титрование с метиловым оранжевым.

Выполнение определения. В бюретку наливают стандартный раствор щелочи и закрывают бюретку трубкой с натронной известью, отбирают 10 мл раствора соляной кислоты и переносят в коническую колбу для титрования (емкостью 100 мл), добавляют сюда же с помощью мерного цилиндра 20 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и титруют раствор щелочью до изменения окраски индикатора. При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться свидетелем. Для его приготовления в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл вносят с помощью мерного цилиндра 40 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и 1–2 капли 0,1 M раствора соляной кислоты до изменения цвета индикатора. (Цвет должен быть промежуточным между розовым и желтым.)

Титрование с фенолфталеином

Выполнение определения. В колбу для титрования помещают с помощью пипетки 10 мл раствора соляной кислоты, 2–3 капли фенолфталеина и титруют стандартным раствором щелочи до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титрование нужно проводить по возможности быстро, раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором CO₂ из воздуха.

Стандартизация растворов гидроксида натрия по щавелевой кислоте

Щавелевая кислота является двухосновной. При титровании многоосновных кислот встречаются два случая. Если отношение констант диссоциации по первой, второй и т.д. степеням велико, а именно если у двухосновной кислоты $K_1 : K_2$ не менее чем 10^4 , то каждый из ионов водорода кислоты H₂A будет оттитрован отдельно, т.е. на кривой титрования будут два скачка и две точки эквивалентности. Если же отношение констант меньше 10^4 , то кислоты будут диссоциировать в растворе и оба иона водорода будут титроваться одновременно, на кривой титрования такой кислоты будет один скачок и одна точка эквивалентности. У щавелевой кислоты $K_{H_2C_2O_4} = 5,36 \cdot 10^{-2}$, $K_{HC_2O_4^-} = 5,42 \cdot 10^{-5}$, а следовательно, будут оттитровываться оба иона водорода, и на кривой титрования будет одна точка эквивалентности.

Реагенты

NaOH, 0,1 М раствор.

$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 0,1 М раствор.

Индикатор - фенолфталеин, 0,05%-ный водноэтанольный раствор (50 г этанола, 50 г воды).

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор гидроксида натрия и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. Отбирают пипеткой 10 мл стандартного раствора шавелевой кислоты и переносят в коническую колбу для титрования (100 мл), добавляют 5-6 капель фенолфталеина и титруют щелочью до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титрование нужно проводить по возможности быстро и раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения им CO_2 из воздуха.

Стандартизация растворов гидроксида натрия по соляной кислоте (вторичный стандарт)

Методику см. с.92.

§ 31. Примеры определений

Определение фосфорной кислоты

Фосфорная кислота является трехосновной. Отношение $K_1:K_2$ и $K_2:K_3$ больше 10^4 , поэтому теоретически можно оттитровать каждый из трех водородных ионов; но так как K_3 очень мала, практически непосредственно можно титровать только первые два водорода, т.е. кислоты H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$, применяя соответствующие индикаторы. Первый ион водорода фосфорной кислоты можно титровать в присутствии метилового оранжевого, второй - тимолфталеина.

Реагенты

NaOH, 0,1 М раствор.

NaH_2PO_4 , 0,033 М раствор.

Индикаторы - метиловый оранжевый, 0,01%-ный водный раствор и тимолфталеин, 0,04%-ный водноэтанольный раствор (50 г этанола, 50 г воды).

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор гидроксида натрия и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. Для титрования H_3PO_4 до $H_2PO_4^-$ отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора фосфорной кислоты, прибавляют 10 мл дистиллированной воды, одну каплю метилового оранжевого и титруют щелочью до изменения окраски раствора из розовой в желтую. Титрование проводят в присутствии свидетеля. В качестве свидетеля применяют 0,033 М раствор NaH_2PO_4 . Для

приготовления свидетеля в коническую колбу мерным цилиндром отбирают 30 мл раствора, к которому прибавляют одну каплю метилового оранжевого.

Для титрования H_3PO_4 до HPO_4^{2-} отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора фосфорной кислоты, прибавляют 10 капель тимолфталейна и титруют щелочью до появления бледно-голубой окраски. Каждое титрование проводят не менее трех раз.

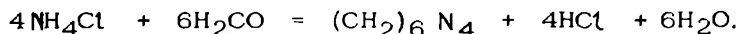
Расчет проводят по следующей формуле:

$$P = \frac{V_1 M V_2 M_2}{V_3 \cdot 1000},$$

где V_1 – объем щелочи, пошедшей на титрование; M – молярная концентрация щелочи; V_2 – объем мерной колбы; V_3 – объем пипетки; P – количество H_3PO_4 , г; M_2 для титрования по метиловому оранжевому равно 98, а для титрования по тимолфталейну–49.

Определение аммонийных солей формальдегидным методом

Одним из самых точных методов определения аммонийных солей является формальдегидный. Он основан на реакции:



Образуемая в результате реакции соли аммония с формальдегидом кислоту титруют щелочью в присутствии фенолфталейна. Этот индикатор необходимо применять, потому что точка эквивалентности лежит при $\text{pH} > 7$, так как в результате приведенной выше реакции образуется слабое основание – гексаметилен-тетрамин; кроме того, формальдегид часто бывает загрязнен муравьиной кислотой, которая также оттитровывается щелочью с образованием соли муравьиной кислоты, которая имеет щелочную реакцию.

Реагенты

NaOH, 0,1 М раствор.

Формальдегид, 20%-ный раствор.

Индикатор – фенолфталейн, 0,05%-ный водноэтанольный раствор (50 г этанола, 50 г воды).

Выполнение определения. Отбирают пипеткой 10 мл исследуемого раствора аммонийной соли в колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют туда же из бюретки 5 мл 20%-ного раствора формальдегида и дают постоять раствору 1–2 мин, затем добавляют 4–5 капель фенолфталейна и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

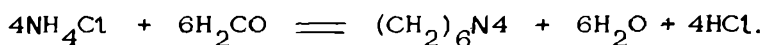
Примечание. В результате титрований нужно ввести поправку на содержание в формальдегиде муравьиной кислоты. Для этого в колбу для титрования отмеряют с помощью бюретки 10 мл раствора формальдегида, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и полученный раствор титруют щелочью. Найденный объем щелочи делят на 2 и вычитают из объема, пошедшего на титрование исследуемого раствора.

Определение хлоридов натрия и аммония
при совместном присутствии
с применением ионного обмена

Сущность метода заключается в том, что определяют общую солевую концентрацию пропуская порции раствора через катионообменник. При этом происходит реакция обмена между катионами раствора и ионами водорода сильнокислотного катионообменника



Выделившуюся в эквивалентном взятой соли количестве кислоту титруют щелочью с индикаторами фенолфталеином или метиловым оранжевым. В другой порции раствора проводят определение аммонийной соли формальдегидным методом. Он основан на реакции (см. выше)



Образующуюся в результате реакции кислоту в количестве, эквивалентном взятой аммонийной соли, титруют щелочью в присутствии фенолфталеина.

Количество хлорида натрия определяют по разности между результатами титрования кислоты, выделившейся после пропускания раствора через колонку с катионообменником (методика "а"), и титрования аммонийной соли (методика "б").

Реагенты

NaOH, 0,1 М раствор.

Формальдегид, 20%-ный раствор.

Индикаторы – фенолфталеин, универсальный.

Катионообменник КУ-2-Н.

Выполнение определения. а) Помещают катионообменник КУ-2-Н в колонку (высота столба катионообменника должна составлять 20–25 см), промывают колонку водой до значений рН5 по универсальному индикатору. После этого опускают уровень воды в колонке до верхнего уровня КУ-2-Н. Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора, вносят в колонку и пропускают этот раствор через колонку со скоростью не выше 1,5–2 мл/мин. Эфлюент собирают в колбу для титрования емкостью 100 мл,

затем добавляют в колонку по 2–3 мл воды (каждый раз спускают уровень воды до уровня катионообменника) и пропускают через колонку с той же скоростью (всего 20–25 мл). В последней порции проверяют значение pH по универсальному индикатору. Оно должно быть равно 5. Если оно ниже, то продолжают промывать колонку водой, как указано выше. Полученный раствор титруют щелочью. Определение проводят 2 раза, пользуясь одной колонкой.

б) Отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора в колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют туда же из бюретки 5 мл 20%-ного раствора формальдегида, дают постоять раствору 1–2 мин, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют щелочью до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титрование проводят 2 раза.

Примечание. В результаты титрований нужно внести поправку на содержание в формальдегиде муравьиной кислоты. Для этого в колбу для титрования отмеряют с помощью бюретки 10 мл раствора формальдегида, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и полученный раствор титруют щелочью. Найденный объем щелочи делят на два и вычитают из объема, пошедшего на титрование анализируемого раствора.

Расчет содержания солей (Р) проводят по формулам:

$$P_{\text{NH}_4\text{Cl}, 2} = \frac{V_1 V_K M M_2 (\text{NH}_4\text{Cl})}{V_2 \cdot 1000},$$

где V_1 – объем щелочи, пошедшей на титрование по методу "б";
 V_K – объем колбы; M – молярная концентрация щелочи; V_2 – объем пипетки; $M_2(\text{NH}_4\text{Cl})$ – молярная масса NH_4Cl .

$$P_{\text{NaCl}, 3} = \frac{(V_3 - V_1) V_K M M_2 (\text{NaCl})}{V_2 \cdot 1000},$$

где V_3 – объем щелочи, пошедшей на титрование по методу "а";
 $M_2(\text{NaCl})$ – молярная масса NaCl .

Определение соляной и борной кислот
при совместном присутствии

Когда титруют смесь сильной и слабой кислот с $K \approx 10^{-7}$, то до начала титрования концентрация ионов H^+ будет практически равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии ионизация слабой кислоты будет полностью подавлена. Поэтому вначале будет оттитрована практически вся сильная кислота, а затем будет оттитровываться и слабая кислота. Борная кислота является очень слабой кислотой ($K = 5,83 \cdot 10^{-10}$), непосредственно ее оттитровать нельзя. Но если в раствор доба-

вить некоторые органические вещества (маннит, глицерин и т.п.), то они образуют с борной кислотой более сильные комплексные кислоты, которые уже можно титровать с таким индикатором, как фенолфталеин.

Реагенты

NaOH, 0,1 М раствор.

Глицерин.

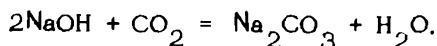
Индикаторы – метиловый оранжевый, фенолфталеин (см. выше).

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор гидроксида натрия и закрывают бюретку трубкой с натронной известью. Отбирают пипеткой 10 мл исследуемого раствора и переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют одну каплю метилового оранжевого и титруют раствором щелочи до перехода окраски индикатора из розовой в желтую. Отмечают объем щелочи, пошедший на титрование в присутствии метилового оранжевого (он соответствует содержанию соляной кислоты в пробе). Затем в титруемый раствор добавляют 10 мл глицерина, хорошо перемешивают содержимое колбы, добавляют 6–7 капель фенолфталеина и продолжают титрование до перехода окраски раствора из желтого в оранжево–красную. Добавляют еще 5 мл глицерина и, если оранжево–красная окраска исчезает, продолжают титрование до ее появления. Объем щелочи, пошедший на титрование раствора в присутствии глицерина и фенолфталеина, соответствует содержанию борной кислоты.

Примечание. Употребляют предварительно отнейтрализованный лаборантом глицерин.

Определение щелочи и карбоната
при совместном присутствии

Твердые щелочи поглощают из воздуха CO_2 и бывают загрязнены карбонатом:



Часто нужно знать содержание NaOH и Na_2CO_3 в смеси. Сущность метода определения этих веществ заключается в том, что исследуемый раствор смеси титруют кислотой в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания раствора (при этом оттитровывают всю щелочь и половину карбоната). Затем в раствор добавляют метиловый оранжевый и титруют до перехода желтой окраски индикатора в розовую. При этом NaHCO_3 переходит в H_2CO_3 .

Реагенты

HCl, 0,1 М раствор.

Фенолфталеин, 0,05%-ный водноэтанольный раствор (см. выше).

Метиловый оранжевый, 0,01%-ный водный раствор.

Выполнение определения. Точную навеску ($\sim 0,8$ г) смеси NaOH и Na_2CO_3 растворяют, раствор помещают в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют до метки водой, не содержащей CO_2 . Раствор перемешивают, отбирают пипеткой 10 мл в колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 5–6 капель фенолфталеина и титруют раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора. Записывают объем кислоты, пошедший на титрование. Затем добавляют в раствор 1–2 капли метилового оранжевого и титруют кислотой до изменения цвета индикатора из желтого в розовый. Записывают объем кислоты, пошедший на титрование с метиловым оранжевым.

Примечание. Если V_1 – объем кислоты, пошедший на титрование с фенолфталеином, а V_2 – объем кислоты, пошедший на титрование с метиловым оранжевым, то молярные концентрации Na_2CO_3 и NaOH равны соответственно:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) 2V_2}{10},$$

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl})(V_1 - V_2)}{10}.$$

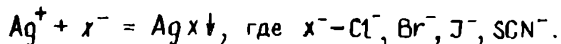
Глава VIII

ОСАДИТЕЛЬНОЕ И КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

I. Осадительное титрование

§ 32. Аргентометрия. Кривые титрования

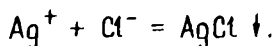
В осадительном титровании применяют реакции образования малорастворимых соединений. Методов осадительного титрования мало, так как только немногие осадки удовлетворяют основному требованию, предъявляемому к реакции в титриметрии, – стехиометричности. Этому требованию удовлетворяют осадки галогенидов серебра, полученные в определенных условиях, некоторые осадки ртути (I), свинца, цинка. Наиболее распространенным является метод, основанный на применении титрованных растворов серебра, – аргентометрия. Этим методом определяют галогениды и роданид-ион, а также серебро по реакциям:



Кривые титрования в осадительном титровании представляют собой кривые изменения концентрации определяемого иона в процессе титрования. Они строятся по тому же принципу, что и кривые титрования в кислотно-основном методе. На оси абсцисс откладывают объем прибавляемого титранта, на оси ординат –

отрицательный десятичный логарифм концентрации определяемого иона.

В качестве примера можно привести расчет кривой титрования 0,1 М раствора хлорид-иона 0,1 М раствором нитрата серебра.



До начала титрования $[\text{Cl}^-] = 10^{-1}$, $p\text{Cl} = 1$.

В процессе титрования концентрация хлорид-ионов представляет собой сумму концентраций неоттитрованного хлорид-иона и хлорид-иона, образующегося в результате диссоциации осадка

$$[\text{Cl}^-] = \underset{\text{неоттитр}}{[\text{Cl}^-]} + \underset{\text{из AgCl}}{[\text{Cl}^-]} \quad (\text{VIII.1})$$

$[\text{Cl}^-]_{\text{неоттитр}}$ выражается дробью, в числителе которой количество неоттитрованного хлорида, а в знаменателе – объем раствора (например, если в раствор добавлено 25 мл раствора серебра, то остается 75 мл 0,1 М раствора хлорид-иона в объеме 125 мл: $[\text{Cl}^-]_{\text{неоттитр}} = \frac{75 \cdot 0,1}{125}$).

Для расчета $[\text{Cl}^-]_{\text{из AgCl}}$ следует допустить, что весь добавленный в раствор нитрат серебра реагирует с образованием AgCl и что достигается равновесие в реакции $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$. В этом случае $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]$. Отсюда можно вычислить $[\text{Ag}^+]$, используя величину K_S^T (растворы имеют сравнительно низкую концентрацию, поэтому коэффициентами активности можно пренебречь, конкурирующие реакции отсутствуют):

$$[\text{Cl}^-]_{\text{из AgCl}} = [\text{Ag}^+] = \frac{K_S^T}{[\text{Cl}^-]}$$

Подставив это выражение в уравнение (VIII.1), получают уравнение для расчета концентрации хлорид-иона в процессе титрования:

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{неоттитр}} + \frac{K_S^T}{[\text{Cl}^-]}$$

Когда концентрация титруемых растворов больше, чем 10^{-3} – 10^{-4} М, вторым членом в этом уравнении можно без погрешности пренебречь.

В точке эквивалентности $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]$; $[\text{Cl}^-]^2 = K_S^T$; $[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_S^T}$. После точки эквивалентности в растворе присутствует избыток ионов серебра, их концентрация может быть вычислена по формуле

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{изб}} + [\text{Ag}^+]_{\text{из AgCl}}$$

Рассуждая аналогично предыдущему, можно при расчетах пренебречь концентрацией ионов серебра, получаемых при диссоциации хлорида серебра.

В табл. 5 приведены вычисленные данные для построения кривой титрования, показывающие изменение pCl при титровании 100 мл 0,1 М раствора хлорида натрия 0,1 М раствором нитрата серебра. Кривая титрования приведена на рис. 21.

Таблица 5

Изменение pCl при титровании 100 мл 0,1 М раствора $NaCl$ 0,1 М раствором $AgNO_3$, $K_{s,AgCl}^T = 1,78 \cdot 10^{-10}$

Прибавлено $AgNO_3$, мл	Вычисление $[Cl^-]$	Значение pCl
0	$[Cl^-] = 10^{-1}$	1,0
90	$[Cl^-] = \frac{10 \cdot 0,1}{190}$	2,3
99,8	$[Cl^-] = \frac{0,2 \cdot 0,1}{199,8}$	4,0
100 т.э.	$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}}$	4,87
100,2	$[Ag^+] = \frac{0,2 \cdot 0,1}{200,2} = 10^{-4}$	
	$[Cl^-] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{10^{-4}}$	5,75

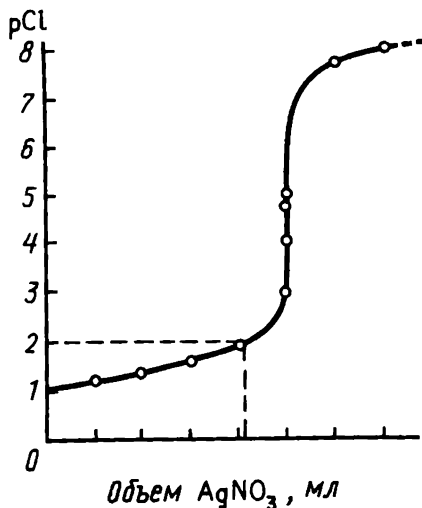


Рис. 21. Кривая титрования 0,1 М раствора хлорида натрия 0,1 М раствором нитрата серебра

На величину скачка в осадительном титровании влияют величина произведения растворимости образующегося соединения и концентрации титруемых растворов. Чем выше концентрации растворов и ниже K_s , тем больше по величине скачок титрования.

§ 33. Определение конечной точки титрования в аргентометрии.

Индикаторные ошибки титрования

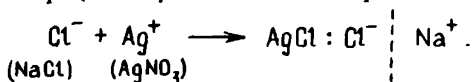
Конечную точку титрования можно определять, не применяя индикаторы, основываясь на адсорбционных свойствах осадков гологенидов серебра. Одним из таких методов является метод титрования до просветления раствора. Например, если титровать йодид натрия нитратом серебра, то образующийся осадок йодида серебра будет адсорбировать на своей поверхности йодид-ионы, частицы осадка приобретают отрицательный заряд, осадок остается в коллоидном состоянии и раствор в процессе титрования остается мутным. Вблизи точки эквивалентности практически все йодид-ионы вступают в реакцию с ионами серебра и последние капли титранта свяжут в AgI и адсорбированные на поверхности йодид-ионы. Стабильность коллоида понижается. Вблизи точки эквивалентности начинается коагуляция осадка. Когда все йодид-ионы прореагируют, раствор над осадком становится прозрачным. В этот момент и заканчивают титрование. Избыточные капли серебра вызывают перезарядку поверхности осадка за счет адсорбции ионов серебра, и раствор вновь становится мутным. Существуют и другие аналогичные методы, они точны, но требуют хороших навыков работы, поэтому в аргентометрии, как и в других методах осадительного титрования, чаще применяют индикаторы.

Определение конечной точки титрования при помощи адсорбционных индикаторов (метод Фаянса)

Этот метод, как и метод титрования до просветления раствора, основан на адсорбционных свойствах осадков. В аргентометрии в качестве индикаторов применяют некоторые слабые органические кислоты, анионы которых способны вступать в реакцию с адсорбированными на поверхности осадка ионами серебра, образуя окрашенные соединения.

Например, при титровании хлорид-иона раствором нитрата серебра применяют натриевую соль флуоресцеина; флуоресцеин является слабой кислотой, анион этой кислоты обладает индикаторными свойствами (Fl^-). В процессе титрования осадок $AgCl$

по правилам адсорбции будет адсорбировать находящиеся в избытке хлорид-ионы, а в качестве противоионов - ионы натрия:



В точке эквивалентности все хлорид-ионы прореагируют с ионами серебра, а ничтожно малый избыток последних приведет к перезарядке поверхности осадка: $\text{AgCl} : \text{Ag}^+ \quad | \quad \text{Jn}^-$. В качестве противоионов будут притягиваться осадком не ионы Cl^- или NO_3^- , а анионы индикатора, образующие с адсорбированными ионами серебра прочное адсорбционное соединение. Это соединение имеет розовый цвет, и в конечной точке титрования зеленоватый цвет раствора флуоресцеина переходит в розовую окраску осадка.

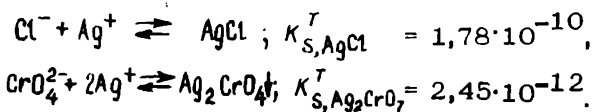
Кроме флуоресцеина применяют и ряд других, аналогично действующих индикаторов, все они, как сказано выше, являются слабыми органическими кислотами. Константы кислотности флуоресцеина $K_A \sim 10^{-7}$, дихлорфлуоресцеина - $K_A \sim 10^{-4}$; наиболее сильная кислота эозин - $K_A \sim 10^{-2}$.

Титрование по методу Фаянса следует проводить при pH, обеспечивающих диссоциацию индикаторов, но не в щелочной среде, в которой образуется осадок оксида серебра. Так хлорид-ион можно титровать с флуоресцеином в интервале pH 6,5-9; несколько в более кислых средах применяют дихлорфлуоресцеин и эозин.

При выборе индикатора нужно учитывать и их индивидуальные свойства. Например, нельзя титровать хлориды в присутствии эозина, так как анион последнего обладает специфической адсорбцией и адсорбируется осадком хлорида серебра сильнее хлорид-ионов. Поэтому осадок окрашивается в розовый цвет уже в самом начале титрования. Напротив, этот индикатор пригоден при титровании бромидов, иодидов и роданидов.

Определение конечной точки титрования по методу Мора

Мор предложил применять в аргентометрии в качестве индикатора раствор хромата калия. Хромат-ион образует с ионами серебра осадок красно-коричневого цвета. Например, при титровании хлорид-иона в титруемом растворе имеют место следующие равновесия:

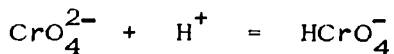


Вначале выделяется менее растворимый осадок хлорида серебра белого цвета. Титровать нужно в таких условиях, чтобы все хлорид-ионы связались с ионами серебра прежде, чем начнет выделяться более растворимый осадок хромата серебра красно-коричневого цвета. Конечная точка титрования должна устанавливаться по первому появлению устойчивой окраски хромата серебра. Очень важно правильно выбрать концентрацию индикатора. Теоретически нужно титровать в таких условиях, чтобы хромат серебра начал осаждаться в точке эквивалентности, когда $[Cl^-] = [Ag^+] = 1,33 \cdot 10^{-5}$ М, т.е. нужно рассчитать концентрацию хромат-иона, необходимую для осаждения серебра, когда его концентрация в растворе достигает $1,33 \cdot 10^{-5}$ М. Этот расчет легко произвести, используя величину $K_{S, Ag_2CrO_4}^T$:

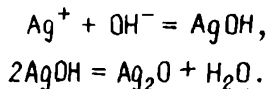
$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{S, Ag_2CrO_4}^T}{[Ag^+]^2} = \frac{2,45 \cdot 10^{-12}}{(1,33 \cdot 10^{-5})^2} = 0,014 \text{ М.}$$

Из-за интенсивной окраски хромата калия, которая мешает наблюдать появление окраски осадка хромата серебра, практически берут индикатор в несколько меньшей концентрации ($\sim 0,005$ М), что не значительно увеличивает ошибку титрования.

Методом Мора определяют хлорид- и бромид-ионы. При титровании йодид- и роданид-ионов получается неотчетливый конец титрования из-за склонности осадков AgI и $AgSCN$ адсорбировать хромат-ионы на своей поверхности. Существенным ограничением этого метода, как и метода Фаянса, является необходимость проведения титрования в узких границах pH. $HCrO_4^-$ имеет низкую константу кислотности ($3,2 \cdot 10^{-7}$). Поэтому при pH ниже 7 концентрация хромат-ионов сильно понижается за счет протолитической реакции



и возрастает ошибка титрования, так как требуется большее количество титранта (Ag^+) для образования осадка галогенида серебра. При pH выше 10 возможны побочные реакции:



Оптимальные значения pH при титровании по Мору лежат в пределах 7-9.

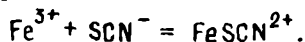
Определение конечной точки титрования по методу Фольгарда

Этот метод применим для прямого титрования серебра и косвенного титрования многих анионов, дающих нерастворимые соли

с серебром. Титрованным раствором является роданид калия или аммония, который образует осадок с ионами серебра:

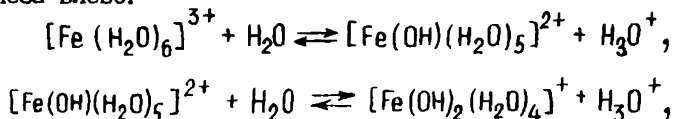


Индикатором служит раствор железоаммонийных квасцов. Ионы железа (III) образуют в кислой среде с роданид-ионом окрашенный в ярко-красный цвет комплексный анион:



Железо (III) и роданид-ион образуют и высшие комплексы ($\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$...), но в методе Фольгарда их образование не имеет практического значения, так как избыток SCN^- -ионов (титранта) невелик.

Титрование проводят в достаточно кислой (0,1–1 М) среде, чтобы сместить равновесие кислотной диссоциации аквакомплексов железа влево:



так как гидроксоионы интенсивно окрашены в желто-коричневый цвет, который затрудняет наблюдение окраски FeSCN^{2+} .

Расчет концентрации индикатора проводят так, чтобы появление устойчивой розовой окраски комплекса FeSCN^{2+} наблюдалось в точке эквивалентности, когда

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{K_{S, \text{AgSCN}}^T} = 1,00 \cdot 10^{-6}.$$

Учитывая, что константа устойчивости комплекса

$$K_1 = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} \approx 138,$$

находят нужную концентрацию железа (III)

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{138 \cdot 1,00 \cdot 10^{-6}};$$

так как экспериментально установлено, что заметную окраску раствору комплекс FeSCN^{2+} придает тогда, когда его концентрация составляет $6,4 \cdot 10^{-6}$ М, следовательно,

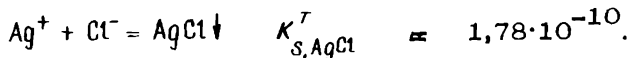
$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{6,4 \cdot 10^{-6}}{138 \cdot 1,00 \cdot 10^{-6}} = 0,046 \text{ М}.$$

Практически, не понижая точности определения серебра, можно взять несколько меньшую концентрацию железа (III), так как, несмотря на достаточно кислую среду, раствор окрашивается за

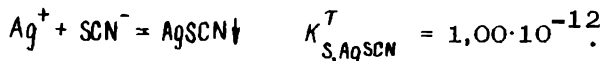
счет образования гидроксокомплексов.

Метод Фольгарда широко применим для определения не только серебра, но и многих анионов. Схема определения такова. К исследуемому раствору аниона добавляют точно отмеренный объем титрованиого раствора нитрата серебра, взятый в избытке, нужное количество кислоты и индикатор. Серебро количественно осаждает анион, а не вошедшее в реакцию его избыточное количество титруют раствором роданида аммония до появления розовой окраски. Зная взятое количество раствора серебра и найденное титрованием его количество, не вошедшее в реакцию с определяемым анионом, находят количество серебра, пошедшее на осаждение определяемого аниона.

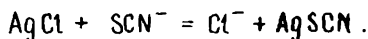
Титрование хлоридов по Фольгарду заключается в том, что к исследуемому раствору хлорида добавляют в избытке определенный объем титрованиого раствора серебра:



После осаждения хлорида серебра титруют избыток серебра раствором роданида:



Хлорид серебра более растворим, чем роданид, поэтому в процессе титрования будет протекать реакция между осадком и титрантом:



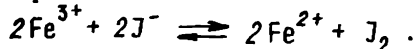
Можно рассчитать константу равновесия этой реакции:

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]} = \frac{K_{S, \text{AgCl}}^T}{K_{S, \text{AgSCN}}^T} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,00 \cdot 10^{-12}} = 178.$$

Константа достаточно велика, поэтому титрование неточно, фиксирование конечной точки титрования затруднено. Поэтому рекомендуют осадок хлорида серебра отделять от раствора, после чего в нем оттитровывать серебро. Можно не отделять осадок AgCl от титруемого раствора, а покрывать его пленкой некоторых органических соединений. Для этого вводят в титруемый раствор несмешивающееся с водой органическое вещество (например, нитробензол), которое обволакивает частицы осадка и препятствует его реакции с роданид-ионом.

При определении бромидов таких трудностей, как при титровании хлорида, не наблюдается ($K_{S, \text{AgBr}}^T = 5,25 \cdot 10^{-13}$).

При определении йодида нужно иметь в виду реакцию между ним и индикатором:



Поэтому индикатор добавляют в раствор только после осаждения йодида серебра.

Методом аргентометрии можно последовательным титрованием в водном растворе определить при совместном присутствии хлорид-, бромид- и йодид-ионы, так как произведения растворимости их соединений с серебром достаточно сильно отличаются друг от друга. На кривой титрования будет три четких скачка и три точки эквивалентности.

Вычисление индикаторных ошибок в аргентометрии

Имеется полная аналогия в вычислении индикаторных ошибок титрования в кислотно-основном и осадительном титровании. В этом последнем методе они вычисляются по формуле

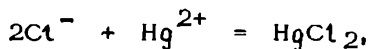
$$x \% = \text{о.т.} = \frac{a V_2}{M V_1} \cdot 100,$$

где V_1 и V_2 — начальный и конечный объем титруемого раствора, M — его молярная концентрация, a — концентрация титруемого иона в момент окончания титрования. Например, если титруют 100 мл 0,1 М раствора хлорида натрия 0,1 М раствором нитрата серебра и заканчивают титрование, когда концентрация хлорид-иона в растворе равна $3 \cdot 10^{-5}$ (а), то

$$x \% = \text{о.т.} = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot 200}{10^{-1} \cdot 100} \cdot 100 = 0,06\%.$$

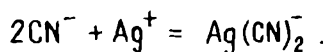
II. Комплексиметрическое титрование

До сравнительно недавнего времени реакции комплексообразования находили лишь ограниченное применение в титриметрических методах анализа. Это объясняется тем, что немногие из этих реакций удовлетворяют требованиям титриметрии. Наиболее часто применяли и применяют меркуриметрию. Метод основан на титровании солями ртути (II) хлоридов, бромидов, цианидов, роданидов, например, по реакции

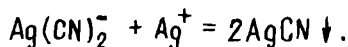


по которой образуется растворимое, но малодиссоциированное соединение, реакция стехиометрична. В качестве индикаторов в меркуриметрии применяют чаще всего дифенилкарбазид или дифенилкарбазон, которые образуют с ртутью (II) сине-фиолетовые комплексы, дающие возможность четко определять конец титрования.

В комплексиметрии имеет значение и титрование цианидов растворами серебра:



При небольшом избытке серебра осаждается цианид серебра:

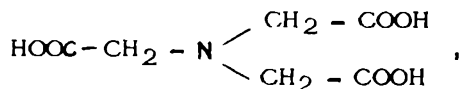


Появление мути свидетельствует о конце титрования. Эту реакцию можно использовать для косвенного определения ряда металлов, образующих с цианид-ионом прочные комплексы (никель, кобальт, медь, цинк). Метод малоприменим из-за токсичности цианида.

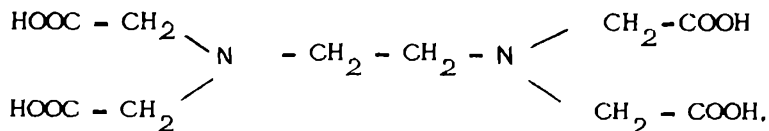
В настоящее время комплексиметрия является наряду с кислотно-основными, окислительно-восстановительными титриметрическими методами наиболее часто применимой в практике аналитической химии. Это связано с применением в качестве титрантов класса органических реагентов-комплексоноров. Титриметрический метод, основанный на применении этих реагентов в качестве титрантов, получил название комплексометрии.

§ 34. Комплексометрия

Комплексоноры – это аминополикарбоновые кислоты. Например, нитрилтриуксусная кислота:



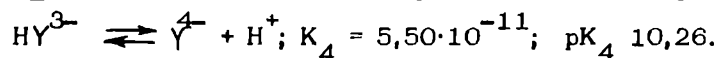
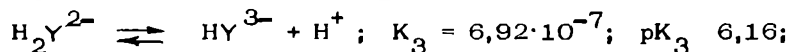
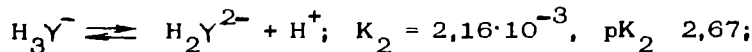
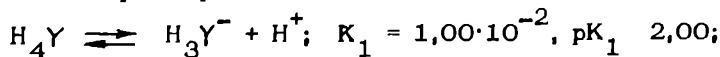
этилендиаминтетрауксусная кислота:



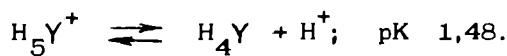
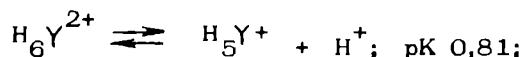
Последняя получила наиболее широкое применение в титриметрии. Это обусловлено рядом причин. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) быстро, количественно и стехиометрично реагирует с ионами металлов; сухой препарат ЭДТА просто получить в чистом виде, раствор устойчив в течение длительного времени. Сама кислота малорастворима в воде, поэтому применяют ее двунариевую соль, растворимость которой достаточно велика.

Молекула ЭДТА содержит четыре способных к диссоциации атома водорода – два относительно сильнокислотных и два сла-

боксилотных. Можно написать следующие равновесия, имеющие место в ее растворах:



В сравнительно кислых растворах ($\text{pH} < 2$) две отрицательно заряженные карбоксильные группы H_4Y протонируются с образованием кислот-катионов H_5Y^+ и H_6Y^{2+}



В обычных комплексонометрических титрованиях формы H_6Y^{2+} и H_5Y^+ в растворах практически не присутствуют.

Как следует из сказанного, концентрация ионов водорода очень сильно влияет на состояние ЭДТА в растворах, а следовательно, и на устойчивость комплексов ЭДТА с металлами.

Распределение различных форм ЭДТА в зависимости от pH показано на рис. 22.

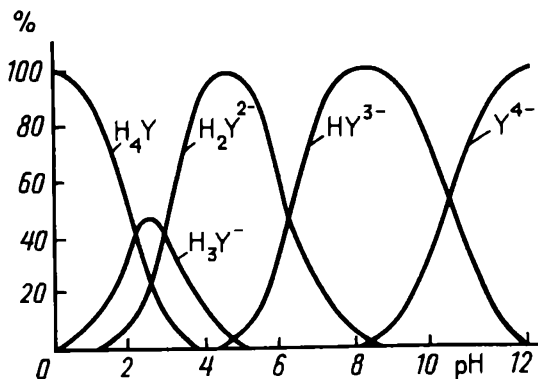
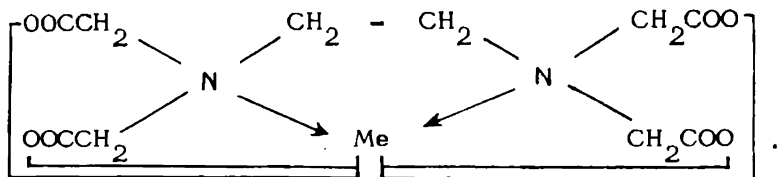


Рис. 22. Распределение форм ЭДТА в зависимости от pH

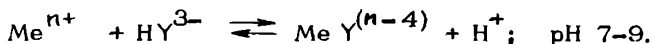
Областью существования наиболее важной для анализа формы Y^{4-} является интервал pH 8–12. Многообразие форм ЭДТА вызывает многообразие комплексных соединений с металлами —

комплексонатов. Однако широкое применение ЭДТА в качестве титранта объясняется тем, что, будучи полидентатным лигандом, она дает прочные комплексы состава 1:1 с ионами практически всех металлов. Поэтому проблема образования последовательного ряда налагающихся друг на друга комплексов исключена, что отличает ЭДТА от многих других комплексантов. Как правило, ЭДТА является шестидентатным лигандом, хотя в ряде случаев, например при реакциях с магнием, барием, стронцием, кальцием, она четырехдентатна, а при реакции с никелем – пятидентатна.

Схематично комплексонат Me^{2+} можно изобразить:



Образование комплексов ЭДТА с металлами изображается уравнениями:



Общее уравнение реакции образования комплекса ЭДТА с металлом может быть записано так:



Константа устойчивости комплекса

$$\beta = \frac{[MeY^{(n-4)}]}{[Me^{n+}][Y^{4-}]}.$$

Эти константы определены для многих металлов.

Так при $\mu = 0,1$ и $t = 20^\circ\text{C}$:

металл	комплекс	$\lg \beta$
Fe^{3+}	FeY^-	25,10
Cu^{2+}	CuY^{2-}	18,80
Zn^{2+}	ZnY^{2-}	16,50
Al^{3+}	AlY^-	16,13
Ca^{2+}	CaY^{2-}	10,70
Mg^{2+}	MgY^{2-}	8,69

При расчетах в комплексометрии нужно пользоваться условными константами устойчивости, учитывающими протекание в растворе конкурирующих реакций, титрование очень часто проводят в буферных растворах, компоненты которых могут вступать в реакции комплексообразования с металлами. Например, применяют аммиачный буферный раствор при титровании таких металлов, как цинк, кадмий и др. В этом случае необходимо учитывать реакции комплексообразования, протекающие между металлами и аммиаком; нужно учитывать и конкурирующие реакции протонизации.

Условная константа $\beta^{C'} = \beta^C \alpha_{Me} \alpha_{Y^{4-}}$, где β^C — концентрационная константа устойчивости (зависит от ионной силы и температуры), α_{Me} — коэффициент конкурирующей реакции металла

$$\alpha_{Me} = \frac{[Me]}{C_{Me}}$$

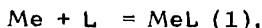
$\alpha_{Y^{4-}}$ — коэффициент конкурирующей реакции аниона Y^{4-}

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_{ЭДТА}}$$

§ 35. Кривые титрования

Кривые титрования в комплексометрии строят по аналогии с кривыми кислотно-основного титрования в координатах — количество добавленного титранта (ось абсцисс), количество оттитрованного металла, pMe (ось ординат).

При реакции комплексообразования с одним лигандом, т.е. в случае, соответствующем и титрованию раствором ЭДТА в качестве титранта:



$$\beta = \frac{[MeL]}{[Me][L]} \quad (2).$$

Если значение β велико, то реакция (1) сдвинута вправо, протекает практически полностью. Если к 100 мл 0,1 М раствора Me прибавить 10 мл 0,1 М раствора лиганда L и принять, что лиганд полностью прореагировал с металлом (значение β велико), то в растворе образовалось 10 мл 0,1 М раствора MeL и осталось 90 мл 0,1 М раствора Me . Поэтому $[MeL]$ и $[Me]$ равны соответственно:

$$\frac{10 \cdot 0,1}{110} = 0,0091 \quad \text{и} \quad \frac{90 \cdot 0,1}{110} = 0,082,$$

$$pMe = 1,10 \quad (pMe = - \lg [Me]).$$

Вычисление корректно, если величина $[L]$ мала по сравнению с $[MeL]$. Например, при $\beta = 10^{10}$:

$$[L] = \frac{[MeL]}{[Me] [\beta]} = 1,1 \cdot 10^{-11}.$$

Аналогично предыдущему можно вычислять $[Me]$ и pMe до точки эквивалентности. После прибавления в раствор количества лиганда, эквивалентного титруемому металлу, $[Me]$ и $[L]$ точно эквивалентны. Отсюда $[MeL] = 0,05 - [Me]$ (раствор разбавляется в 2 раза). Если подставить это значение в уравнение (2), то

$$\beta = \frac{0,05 - [Me]}{[Me]^2}.$$

Для больших значений β , уравнение упрощается:

$$[Me] = \sqrt{\frac{0,05}{\beta}}.$$

После точки эквивалентности расчет аналогичен (табл. 6). В общем виде этот расчет представлен в табл. 7. Если величины β малы, то расчет некорректен и нужно применять более точные формулы.

Таблица 6

Титрование 100 мл 0,1 М раствора Me 0,1 М раствором L,
 $\beta = 10^{10}$

Прибавлено L, мл	[Me]	[MeL]	[L]	pMe
10	$\frac{90}{110} \cdot 0,1$	$\frac{10}{110} \cdot 0,1$	$\frac{10}{90} \cdot 10^{-10}$ *	1,10
90	$\frac{10}{190} \cdot 0,1$	$\frac{90}{190} \cdot 0,1$	$\frac{90}{10} \cdot 10^{-10}$	2,28
100	$2,24 \cdot 10^{-6}$ **	$\frac{100}{200} \cdot 0,1$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	5,56
101	$\frac{100}{1} \cdot 10^{-10}$ *	$\frac{100}{201} \cdot 0,1$	$\frac{1}{201} \cdot 0,1$	8,00

* $[L]$ до точки эквивалентности и $[Me]$ после точки эквивалентности вычисляются из уравнения:

$$\beta = \frac{[MeL]}{[Me][L]}.$$

** $[Me] = \left(\frac{0,05}{\beta} \right)^{1/2}.$

На рис. 23 и 24 приведены кривые титрования кальция и никеля раствором ЭДТА. На рисунках отчетливо видно влияние рН

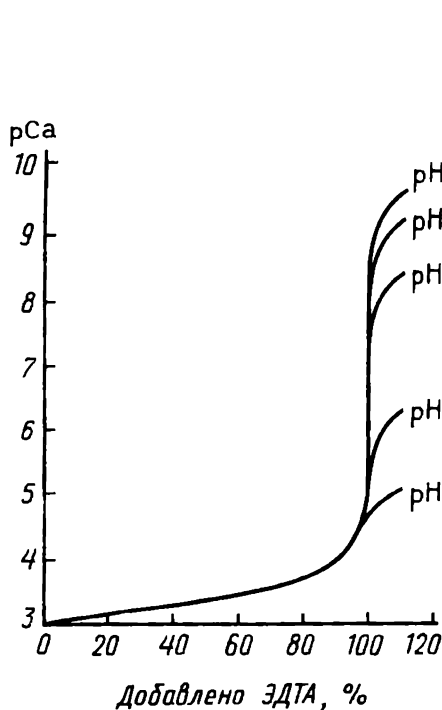


Рис. 23. Кривая титрования кальция ЭДТА

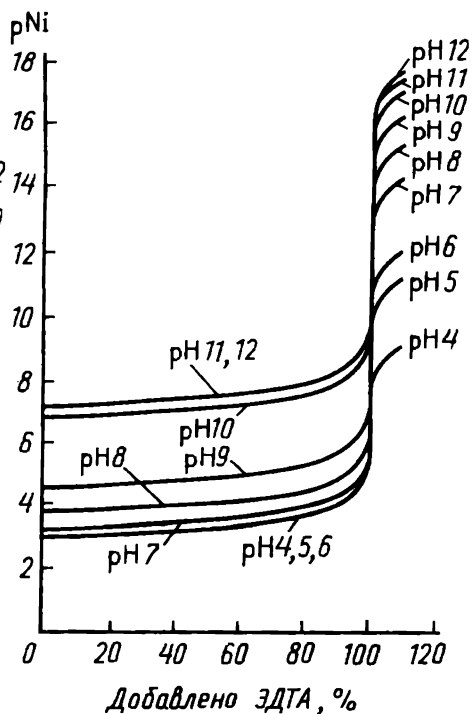


Рис. 24. Кривая титрования никеля ЭДТА

на величину скачка, а также влияние конкурирующей реакции комплексообразования (титрование никеля). Из характера этих кривых также следует необходимость проведения комплексометрических титрований при строго фиксированном значении концентрации водородных ионов.

Таблица 7

Вычисления $[Me]$, $[MeL]$ и $[L]$ при прибавлении V мл C молярного раствора L к 100 мл C молярного раствора Me . Константа устойчивости комплекса MeL равна β

V	$[Me]$	$[MeL]$	$[L]$
До точки эквивалентности, $V < 100$	$\frac{100 - V}{100 + V} \cdot C$	$\frac{V}{100 + V} \cdot C$	$\frac{V}{100 - V} \cdot \frac{1}{\beta}$
После точки эквивалентности, $V > 100$	$\frac{100}{V - 100} \cdot \frac{1}{\beta}$	$\frac{100}{100 + V} \cdot C$	$\frac{V - 100}{V + 100} \cdot C$

В табл. 8 приведены β^T , состав комплексов и минимальные значения pH_{\min} , необходимые для проведения титрования.

Таблица 8

Значения pH_{\min} при титровании металлов раствором ЭДТА

Ион металла	Состав комплекса	$\lg \beta^T$	pH_{\min}
Na^+	NaY^{3-}	1,66	не титруют
Mg^{2+}	MgY^{2-}	8,69	9,6
Ca^{2+}	CaY^{2-}	10,96	7,6
Al^{3+}	AlY^-	16,13	4,2
Ni^{2+}	NiY^{2-}	18,62	3,0
Fe^{3+}	FeY^-	25,1	1,0

§ 36. Индикаторы в комплексонометрии.

Индикаторные ошибки титрования

Из всех применяемых в комплексонометрии индикаторов (кислотно-основных, окислительно-восстановительных) наибольшее значение имеют металлоиндикаторы или pMe -индикаторы. Это соединения, которые образуют с ионами титруемых металлов окрашенные комплексы, отличающиеся по цвету от цвета самого индикатора. К этим индикаторам предъявляют ряд требований.

1) индикаторы должны давать чувствительную и селективную реакцию с ионами металлов. Различают поэтому универсальные и специфические индикаторы.

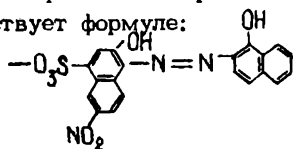
2) индикаторы должны образовывать с ионами металлов достаточно прочные комплексные соединения, но уступающие по прочности комплексонам этих металлов;

3) изменение окраски в конечной точке титрования должно быть контрастным;

4) комплексные соединения индикаторов с ионами металлов должны быть лабильными и быстро обмениваться с лигандами ЭДТА.

Таких индикаторов сравнительно немного. В качестве примера можно рассмотреть широко применяемый в комплексонометрии индикатор эриохромовый черный Т. Как и многие металлоиндикаторы, он является и кислотно-основным (табл. 9).

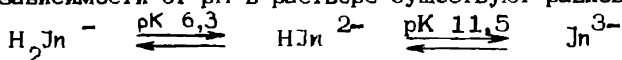
Анион эриохромового черного Т можно обозначить как $H_2J_{\text{H}}^-$, он соответствует формуле:



Условные константы ($\log K'$) образования комплексов эриохромового черного Т и ЭДТА с ионами металлов

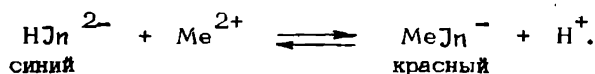
pH	CaJn^-	CaY^{2-}	MgJn^-	MgY^{2-}	ZnJn^-	ZnY^{2-}
7	0,85	7,40	2,45	5,4	8,4	13,2
8	1,85	8,40	3,45	6,4	9,4	14,2
9	2,85	9,40	4,45	7,4	10,4	15,2
10	3,84	10,20	5,54	8,2	11,4	16,0

В зависимости от pH в растворе существуют равновесия:



pH < 6 pH 7-11 pH > 11,5
красный цвет синий цвет желто-оранжевый цвет

При pH 7-11 индикатор имеет в растворе синий цвет, а многие металлы (магний, кальций, цинк, кадмий и др.) образуют с ним при этих условиях комплексные соединения красного цвета. Реакцию металла с индикатором можно представить уравнением:



Обычно при титровании ионов металлов ЭДТА при pH ~ 10 в конечной точке титрования фиолетовый цвет раствора (наложение синего цвета индикатора на красный цвет комплексного соединения) изменяется на чисто синий (цвет индикатора; комплексы металлов кальция, магния, цинка и др. с ЭДТА бесцветны). Эриохромовый черный Т обладает очень интенсивной окраской, поэтому его готовят, смешивая с сухим хлоридом натрия в отношениях от 1:100 до 1:400. Для каждого титрования берут шпателем 20-30 мг смеси.

Индикаторная ошибка титрования вычисляется аналогично ошибке в осадительном титровании. Для этого нужно знать концентрацию взятого для титрования $[\text{Me}]$, $[\text{Me}]$ в точке эквивалентности, которая вычисляется на основании константы устойчивости комплекса с ЭДТА при данном pH и $[\text{Me}]$ в момент, когда индикатор меняет окраску. Эта величина вычисляется с использованием константы устойчивости комплекса металла с индикатором.

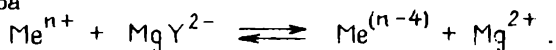
§ 37. Способы комплексометрического титрования

1. Метод прямого титрования — к раствору определяемого иона прибавляют буферный раствор, индикатор и титруют раство-

ром ЭДТА. Метод применим для определения ионов Me^{2+} , не имеющих прочной гидратной оболочки (кальция, магния, меди, цинка, кадмия и др.).

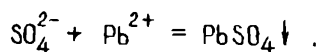
2. Метод обратного титрования. В растворе определяемого иона создают оптимальную кислотность, добавляют избыток титрованного раствора ЭДТА, нагревают раствор, вводят индикатор, затем избыток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором какого-либо металла. Метод применим для определения практически всех ионов металлов, в частности таких, которые образуют инертные комплексы с ЭДТА (хром III).

3. Метод вытеснительного титрования. К раствору определяемого иона, с заданным значением pH, прибавляют избыток комплексогена другого элемента, например кальция или магния, затем вытеснившиеся определяемым металлом ионы кальция или магния оттитровывают раствором ЭДТА в присутствии подходящего индикатора



Этот метод применяют иногда для получения большей четкости изменения окраски в конечной точке титрования и для определения ионов металлов, не имеющих своих металлоиндикаторов.

4. Метод косвенного титрования применяют в самых различных случаях, особенно при определении катионов, которые не образуют прочные комплексы с ЭДТА, и для определения анионов. Например, к раствору аниона прибавляют в избытке стандартный раствор иона металла, образующего с ним малорастворимое соединение, затем избыток металла оттитровывают раствором ЭДТА. Например, для количественного определения SO_4^{2-} -иона к исследуемому раствору добавляют избыток титрованного раствора соли свинца (II):



После осаждения сульфата свинца не вошедший в реакцию свинец оттитровывают ЭДТА.

Глава IX

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ОСАДИТЕЛЬНОМУ И КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОМУ ТИТРОВАНИЮ

§ 38. Приготовление растворов

Первичным стандартом в аргентометрии и меркуриметрии является раствор хлорида натрия. Промышленность выпускает очень чистые препараты этой соли. Перед взятием точной навес-

ки соль необходимо высушить в течение 1 ч при 105–110°C. Для приготовления 1 л 0,1 М раствора берут 5,844 г хлорида натрия. Если есть необходимость очистки хлорида натрия, то можно получить чистый препарат осаждением NaCl из насыщенного раствора соли концентрированной HCl . Соль отделяют от раствора отсасыванием, истирают в порошок и нагревают в электрической печи при 500–600°C до постоянной массы.

Вторичными стандартами в аргентометрии являются:

1. Нитрат серебра AgNO_3 . Раствор нитрата серебра можно приготовить в качестве первичного стандарта, если пользоваться чистыми продажными или перекристаллизованными препаратами. В этом случае перед взятием точной навески соль нужно высушить при 110°C в течение 1 ч. Однако чаще раствор нитрата серебра готовят в качестве вторичного стандарта. Для этого навеску, взятую на технических весах, растворяют в нужном объеме воды. Растворы нужно предохранять от попадания пыли и органических веществ, от действия света. Поэтому их хранят в темных банках не на прямом солнечном свете. Для приготовления 1 л 0,1 М раствора берут 16,987 г нитрата серебра.

2. Роданид калия KSCN . Полученный в специальных условиях препарат может служить первичным стандартом, однако в практике этот реагент применяют для приготовления растворов вторичных стандартов. Раствор получают растворением в определенном объеме воды взятой на технических весах навески соли. Раствор нужно защищать от прямого солнечного света и паров кислот. Для приготовления 1 л 0,1 М раствора берут 9,718 г роданида калия.

3. Нитрат ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор нитрата ртути готовят растворением навески соли, взятой на технических весах, при слабом нагревании в $\sim 0,2$ М растворе азотной кислоты. По растворимости соли раствор разбавляют до нужного объема. Так как раствор всегда содержит примеси ионов Hg^{2+} , то в бутылку с полученным раствором добавляют немного металлической ртути, раствор встряхивают и оставляют перед употреблением на 24 ч. Для приготовления 1 л 0,1 М раствора берут 28,960 г нитрата ртути (I).

В комплексонометрии стандартным раствором является раствор ЭДТА, который готовят из двуназиевой соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Как правило, готовят растворы из х.ч. препарата в качестве первичных стандартов. Для этого перед взятием точной навески соль подсушивают при 70–80°C до постоянной массы. Для приготовления 1 л 0,1 М раствора берут навеску 37,225 г двуназиевой соли ЭДТА.

§ 39. Стандартизация растворов

В аргентометрии стандартизацию растворов (хлорида натрия по нитрату серебра или наоборот) проводят тем методом, каким

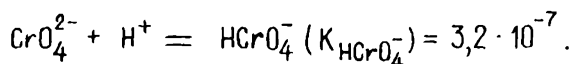
предполагают в дальнейшем определять в исследуемых растворах хлорид-ион или серебро, т.е. методами Мора или Фаянса (с адсорбционными индикаторами). Метод Фольгарда пригоден как для стандартизации раствора нитрата серебра, так и для стандартизации раствора роданида калия.

В меркуриметрии стандартизируют раствор нитрата ртути (I) по хлориду натрия тем же методом, каким определяют хлорид-ион. В комплексонометрии, если чистота ЭДТА не гарантируется, то из нее готовят растворы вторичных стандартов, которые стандартизируют по первичным стандартам – карбонату кальция или металлическому цинку.

§ 40. Примеры определений

Определение хлорид-иона методом Мора

В этом методе в качестве индикатора применяют раствор хромата калия K_2CrO_4 . Титрование проводят в нейтральных или очень слабощелочных растворах, так как при $pH < 7$ чувствительность индикатора резко понижается за счет реакции



В щелочных растворах титровать также нельзя, так как может выделиться гидроксид серебра.

Реагенты

$AgNO_3$, 0,05 (0,02 М) раствор.

Индикатор – 5%-ный раствор хромата калия.

Выполнение определения. Наполняют раствором нитрата серебра бюретку. Отбирают пипеткой 10 мл раствора хлорида и переносят в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 10 капель раствора K_2CrO_4 и медленно, при хорошем перемешивании, титруют раствором нитрата серебра до устойчивого изменения цвета суспензии.

Определение хлорид-иона методом Фаянса (с адсорбционными индикаторами)

Титрование хлоридов раствором нитрата серебра проводят в нейтральной или слабокислой среде в присутствии индикатора флуоресцеина.

Реагенты

$AgNO_3$, 0,05 М (0,02 М) раствор.

Индикатор – 5%-ный раствор флуоресцеина.

Выполнение определения. Наполняют бюретку раствором нитрата серебра. Отбирают пипеткой 10 мл раствора хлорида и пе-

реносят его в коническую колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 5 капель индикатора и медленно, при непрерывном перемешивании, титруют раствором серебра до тех пор, пока осадок окрасится в розовый цвет.

Определение серебра методом Фольгарда

В этом методе в качестве индикатора применяют раствор сульфата железа (III) и аммония $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Титрование проводят в кислой среде.

Реагенты

KSCN или NH_4SCN , 0,05 М (0,02 М) раствор.

HNO_3 , 6,0 М раствор.

Индикатор – раствор сульфата железа (III) и аммония (10 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 6 М HNO_3).

Выполнение определения. Заполняют бюретку раствором роданида. Отбирают пипеткой 10 мл раствора соли серебра, переносят его в колбу для титрования емкостью 200 мл, добавляют ~40 мл воды, 2,5–3 мл раствора азотной кислоты, 2–3 мл раствора индикатора и титруют раствором роданида аммония, энергично перемешивая содержимое колбы до появления красно-бурой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Определение хлорид-иона методом Фольгарда

Метод основан на том, что хлорид-ион осаждают, добавляя в исследуемый раствор заведомый избыток стандартного раствора серебра. Не вошедшее в реакцию с хлорид-ионом серебро оттитровывают раствором роданида. Так как хлорид серебра более растворим, чем роданид (см. с. 106), в раствор добавляют нитробензол, который предохраняет осадок AgCl от контакта с раствором.

Реагенты

KSCN (NH_4SCN), 0,05 М (0,02 М) раствор.

AgNO_3 , 0,05 М (0,02 М) раствор.

HNO_3 , 6,0 М раствор.

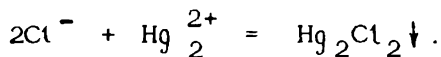
Индикатор – сульфат железа (III) и аммония (см. выше).

Нитробензол.

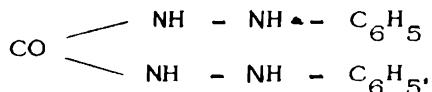
Выполнение определения. Заполняют бюретку раствором роданида. Отбирают пипеткой 10 мл раствора хлорида, переносят в колбу для титрования емкостью 200 мл, добавляют ~40 мл воды, 3 мл раствора азотной кислоты, сюда же наливают из бюретки заведомый избыток (25 мл) раствора нитрата серебра, 2,5–3 мл раствора индикатора и 3 мл нитробензола. Содержимое колбы энергично перемешивают, после чего оттитровывают избыток серебра раствором роданида до появления красно-бурой окраски FeSCN^{2+} , не исчезающей в течение 1 мин.

Определение хлорид-иона меркурометрически

Меркурометрическое определение основано на реакции



Индикатором служит дифенилкарбазид



который образует с Hg_2^{2+} соединение фиолетового цвета.

Реагенты

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, 0,02 М раствор.

HNO_3 , пл. 1,40.

Индикатор - дифенилкарбазид, 1%-ный этанольный раствор.

Выполнение определения. Отбирают пипеткой 10 мл раствора хлорида и вносят в колбу для титрования, добавляют с помощью мерного цилиндра 15 мл дистиллированной воды, 1-2 мл HNO_3 и титруют раствором нитрата ртути (I); прибавив 7-8 мл титранта, вносят в титруемый раствор 7-8 капель дифенилкарбазида и продолжают титровать до появления темно-фиолетового цвета раствора. Это титрование ориентировочное. Затем проводят титрование, добавляя индикатор в титруемый раствор не более чем за 0,5-1 мл до точки эквивалентности. Титрование следует проводить при непрерывном перемешивании раствора.

Определение кальция и магния
при совместном присутствии
(определение общей жидкости воды)

Метод заключается в том, что одну порцию раствора титруют в присутствии эриохромового черного Т. При этом оттитровывают кальций и магний; другую порцию раствора титруют с мурексидом. Мурексид является индикатором и на кальций, и на магний; но если перед титрованием ввести в титруемый раствор едкий натр, то магний осаждается в виде гидроксида и не титруется ЭДТА, титруется только кальций. Количество магния определяют по разности титрования суммы кальция и магния (в присутствии эриохромового черного Т (методика "а") и титрования гидроксида кальция в присутствии мурексида (методика "б"))

Реагенты

ЭДТА, 0,05 М раствор.

Аммиачная буферная смесь с рН 10 (67 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного NH_3 в 1 л раствора).

NaOH, 2 М раствор.

Индикаторы: 1) эриохромовый черный Т, смесь с NaCl в отношении 1:100; 2) мурексид, смесь с NaCl в отношении 1:100.

Выполнение определения. а) Отбирают пипеткой 10 мл исследуемого раствора, переносят в колбу для титрования емкостью 100 мл, прибавляют 2–3 мл аммиачного буферного раствора и равное количество дистиллированной воды, перемешивают раствор и прибавляют на кончике шпателя 20–30 мг эриохромового черного Т, перемешивают до полного растворения индикатора. Титруют полученный раствор раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

б) Отбирают пипеткой 10 мл исследуемого раствора, переносят в колбу для титрования, добавляют мерным цилиндром 2–3 мл NaOH, разбавляют водой до объема ~ 25 мл, прибавляют на кончике шпателя 20–30 мг мурексида до окрашивания раствора в розовый цвет и титруют раствором ЭДТА до изменения розовой окраски раствора в сине-фиолетовую.

Определение железа (III)

Сущность метода основана на том, что ЭДТА образует с железом (III) прочный комплекс. Это дает возможность проводить титрование в кислой среде. В качестве металлоиндикатора используют сульфосалициловую кислоту, которая образует при pH 2–3 комплекс с железом $[FeSal]^+$, окрашенный в фиолетово-розовый цвет.

Реагенты

ЭДТА, 0,05 М раствор.

H_2O_2 , 3%-ный раствор.

NH_3 , 25%-ный раствор.

HCl , 4 М и 6 М растворы.

Индикатор – сульфосалициловая кислота, 25%-ный водный раствор.

Выполнение определения. Отбирают пипеткой 10 мл исследуемого раствора и переносят в колбу для титрования емкостью 100 мл. Если присутствует железо(II), то его нужно окислить, прокипятив раствор с пероксидом водорода. Затем осторожно нейтрализуют раствор, прибавляя по каплям при энергичном перемешивании 25%-ный раствор аммиака до появления слабой мути, которую растворяют в 1–2 каплях соляной кислоты (6 М). Затем прибавляют к раствору 4 мл 4 М раствора соляной кислоты, разбавляют, растворяют дистиллированной водой до объема ~ 25 мл, нагревают, добавляют 4 капли раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски сульфосалицилата железа в светло-желтую (или бесцветную), характерную для комплексоната железа. Вблизи точки эквивалентности прибавлять раствор ЭДТА следует медленно.

Определение алюминия

Сущность метода заключается в том, что ЭДТА образует с алюминием прочное комплексное соединение. Титрование следует проводить при $\text{pH} \geq 4,2$. Прямое титрование проводят в горячих растворах, так как аквакомплексы алюминия кинетически устойчивы и гидратная оболочка замещается на ЭДТА только при нагревании. Поэтому более удобен метод обратного титрования, суть которого сводится к тому, что к определенному раствору соли алюминия прибавляют в избытке титрованный раствор ЭДТА, создают $\text{pH} \geq 4,2$, нагревают почти до кипения и оттитровывают избыток ЭДТА титрованным раствором соли меди в присутствии индикатора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). В конечной точке титрования наблюдается отчетливое изменение окраски раствора из зеленой в фиолетовую.

Реагенты

ЭДТА, 0,02 М раствор.

Сульфат меди, 0,02 М раствор.

$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, 50%-ный раствор.

Индикатор – ПАН, 0,1%-ный этанольный раствор.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий 10–20 мг алюминия, разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 50 мл. Аликвотную часть раствора (10 мл) пипеткой переносят в коническую колбу емкостью 250–300 мл, вводят из бюретки 10,00 мл стандартного раствора ЭДТА и разбавляют водой до объема 50 мл. Вводят 5 мл раствора ацетата аммония (титруемый раствор должен иметь $\text{pH} \geq 4,2$), нагревают до 70–80°C (начало конденсации паров воды на стенках колбы), выдерживают 1–2 мин, добавляют 5–6 капель раствора ПАН и титруют 0,02 М стандартным раствором сульфата меди до перехода окраски из зеленой в фиолетовую устойчивую не менее 30 с.

Глава X

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

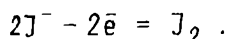
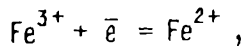
§ 41. Окислительно-восстановительные реакции.

Окислительно-восстановительные потенциалы

Методы окислительно-восстановительного титрования, или редоксометрия, основаны на количественном окислении, или восстановлении определяемых веществ. Эти методы нашли очень широкое применение в анализе. В них используют реакции, при которых происходит перенос электронов от одного иона (атома, молекулы) к другому. Число электронов, отданных одним веществ-

вом, равно числу электронов, принятых другим. Следствием такого перераспределения электронов является изменение степени окисления соответствующих ионов (атомов, молекул). Степень окисления восстанавливаемых ионов понижается, степень окисления окисляющихся – повышается. $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{J}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{J}_2$. (в этой реакции железо восстанавливается, йодид-ион окисляется).

Любую окислительно-восстановительную реакцию можно представить в виде двух отдельных полуреакций. Полуреакция – это уравнение переноса электронов между двумя различными степенями окисления одного и того же элемента – окислительно-восстановительной пары. Так, приведенная выше реакция состоит из двух полуреакций:



Каждая из написанных полуреакций не свидетельствует о том, что существует равновесие, при котором в растворе присутствуют свободные электроны (свободный электрон – это короткоживущая частица, простейший восстановитель), но они показывают, что данная полуреакция может иметь место, если одновременно протекает другая полуреакция, т.е. когда создаются условия электронного переноса. Поэтому окисление одних веществ всегда сопровождается одновременным восстановлением других, и в реакциях окисления-восстановления всегда участвуют две окислительно-восстановительные пары, которые обладают различным родством к электрону.

Окислительно-восстановительные свойства каждой сопряженной пары не абсолютны, а зависят от другой пары, участвующей в окислительно-восстановительной реакции. Предвидеть направление окислительно-восстановительной реакции можно только на основе количественной характеристики донорно-акцепторных по отношению к электрону свойств, участвующих в реакции окислительно-восстановительных пар. Такой характеристикой является величина окислительно-восстановительного потенциала пары. Окислительно-восстановительный потенциал является мерой донорно-акцепторных свойств пары по отношению к электрону и описывается уравнением Нернста. Для обратимой полуреакции



уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}},$$

где E – потенциал полуреакции; E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал (стандартный электродный потен-

циал). Он является величиной постоянной, характерной для данной полуреакции, когда все компоненты, участвующие в полуреакции, находятся в стандартном состоянии, т.е. когда их активность равна единице. Величины стандартных потенциалов табулированы; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – число электронов, участвующих в полуреакции; F – число Фарадея (96 500); \ln – натуральный логарифм, равный 2,303; $a_{ок}$ – активность окисленной формы; $a_{вос}$ – активность восстановленной формы.

При 25°C преобразованная формула имеет вид

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}},$$

при 30°C

$$E = E^{\circ} + \frac{0,060}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}}.$$

По величинам E° можно оценить направление и глубину протекания окислительно-восстановительной реакции, однако использование этих величин в расчетах часто приводит к значительным ошибкам, так как реальные условия, при которых протекают реакции (ионная сила раствора, протекание конкурирующих реакций), заметно отличаются от тех, при которых определяют E° . Поэтому, используя формулу Нернста, нужно учитывать ионную силу раствора и протекание конкурирующих реакций (кислотно-основных, комплексообразователя, образования осадка).

С учетом этих факторов формулу Нернста можно написать в следующем виде:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{ок}}{f_{вос}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{ок}}{\alpha_{вос}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ок]}{[вос]},$$

где $f_{ок}$ и $f_{вос}$ – коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм пары соответственно; $\alpha_{ок}$ и $\alpha_{вос}$ – коэффициенты конкурирующих реакций этих форм.

Величина

$$E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{ок}}{f_{вос}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{ок}}{\alpha_{вос}} = E^{\circ'}$$

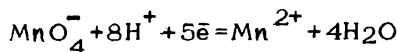
называется реальным (формальным) потенциалом. Реальные потенциалы определяют путем расчета или экспериментально при $[ок] = [вос]$. Они характеризуют окислительно-восстановительную пару в реальных, конкретных условиях. Как следует из сказанного, каждая окислительно-восстановительная пара имеет один стандартный потенциал, и для нее возможно существование многих реальных потенциалов.

В качестве примера можно привести реальные потенциалы окислительно-восстановительной пары Fe^{3+} / Fe^{2+} в зависимо-

ти от условий (табл. 10), $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ В}$.

Данные табл. 10 отражают влияние на E° как ионной силы раствора, так и влияние конкурирующей реакции образования комплексов железа (III) с соответствующим анионом.

Некоторые полуреакции протекают с участием ионов водорода. В этих случаях концентрация последнего входит в уравнение Нернста и значительно влияет на величину потенциала системы. Например, для полуреакции



потенциал

Таблица 10

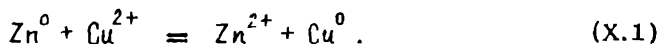
Реальные потенциалы пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в растворах кислот

Кислота	$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, В
0,1 М НСl	0,730
1 М НСl	0,700
3 М НСl	0,680
1 М НСl O ₄	0,732
1 М Н ₂ SO ₄	0,680

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Способность окислительно-восстановительной реакции идти в том или ином направлении, ее обратимость характеризуются константой равновесия. Для протекания реакции необходима разность потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных пар, причем пара с большим потенциалом является окислителем по отношению к паре с меньшим значением E° (E°).

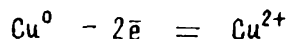
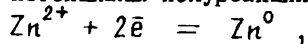
Формулу для расчета константы равновесия можно вывести на примере окислительно-восстановительной реакции:



Термодинамическая константа равновесия этой реакции

$$K^{\tau} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Равновесные потенциалы полуреакций:



равны

$$E_1 = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

и

$$E_2 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Реакция (X.1) будет протекать до выравнивания потенциалов, т.е. до состояния, когда $E_1 = E_2$; поэтому для состояния равновесия можно записать

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

После преобразования

$$\frac{2(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ})}{0,059} = \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \lg K^T.$$

В общем виде для любой окислительно-восстановительной реакции

$$K^T = \frac{(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2) m n}{0,059},$$

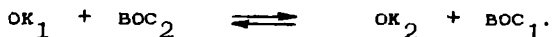
где m и n — число электронов, участвующих в реакции.

Для вычисления констант равновесия в реальных условиях в эту формулу следует подставлять значения реальных потенциалов.

§ 42. Кривые титрования

Процесс окислительно-восстановительного титрования хорошо иллюстрируют кривые титрования, показывающие изменение потенциала системы в зависимости от количества прибавленного в раствор титранта. Для удобства рассмотрения этих кривых их обычно разделяют на три части: 1) область до точки эквивалентности, 2) точка эквивалентности, 3) область после точки эквивалентности.

В любой момент титрования (за исключением начального, когда титрант еще не прибавлен) в растворе присутствуют две окислительно-восстановительные пары, и после каждого добавления титранта устанавливается равновесие, выражаемое уравнением:



Равновесие характеризуется равенством потенциалов двух полу-реакций:

$$E_{\text{ок}_1/\text{вос}_1} = E_{\text{ок}_2/\text{вос}_2}.$$

Таким образом, для расчета потенциала в любой момент титрования (за исключением начального момента и точки эквивалентности) имеются два уравнения:

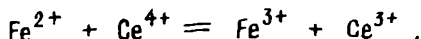
$$E_{\text{ок}_1/\text{вос}_1} = E_{\text{ок}_1/\text{вос}_1}^{o'} + 0,059 \lg \frac{[\text{ок}_1]}{[\text{вос}_1]}$$

и

$$E_{\text{ок}_2/\text{вос}_2} = E_{\text{ок}_2/\text{вос}_2}^{o'} + 0,059 \lg \frac{[\text{ок}_2]}{[\text{вос}_2]} .$$

Расчет потенциала системы по любому из этих двух уравнений приводит к одинаковому результату.

В качестве примера построения кривой титрования можно рассмотреть титрование железа(II) стандартным раствором церия (IV):



Для титрования взято 100 мл 0,1 М раствора Fe^{2+} титрование проводится 0,1 М раствором Ce^{4+} в 1М растворе H_2SO_4 .

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{o'} = 0,68 \text{ В}, \quad E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{o'} = 1,44 \text{ В} .$$

Расчет потенциала до прибавления титранта (раствор Fe^{2+}) невозможен, так как неизвестна концентрация Fe^{3+} . Нужно иметь в виду, что только одна из форм окислительно-восстановительной пары существовать в растворе не может, другая всегда присутствует, хотя бы в ничтожных концентрациях, иначе раствор имел бы бесконечно высокий или бесконечно низкий окислительно-восстановительный потенциал, что невозможно. Поэтому для расчета первой точки на кривой титрования берут любое малое соотношение

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}, \quad \text{например} \quad \frac{1}{10\,000} .$$

Для расчета потенциала системы до точки эквивалентности имеются два уравнения:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{o'} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{x.2})$$

и

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{o'} + 0,059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} . \quad (\text{x.3})$$

Удобнее пользоваться первым уравнением, так как в любой момент титрования известны равновесные концентрации $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$, в то время как концентрация $[\text{Ce}^{4+}]$ (титранта), вступающего в реакцию с железом(II), неизвестна и ее нужно находить, используя константу равновесия реакции



При вычислении потенциала в точке эквивалентности используют следующие соотношения. В точке эквивалентности $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$ и $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$, так как ионы Ce^{4+} введены в раствор в количестве, эквивалентном железу (II) и отвечающем уравнению реакции, поэтому в точке эквивалентности на каждый оставшийся в растворе ион Ce^{4+} приходится не вступивший в реакцию ион Fe^{2+} .

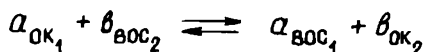
В точке эквивалентности (как и во всех других моментах титрования) $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$. Сложив уравнения X.2 и X.3, получим

$$2E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{o'} + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{o'} + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \cdot \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Выражение, стоящее под знаком логарифма, равно в точке эквивалентности единице, следовательно, потенциал

$$E = \frac{E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{o'} + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{o'}}{2}$$

Если коэффициенты при реагирующих ионах не равны единице, то легко показать, что для реакции



потенциал в точке эквивалентности

$$E = \frac{b E_1^{o'} + a E_2^{o'}}{a + b}$$

Потенциал системы после точки эквивалентности удобно вычислять, используя уравнение (X.3), так как известны $[Ce^{4+}]$ и $[Ce^{3+}]$. Менее удобно использовать уравнение (X.2), так как в этом случае $[Fe^{2+}]$ нужно вычислять, пользуясь константой равновесия реакции между железом(II) и церием (IV).

В табл. 11 показано изменение потенциала при титровании железа церием. Кривая титрования приведена на рис. 25.

Величина скачка титрования зависит от разности реальных потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных пар, чем больше эта разность, тем больше скачок. Поэтому часто повышают концентрацию ионов водорода или проводят конкурирующую реакцию, чтобы повысить реальный потенциал одной из реагирующих пар и понизить другой.

Если обе полуреакции, участвующие в окислительно-восстановительном титровании, протекают обратимо при наличии соответствующего электрода, то форма рассчитанных кривых и построенных экспериментально совпадает. Для необратимых реакций экспериментальные и рассчитанные кривые титрования заметно отличаются.

Таблица 11

Изменение окислительно-восстановительного потенциала при титровании 100 мл 0,1 М раствора железа(II) 0,1 М раствором церия (IV) в 1 М H_2SO_4 ; $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,68$ В, $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,44$ В

Прибавлено раствора Ce^{4+} , мл	Состав раствора	Вычисление $\frac{[ок]}{[вос]}$	Вычисление и значение E, В
0	Fe^{2+} (Fe^{3+})	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{1}{10000}$	$E = 0,68 + 0,059 \lg \frac{1}{10000} = 0,44$
9	Fe^{2+}, Fe^{3+} $Ce^{3+}, (Ce^{4+})$	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{1}{10}$	$E = 0,68 + 0,059 \lg \frac{1}{10} = 0,62$
100 т.э.	Fe^{3+}, Ce^{3+} (Fe^{2+}, Ce^{4+})	$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$	$E = \frac{0,68 + 1,44}{2} = 1,06$
101	$Fe^{3+}, Ce^{3+},$ $Ce^{4+} (Fe^{2+})$	$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{1}{100}$	$E = 1,44 + 0,059 \lg \frac{1}{100} = 1,32$

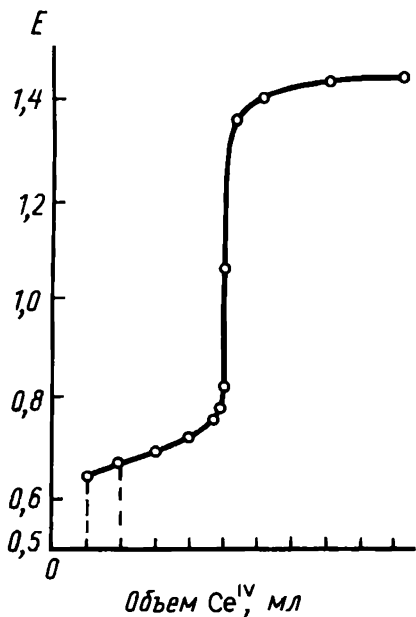


Рис. 25. Кривая титрования 0,1 М раствора железа(II) 0,1 М раствором церия (IV) формы будут оттитровываться одновременно.

Методом окислительно-восстановительного титрования можно последовательно определять несколько веществ в одном растворе. Если, например, в растворе находятся два восстановителя – олово (II) и железо(II), то их можно оттитровать раствором церия (IV) или перманганатом. На кривой титрования будут два скачка и две точки эквивалентности, первый будет соответствовать оттитрованию олова ($E^{\circ} Sn(IV)/S(II) = 0,154 В$), второй – железа ($E^{\circ} Fe(III)/F(II) = 0,77 В$).

Если же в растворе присутствуют окислительно-восстановительные пары с близкими значениями стандартных (реальных) потенциалов, то их восстановленные (или окисленные)

§ 43. Индикаторы в окислительно-восстановительном титровании. Индикаторные ошибки титрования

При титровании этим методом вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение потенциала. Конечная точка титрования определяется потенциометрически или визуально. Титрование можно проводить при условии, что разность между реальными потенциалами титранта и исследуемого вещества должна быть не менее 0,20 В. Если эта разность составляет 0,20–0,40 В, то удобно определять конечную точку титрования потенциометрически. Если разность больше, то применение визуальных методов приводит к достаточно точным результатам.

Для определения конечной точки титрования можно иногда не пользоваться индикаторами, если титровать окрашенным титрантом. В перманганатометрии, например, раствор титранта – перманганата – окрашен очень интенсивно, поэтому титруют перманганатом без добавления индикатора – окраска перманганата будет обесцвечиваться до тех пор, пока в растворе есть титруе-

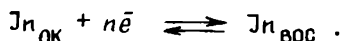
мый восстановитель. Когда реакция пойдет до конца, лишняя капля перманганата окрашивает раствор в розовый цвет. Окраска перманганата очень интенсивна, уже 0,1 мл 0,01 М его раствора окрашивает 100 мл воды в явно розовый цвет. По этому же принципу можно титровать другими окрашенными растворами — церием (IV), бихроматом, йодом, но в этих случаях результаты менее точны, так как окраска названных титрантов не очень интенсивна. Поэтому при применении этих титрантов пользуются индикаторами.

Индикаторы по механизму их индикаторного действия можно подразделить на несколько групп.

1) Индикатор вступает в специфическую реакцию или с окисленной, или с восстановленной формой окислительно-восстановительной пары, участвующей в титровании. Например, роданид-ион показывает появление или исчезновение в растворе ионов железа (III); крахмал является индикатором на присутствие йода, так как образует с ним окрашенный в интенсивно-синий цвет комплекс. Заметную синюю окраску дают количества йода менее $2 \cdot 10^{-7}$ М.

2) Редокс-индикаторы представляют собой окислительно-восстановительные пары, причем их окисленная и восстановленная формы отличаются по окраске. Действие этих индикаторов основано не на специфических свойствах титруемых систем, но на соотношении окислительно-восстановительных потенциалов, титруемой системы и индикатора, т.е. они являются индикаторами на определенный потенциал системы (так же как кислотно-основные индикаторы являются индикаторами на pH раствора).

В растворах таких индикаторов существует равновесие



Уравнение Нернста для этой полуреакции имеет вид:

$$E = E^0_{J_{n_{\text{ок}}}/J_{n_{\text{вос}}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{J_{n_{\text{ок}}}}}{a_{J_{n_{\text{вос}}}}}$$

или

$$E = E^{0'}_{J_{n_{\text{ок}}}/J_{n_{\text{вос}}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[J_{n_{\text{ок}}}]}{[J_{n_{\text{вос}}}]}$$

Так как окисленная и восстановленная формы отличаются по окраске, то цвет индикатора в растворе будет зависеть от отношения

$$\lg \frac{[J_{n_{\text{ок}}}]}{[J_{n_{\text{вос}}}]} = \frac{(E - E^{0'}_{J_{n_{\text{ок}}}/J_{n_{\text{вос}}}}) n}{0,059}$$

Как и в случае кислотно-основных индикаторов при сравнимой интенсивности окраски обеих форм, можно различать окраску

окисленной формы, если $\frac{[Jn_{ок}]}{[Jn_{вос}]} = \frac{1}{10}$, и, наоборот, можно различать окраску восстановленной формы, если $\frac{[Jn_{ок}]}{[Jn_{вос}]} = 10$, т.е. интервал перехода индикатора определяется этими отношениями. Потенциалы, между которыми меняется окраска, могут быть записаны:

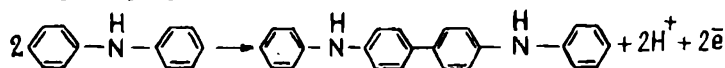
$$E_1 = E^{o'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{10} \quad \text{и} \quad E_2 = E^{o'} + \frac{0,059}{n} \lg 10;$$

таким образом,

$$E = E^{o'} + \frac{0,059}{n} (25^\circ\text{C})$$

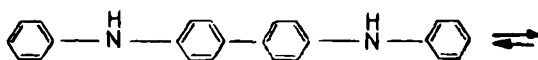
и интервал перехода индикатора лежит между значениями двух окислительно-восстановительных потенциалов, один из которых на $\frac{0,059}{n}$ больше, а другой на эту же величину меньше, чем реальный потенциал индикатора.

В качестве примера окислительно-восстановительных индикаторов можно назвать дифениламин, который в растворе претерпевает ряд превращений:

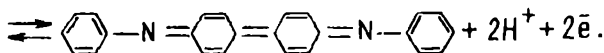


дифениламин
(бесцветный)

дифенилбензидин
(бесцветный)



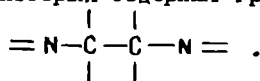
дифенилбензидин
(бесцветный)



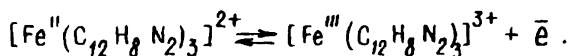
дифенилбензидинфиолетовый
(фиолетовый)

Для дифениламина и его производных характерны сравнительно низкие значения $E^{o'}$, что не всегда удобно при титровании.

3) Интересным классом индикаторов являются комплексные соединения некоторых металлов, способных к реакциям окисления-восстановления. Наиболее исследованными являются комплексные соединения железа с некоторыми органическими веществами, молекулы которых содержат группировку:



Наиболее часто применяют соединение железа(II) с О-фенантролином – ферроин (в сернокислом растворе). Этот комплекс является очень хорошим индикатором, реальный потенциал которого в 1 М H_2SO_4 равен 1,06 В.



соединение
красного цвета

соединение бледно-
голубого цвета

4) В окислительно-восстановительном титровании иногда применяют в качестве индикаторов некоторые органические красители, которые окисляются необратимо – переход окраски таких индикаторов связан с глубоким изменением строения молекулы индикатора.

Выбор индикатора при титровании

При работе с окислительно-восстановительными индикаторами нужно иметь в виду два обстоятельства: 1) окислительно-восстановительный потенциал большинства из них зависит от концентрации водородных ионов, поэтому, выбирая индикатор, нужно учитывать среду, в которой будет проводиться титрование и для которой известны реальные потенциалы $E_{ок}^0 / E_{вос}^0$; 2) в отличие от быстрого перехода протона от кислоты к основанию переход электрона от восстановителя к окислителю редко идет с достаточной скоростью и это, с одной стороны, ограничивает число используемых индикаторов, с другой, – применяя эти индикаторы, нужно титровать медленно, особенно вблизи точки эквивалентности. Индикатор выбирают на основании кривой титрования. Следует брать такой индикатор, интервал перехода которого включает значение потенциала в точке эквивалентности. Если скачок титрования велик, можно пользоваться теми индикаторами, интервал перехода которых лежит внутри скачка. В таблицах индикаторов помещены значения E^0 индикаторов при данной кислотности. Теоретически середина интервала перехода соответствует значению E^0 .

Индикаторная ошибка титрования

Индикаторную ошибку вычисляют, используя формулу Нернста, зная реальный потенциал титруемой системы и потенциал, при котором происходит изменение окраски индикатора. Например, если титруют железо(II) раствором церия(IV) в 1 М серной кислоте с дифениламином в качестве индикатора, то

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,68.$$

Потенциал, при котором индикатор изменяет окраску, равен 0,76 В (в 1 М кислоте).

Если X концентрация Fe^{2+} в % (количество неоттитрованного железа), то концентрация Fe^{3+} (количество оттитрованного железа) равна $100-X$. Далее можно найти отношение оттитрованного элемента к неоттитрованному:

$$0,76 = 0,68 + 0,059 \lg \frac{100-X}{X}$$

и далее поступать так, как при расчете ошибок титрования слабых кислот (с. 76).

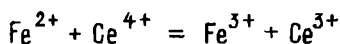
§ 44. Скорость реакций окисления–восстановления

Прежде всего следует сказать о том, что, зная величины стандартных или реальных потенциалов двух окислительно–восстановительных пар, можно лишь предвидеть возможность протекания между ними реакции, так как большое значение имеет скорость, с которой реакция протекает. Очень часто окислительно–восстановительная пара имеет высокий потенциал, но реагирует с малой скоростью: в качестве примера можно привести персульфат аммония, у которого стандартный потенциал очень высок:

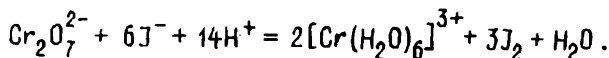
$$E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}} = 2,010 \text{ В},$$

но этот окислитель действует с такой малой скоростью, что ее можно считать равной нулю.

Скорость окислительно–восстановительных реакций может меняться в широких пределах, известны быстро протекающие реакции типа



и медленно протекающие



Реакции особенно склонны к медленному течению в тех случаях, когда в обеих полуреакциях участвует неравное число электронов. Реакция в этих случаях проходит не в одну стадию, а через несколько последовательных стадий, причем в многоста-

дийных реакциях часто возникают неустойчивые, промежуточные степени окисления элементов.

Для использования реакций в титриметрии необходимо, чтобы они протекали с большой скоростью. Поэтому часто используют различные средства, повышающие скорость. На скорость реакции влияют температура, концентрация ионов водорода, концентрация реагирующих веществ, последнее обстоятельство нужно особенно учитывать при титровании, так как по мере титрования концентрация определяемого элемента понижается и титрование нужно проводить медленно или даже использовать метод обратного титрования.

Особенно резко изменяется скорость реакций окисления–восстановления при применении катализаторов и при возникновении индуцированных реакций.

В титриметрии чаще всего имеют дело с гомогенным катализом, причем катализатором может быть постороннее вещество или продукт реакции (автокатализ). Катализаторы меняют скорость реакции, не сдвигая равновесия, в результате изменения активности ионов или молекул. В растворе протекает ряд промежуточных реакций, при этом образуются малоустойчивые вещества с высокой энергией. Эти промежуточные соединения разлагаются, и происходит регенерация катализатора, который в конечном счете химически не изменяется, хотя и может участвовать в реакции, причем это участие носит циклический характер. В качестве примера каталитической реакции можно привести важную в окислительно–восстановительном титровании реакцию между перманганатом и оксалатом.

Если смешивать очень чистые растворы перманганата и оксалата, то, несмотря на большую разность потенциалов пар

$$(E^{\circ} \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} = +1,507 \text{ В}, E^{\circ} 2\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = -0,49 \text{ В}),$$

проходят многие часы, прежде чем между веществами начнет протекать реакция. В обычных условиях титрования оксалата перманганатом первые капли титранта обесцвечиваются медленно, но затем обесцвечивание перманганата происходит быстро, т.е. скорость реакции увеличивается. Механизм этой реакции изучался многими исследователями и было установлено, что реакция протекает через ряд стадий, причем быстро лишь в случае, если в растворе присутствуют ионы Mn^{2+} , которые играют роль катализатора. Эти ионы или возникают в растворе при восстановлении перманганат–ионов (автокатализ), или могут быть введены в раствор.

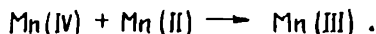
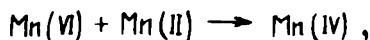
Механизм реакции можно представить следующим образом.

1. Если в титруемый раствор оксалата ввести ионы Mn^{2+} , то затруднений при титровании не наблюдается и с самого начала реакция между MnO_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ протекает быстро. Это объясняется тем, что Mn(II) быстро окисляется перманганат–ионом

и в присутствии оксалат-ионов образует комплекс:



Манганат-ион (MnO_4^{2-}) в кислом растворе быстро диспропорционирует:



В растворах, содержащих MnO_4^- , Mn(III) , Mn(II) , не удается обнаружить других степеней окисления марганца.

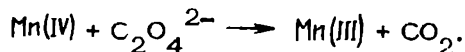
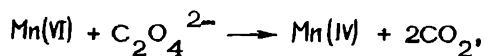
Mn(III) в чистом виде очень неустойчив, он образует комплексы с оксалат-ионом $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{(3-2n)+}$, а именно MnC_2O_4^+ ,

$\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Эти комплексы медленно разлагаются с выделением Mn^{2+} и CO_2 . Происходит регенерация Mn^{2+} .

2. Если Mn^{2+} предварительно не введен и его концентрация в растворе очень низкая, как это бывает в начале титрования перманганатом, то имеют место следующие реакции:



Манганат-ион может вступать в реакцию с оксалат-ионами:

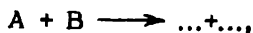


Далее реакция приводит к появлению малоустойчивого Mn(III) , образующего комплексы с оксалатом. Разложение этих комплексов приводит к накоплению в растворе ионов Mn^{2+} и к увеличению скорости реакции. Для ускорения этих процессов рекомендуют проводить титрование оксалата перманганатом в горячих растворах.

Возникновение индуцированных реакций может служить источником ошибок в анализе. Сущность явления состоит в том, что некоторые окислительно-восстановительные реакции не протекают в растворе или протекают очень медленно:



но если в растворе протекает другая реакция, в которой участвует одно из веществ первой, например:



то первая реакция может протекать быстро. Реакция между А и В вызывает (индуцирует) реакцию между А и С. Вещество А

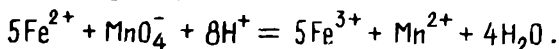
называется актором, С - акцептором, В - индуктором. Индуктор принимает участие в первичной реакции, при протекании которой происходит образование активного промежуточного вещества. Различают два типа индуцированных реакций: цепные и сопряженные.

Индуцированные реакции характеризуются индукционным фактором

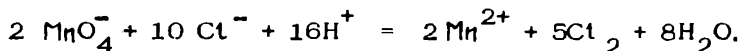
$$f_i = \frac{\text{число эквивалентов в индуцированной реакции}}{\text{число эквивалентов в первичной реакции}}$$

f_i цепных реакций беспредельно увеличивается с возрастанием длины распространения цепи. f_i сопряженных реакций приближается к определенному небольшому значению (1,2 или 0,5).

С одной из индуцированных реакций приходится встречаться в перманганометрии при титровании перманганатом железа (II):



Если титрование проводят в сернокислом растворе, то титрование протекает без осложнений. Но если титровать в присутствии хлорид-иона (в растворе соляной кислоты, например), то наблюдаются очень нечеткая конечная точка титрования и перерасход перманганата за счет возникновения индуцированной реакции между хлорид- и перманганат-ионами:



Эта реакция в умеренно кислых растворах не протекает, но индуцируется реакцией между железом(II) и перманганатом.

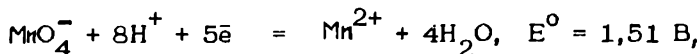
Для объяснения индуцированного окисления хлорид-иона следует предположить образование активного промежуточного соединения, возникающего при титровании железа(II) перманганатом. Раньше предполагалось, что в растворе образуются промежуточные соединения железа в высших степенях окисления, которые и окисляют хлорид-ион. Но убедительных данных об образовании таких соединений сейчас нет. В настоящее время можно считать установленным, что активными промежуточными соединениями являются соединения марганца, которые и ответственны за окисление хлорида. Так, Mn(III) в отсутствие комплексантов является очень сильным окислителем. Стандартный потенциал полуреакции $\text{Mn}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ $E^\circ = +1,5$ В. Индуцированной реакции при титровании железа (II) перманганатом не возникает, если в титруемый раствор предварительно добавляют реагент Рейнгарда - Циммермана, содержащий серную кислоту, сульфат марганца(II) и фосфорную кислоту. Присутствие Mn^{2+} существенно понижает потенциал пары $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, кроме того, фосфорная кислота связывает ионы Mn^{3+} в комплексе.

§ 45. Окислители и восстановители,
применяемые в титриметрии

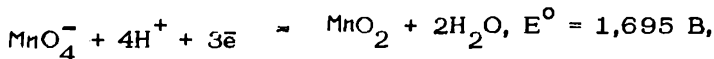
Наиболее часто применяемыми в окислительно-восстановительном титровании являются растворы перманганата, церия (IУ), бихромата, бромата, йода, тиосульфата.

Перманганат калия KMnO_4

В зависимости от концентрации водородных ионов в растворе реакция восстановления перманганат-иона протекает различно. При достаточно высокой кислотности ($0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и выше) реакция протекает по уравнению:



в слабокислой и нейтральной средах

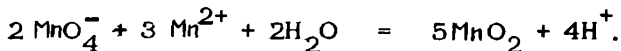


в щелочной среде



В практике анализа наиболее часто применяется первая полуреакция.

Растворы, полученные растворением очень чистого перманганата калия, устойчивы в течение длительного времени. Но примеси органических веществ в воде, пыль, свет влияют на устойчивость растворов. Особенно неустойчив раствор в присутствии следов марганца (II), так как протекает реакция



Продажные препараты перманганата калия даже марки х.ч. загрязнены небольшими примесями диоксида марганца, который катализирует реакцию перманганата с водой:

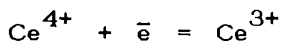


что приводит к изменению концентрации раствора. Эта медленная реакция ускоряется на свету и в присутствии кислот.

Перманганатометрическим титрованием определяют многие элементы: железо(II), йодид-ионы, олово(II), титан(III), уран(IУ), ванадий(IУ), пероксид водорода, органические вещества и др. Титруют, как правило, не применяя индикаторов.

Растворы церия (IV)

Церий в растворах соляной, серной, азотной и даже хлорной кислот образует комплексы, например $[\text{CeCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$, поэтому полуреакция



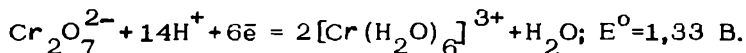
характеризуется различными значениями реальных потенциалов в зависимости от концентрации и применяемой кислоты. Так в 1 М H_2SO_4 реальный потенциал равен 1,44 В, в 1 М HNO_3 равен 1,61 В, в 1 М HClO_4 он составляет 1,70 В и т.п.

Растворы церия (IV) в кислой среде очень сложны по составу, кроме комплексных ионов в них присутствуют димерные частицы и аквагидроксикомплексы. Для приготовления растворов чаще всего применяют церийаммонийнитрат $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ и церийаммонийсульфат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворы которых, особенно сульфата, очень устойчивы.

Титрование солями церия (IV) применяют для определения железа (II), олова (II), урана (IV) и многих органических соединений. Титруют солями церия (IV), несмотря на то, что их растворы довольно интенсивно окрашены, в присутствии окислительно-восстановительных индикаторов.

Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

В титриметрии применяют только одну реакцию восстановления бихромата:



Реальный потенциал полуреакции зависит от применяемой кислоты: в 1 М HCl он равен 1,00 В, в 2 М H_2SO_4 — 1,11 В. При восстановлении бихромата в растворе образуются неустойчивые промежуточные соединения $\text{Cr}(\text{V})$ и $\text{Cr}(\text{IV})$, которые в некоторых случаях приводят к возникновению индуцированных реакций.

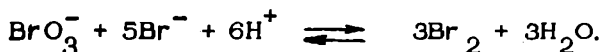
Промышленность выпускает бихромат калия в виде высокочистого вещества. Его растворы устойчивы в течение длительного времени. Наиболее часто бихромат применяют для определения железа (III) и урана (IV). Титруют бихроматом калия в присутствии окислительно-восстановительных индикаторов.

Бромат калия KBrO_3

Бромат калия является сильным окислителем; титрование различных восстановителей основано на полуреакции



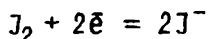
Избыточная капля титранта приводит к реакции



По появлению брома в растворе, который может быть обнаружен по обесцвечиванию метилового оранжевого (необратимое окисление индикатора), устанавливают конечную точку титрования. Препараты бромата калия могут быть получены в чистом виде, растворы его устойчивы. Применяют бромат калия для определения сурьмы(III), мышьяка(III), олова(II) и др.

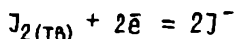
Йод

Полуреакция

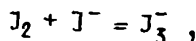


широко применяется в титриметрии, потому что характеризуется промежуточным между сильными окислителями и сильными восстановителями значением стандартного потенциала. Это дает возможность определять сильные восстановители, такие, как олово(II), сероводород, сульфиты (полуреакция смещается вправо) и сильные окислители: пероксид водорода, перманганат, железо(III), бихромат (полуреакция смещается влево). Поэтому различают йодиметрию – прямое титрование йодом и йодометрию – титрование выделившегося йода при определении окислителей.

Полуреакция



характеризуется стандартным потенциалом $E^0 = 0,535$ В. Йод плохо растворим в воде ($1,18 \cdot 10^{-3}$ М при 25°C), но хорошо растворяется в растворе йодида калия:



т.е. реально применяемой в практике анализа окислительно-восстановительной парой является



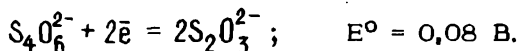
Потенциал пары $\text{I}_3^- / 3\text{I}^-$ не зависит от концентрации водородных ионов (при $\text{pH} < 8$).

Трийодид-ион и молекулярный йод ведут себя в процессах окисления-восстановления одинаково, поэтому в реакциях часто пишут I_2 , а не I_3^- . В качестве индикатора в йодо-йодиметрии чаще всего применяют крахмал, чувствительность которого очень велика – заметную синюю окраску с крахмалом йод дает даже при концентрации $2 \cdot 10^{-7}$ М. Но чувствительность индикатора резко падает с повышением температуры, поэтому титруют обычно при комнатной температуре. В титруемые раст-

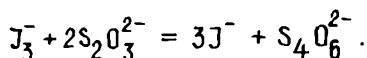
воры крахмал следует прибавлять лишь тогда, когда основное количество йода уже оттитровано, иначе йод вызывает коагуляцию крахмала, способствует его разложению, что делает титрование неточным. При титровании очень разбавленных растворов в качестве индикаторов применяют органические растворители (хлороформ, четыреххлористый углерод), которые экстрагируют йод и окрашиваются в фиолетовый цвет.

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

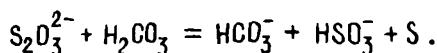
Тиосульфат является сильным восстановителем:



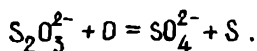
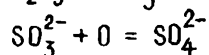
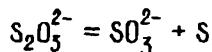
Одной из основных реакций, в которых используется тиосульфат, является реакция



Эта реакция протекает быстро, стехиометрично при pH от 0 до 7, в отличие от реакций тиосульфат-иона с сильными окислителями типа $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BrO_3^- и т.п., которые нестехиометричны. Растворы тиосульфата неустойчивы. После их приготовления в них протекает ряд изменений. 1) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ион очень чувствителен к кислотам, даже таким, как угольная:



2) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ион медленно окисляется кислородом воздуха:



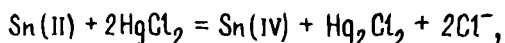
В заключение следует сказать, что в окислительно-восстановительном титровании титруемые вещества должны находиться в определенной степени окисления. Поэтому титрованию часто предшествует операция окисления или восстановления определяемого иона. Для этого применяют многие реагенты, удовлетворяющие ряду требований: быстрота окисления (или восстановления), количественность протекания реакции, легкость удаления из раствора избытка окисляющего (или восстанавливающего) реагента, селективность действия. Вещества, применяемые для предварительного окисления или восстановления, классифицируют обычно по их физическому состоянию; применяют газы, твердые вещества, растворы.

Вещества, применяемые для предварительного окисления

Из окислителей часто применяют хлор в виде хлорной воды, бром в виде бромной воды. Избыток этих веществ легко удаляется нагреванием раствора. Часто применяют раствор персульфата аммония, который в присутствии катализатора — ионов серебра — является очень сильным окислителем. Его избыток легко разрушается кипячением раствора. Применяют пероксид водорода в щелочном растворе, избыток которого тоже легко удаляется кипячением. Из твердых окислителей применяют висмутат натрия, оксид свинца (IV). Их избыток удаляется из исследуемого раствора фильтрованием.

Вещества, применяемые для предварительного восстановления

Часто применяют газообразные сероводород и оксид серы (IV). Они легко могут быть удалены кипячением раствора. Находит широкое применение раствор хлорида олова (II). Обычно стараются избежать его большого избытка, так как удалять его приходится по реакции



а наличие в растворе большого количества осадка Hg_2Cl_2 нежелательно. Очень распространено восстановление металлами (цинком, кадмием, серебром и др.), которые применяют в виде гранул, порошка; часто применяют амальгамы металлов. Как правило, металлы или их амальгамы, помещают в специальные колонки (редукторы), через которые и пропускают подлежащие восстановлению растворы.

Глава XI ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМУ ТИТРОВАНИЮ

§ 46. Приготовление растворов Йодо-Йодиметрия

Приготовление растворов первичных стандартов

1. Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ применяют для стандартизации раствора тиосульфата. В чистом виде его получают двукратной перекристаллизацией препарата из водного раствора с последую-

шим высушиванием измельченных кристаллов в электрическом сушильном шкафу при 150–200°C до постоянной массы. Перед взятием точной навески чистый препарат так же нужно просушить. Растворы бихромата устойчивы и без изменения сохраняются долгое время. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 49,03 г (1/6 $K_2Cr_2O_7$).

2. Бромат калия $KBrO_3$ применяют для стандартизации раствора тиосульфата. В чистом виде его получают перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием при 180°C до постоянной массы. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 27,83 г (1/6 $KBrO_3$).

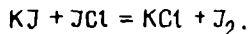
3. Йодат калия KJO_3 применяют для стандартизации раствора тиосульфата. Его получают в чистом виде перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием при 180°C до постоянной массы. Перед взятием точной навески чистый препарат также нужно просушить. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 35,67 г (1/6 KJO_3).

4. Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 применяют для стандартизации раствора йода. В продаже имеются достаточно чистые препараты. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 49,48 г (1/4 As_2O_3). Навеску препарата растворяют в 1 М растворе $NaOH$, полученный раствор нейтрализуют соляной кислотой по фенолфталеину и разбавляют водой до нужного объема.

Приготовление растворов вторичных стандартов

1. Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Для приготовления раствора берут навеску на технических весах, переносят ее в большой стакан и растворяют в дистиллированной воде, предварительно прокипяченной в течение 5 мин для удаления CO_2 . Полученный раствор переносят в бутылку, разбавляют до нужного объема кипяченой водой, добавляют на каждый литр раствора 0,1 г карбоната натрия, раствор хорошо перемешивают и оставляют на 7–10 дней. Раствор следует защищать от действия света и углекислоты воздуха. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 248,17 г тиосульфата натрия.

2. Йод I_2 . Йод бывает загрязнен хлором и соединениями йода с другими галогенами, например, содержит I_2Br , I_2Cl , а также воду. Поэтому его очищают сублимацией, смешав предварительно с KJ и CaO . Оксид кальция поглощает воду, а йодид калия образует с примесями нелетучие соли, выделяя йод:



Раствор йода можно приготовить в качестве первичного стандарта, но так как йод летуч, его чаще готовят в качестве вторичного стандарта. Для приготовления раствора берут навеску йода в большом бюксе на технических весах, добавляют затем

в бюкс ~ 3 г КJ и растворяют содержимое в возможно малом количестве воды. После полного растворения переносят раствор в колбу и разбавляют водой до нужного объема. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 126,91 г ($1/2 J_2$).

Бихроматометрия

Первичным стандартом в этом методе является раствор бихромата калия. Перед взятием точной навески продажного препарата его нужно просушить при температуре 150–180°C. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 49,03 г ($1/6 K_2Cr_2O_7$).

Броматометрия

Первичным стандартом является раствор бромата калия. В чистом виде соль получают перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием при 180°C до постоянной массы. Перед взятием точной навески чистый препарат так же нужно подсушить. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 27,83 г ($1/6 KBrO_3$).

Перманганатометрия

Приготовление растворов первичных стандартов

1. Оксалат натрия $Na_2C_2O_4$ очищают перекристаллизацией из водного раствора и высушивают при 200–220°C. Перед взятием точной навески соль следует подсушить в течение 1 ч при 110–120°C. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 67,00 г ($1/2 Na_2C_2O_4$).

2. Щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ очищают перекристаллизацией из водного раствора и высушиванием на воздухе до воздушно-сухого состояния. Она менее удобна, чем оксалат натрия, так как может терять кристаллизационную воду. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 63,04 г ($1/2 H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$).

3. Железо металлическое, электролитное, совершенно свободно от примесей. Стандартный раствор готовят растворением точной навески металла в 0,5 М растворе серной кислоты в колбе, через которую непрерывно пропускают ток CO_2 . Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 55,847 г железа (относительная атомная масса).

Приготовление раствора перманганата калия (вторичный стандарт)

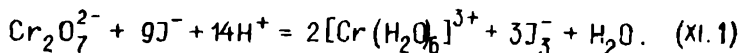
Продажная соль всегда загрязнена оксидом марганца (IV), который катализирует реакцию разложения перманганата водой (см. с. 138). Кроме того, при растворении соли идут реакции

окисления перманганатом примесей органических веществ, содержащихся в воде; на устойчивость раствора влияет также свет. По этим причинам раствор перманганата является вторичным стандартом. Он готовится следующим образом. Навеску KMnO_4 берут на технических весах, переносят ее в большой стакан и растворяют в теплой воде, полученный раствор кипятят, чтобы прошли реакции окисления примесей. Затем раствор переносят в темную бутылку, разбавляют до нужного объема горячей водой, перемешивают и оставляют на несколько дней, чтобы отстоялся осадок MnO_2 . В учебных практикумах при недолгом хранении раствора обычно не отделяют осадок оксида марганца (IV). Раствор перманганата отбирают для работы с помощью сифона, оставляя осадок MnO_2 на две бутылки. Для отделения осадка его обычно отфильтровывают на мелкопористый фильтрующий стеклянный тигель или на тигель Гуча с асбестовой подушкой. Для приготовления 1 л 1 М раствора берут 31,61 г ($1/5 \text{KMnO}_4$).

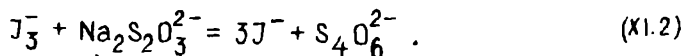
§ 47. Стандартизация растворов

Стандартизация раствора тиосульфата по бихромату калия

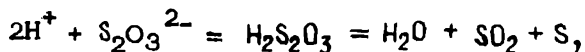
Титровать тиосульфат непосредственно бихроматом калия нельзя, так как он реагирует со всеми сильными окислителями (бихромат, перманганат, бромат и т.п.) нестехиометрично. Поэтому применяют метод замещения; вначале используют реакцию между бихроматом и йодидом:



Выделившийся в эквивалентном бихромату количестве йод оттитровывают тиосульфатом:



Для протекания первой реакции необходимы высокая концентрация ионов H^+ (для повышения потенциала системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$), большой избыток йодида (для понижения потенциала системы I_3^-/I^- и для растворения выделяющегося йода), а также нужно некоторое время, так как скорость реакции невелика. Хотя реакция (2) протекает гораздо быстрее, чем реакция тиосульфата с ионами H^+



все же перед титрованием йода нужно понизить концентрацию H^+ разбавлением.

Реагенты

$K_2Cr_2O_7$, 0,05 М раствор.

H_2SO_4 , 2 М раствор.

KJ , 5%-ный раствор.

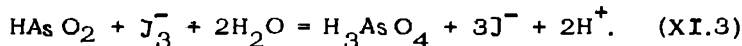
Крахмал, 1%-ный раствор.

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 0,05 М раствор.

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор тиосульфата. В коническую колбу для титрования емкостью 200–250 мл вносят с помощью мерного цилиндра 10 мл H_2SO_4 , 10 мл раствора йодистого калия (раствор должен оставаться бесцветным) и пипеткой – 10 мл раствора бихромата. Оставляют стоять 3–5 мин в темном месте, прикрыв колбу часовым стеклом. Затем в колбу добавляют 100 мл воды и быстро титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски раствора, добавляют 1–2 мл раствора крахмала и продолжают титровать медленно при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора.

Стандартизация раствора йода по мышьяковистому ангидриду

Реакция между арсенитом и йодом протекает по уравнению



Стандартные потенциалы систем $E^{\circ}_{H_3AsO_4/HAsO_2} = +0,559$ В

и $E^{\circ}_{J_3^-/J^-} = +0,536$ В очень близки, поэтому реакция обратима. Сдвинуть равновесие вправо или влево можно, изменяя концентрацию ионов H^+ , так как потенциал системы $H_3AsO_4/HAsO_2$ в значительной степени зависит от $[H^+]$. В сильноокислой среде равновесие (XI.3) сдвинуто влево, а в слабощелочной – вправо. Для титрования $As(III)$ йодом в раствор добавляют избыток $NaHCO_3$, который реагирует с ионами водорода, выделяющимися по реакции (XI.3), образует буферную смесь $HCO_3^- - H_2CO_3$ с рН 7,5.

Реагенты

$NaAsO_2$, 0,05 М раствор.

HCl , 2 М раствор.

$NaHCO_3$, кристаллический.

J_3^- , 0,05 М раствор.

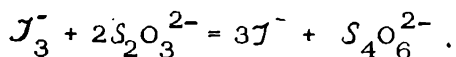
Индикаторы – фенолфталеин; крахмал, 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Отбирают пипеткой (с резиновой грушей!) 10 мл раствора арсенита натрия, переносят в колбу для титрования емкостью 100 мл, добавляют 3 капли фенолфта-

леина и HCl до бледно-розовой окраски, затем вносят в колбу 2–2,5 г гидрокарбоната натрия, добавляют 1–2 мл раствора крахмала и титруют йодом до появления синей окраски. (Методика может быть использована для определения мышьяка(III).)

Стандартизация раствора йода по тиосульфату (вторичный стандарт)

Реакция между йодом и тиосульфатом протекает по уравнению



Нужно иметь в виду, что йод летуч, поэтому титрование следует проводить быстро.

Реагенты

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М раствор.

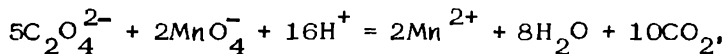
Крахмал, 1%-ный раствор.

I_3^- , 0,05 М раствор.

Выполнение определения. В бюретку наливают раствор тиосульфата натрия. В коническую колбу для титрования емкостью 100 мл наливают 10 мл дистиллированной воды, вносят пипеткой 10 мл раствора йода и быстро титруют тиосульфатом до бледно-желтой окраски раствора, затем добавляют 1–2 мл раствора крахмала и продолжают титрование медленно, при хорошем перемешивании до исчезновения синей окраски.

Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия

Реакция между оксалат-ионами и перманганат-ионами протекает сложно и не описывается часто приводимым в учебниках уравнением:



хотя исходные и конечные продукты соответствуют приведенным в написанном уравнении. В действительности реакция протекает в несколько стадий и для того, чтобы она началась, необходимо присутствие в растворе хотя бы следов Mn^{2+} (см. с. 135). Поэтому, пока в растворе не накопится в достаточных концентрациях Mn^{2+} , реакция между MnO_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ протекает очень медленно, когда же концентрация Mn^{2+} достигает определенной величины, реакция начинает протекать с большой скоростью.

Реагенты

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,05 М раствор.

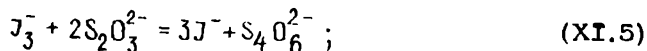
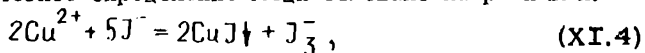
H_2SO_4 , 1 М раствор.
 KMnO_4 , 0,05 М раствор.

Выполнение определения. В колбу для титрования на 100 мл наливают 20 мл H_2SO_4 и нагревают до 80–90°C. В горячий раствор пипеткой вносят 10 мл стандартного раствора оксалата и титруют перманганатом, причем в начале титрования следующую каплю раствора KMnO_4 прибавляют лишь после того, как совершенно исчезает окраска от предыдущей. Затем, увеличив скорость титрования, титруют до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

§ 48. Примеры определений

Определение меди (II)

Йодиметрическое определение меди основано на реакциях:



$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = +0,86 \text{ В.}$$

Для протекания первой реакции необходимо создать в растворе слабощелочную среду для предотвращения гидролиза Cu^{2+} (а тем самым для повышения потенциала системы $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$) и брать большой избыток йодида (для понижения потенциала системы $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ и растворения йода).

Реагенты

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М раствор.

KI, 5%-ный раствор.

H_2SO_4 , 1 М раствор

Крахмал, 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Заполняют бюретку раствором тиосульфата. В колбу для титрования емкостью 100 мл вносят пипеткой 10 мл раствора меди, 2 мл H_2SO_4 , 30 мл 5%-ного раствора йодида калия и титруют тиосульфатом до желтой окраски суспензии. Затем добавляют 1–2 мл раствора крахмала и продолжают титрование медленно, при перемешивании, до тех пор, пока суспензия не станет совершенно белой.

Определение меди в сплавах

Реагенты

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М раствор.

KI, 5%-ный раствор.

H_2SO_4 , 1 М раствор.

H₂SO₄, пл. 1,84.

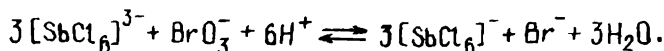
HNO₃, пл. 1,40.

Крахмал, 1%-ный раствор.

Выполнение определения. Точную навеску сплава (примерно 0,4 г) переносят во влажный стакан емкостью 300 мл, добавляют 20 мл HNO₃, закрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песочной бане до полного растворения навески, смывают стекло из промывалки и выпаривают раствор досуха. Стакан охлаждают, добавляют к сухому остатку 10 мл 1 М H₂SO₄ и 4–5 мл H₂SO₄ (пл. 1,84) и выпаривают на песочной бане до прекращения выделения белых паров. Стакан снимают с песочной бани и охлаждают на воздухе. Остаток растворяют в воде (около 20 мл). Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают. Раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. Заполняют бюретку раствором тиосульфата. В колбу для титрования емкостью 100 мл вносят пипеткой 10 мл исследуемого раствора меди, 2 мл 1 М H₂SO₄, 30 мл раствора йодида калия и титруют тиосульфатом до желтой окраски суспензии. Затем добавляют 1–2 мл раствора крахмала и продолжают титрование медленно, при перемешивании, до тех пор, пока суспензия не станет совершенно белой. Рассчитывают процентное содержание меди.

Определение сурьмы (III)

Определение основано на реакции



Для ускорения этой реакции следует нагревать раствор.

Реагенты

KBrO₃, 0,05 М раствор.

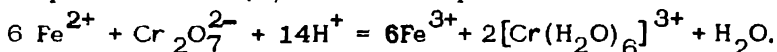
HCl, пл. 1,19.

Индикатор – метиловый оранжевый, 0,01%-ный водный раствор.

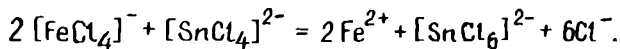
Выполнение определения. В колбу для титрования емкостью 100 мл вносят пипеткой 10 мл исследуемого раствора, добавляют 3 мл HCl, нагревают до 60°C, добавляют одну каплю метилового оранжевого и медленно титруют, интенсивно перемешивая, раствором бромата калия до обесцвечивания; вновь нагревают раствор, добавляют еще одну каплю индикатора и, если раствор не обесцвечивается, продолжают титрование до обесцвечивания. Первое титрование ориентировочное. Повторяют титрование еще три раза.

Бихроматометрическое определение железа (II)

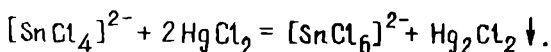
Титрование железа(II) основано на реакции



В процессе титрования повышается концентрация ионов Fe^{3+} , следовательно, возрастает потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} , что приводит к преждевременному изменению окраски дифениламина. Поэтому в титруемый раствор добавляют H_3PO_4 , которая связывает Fe^{3+} в бесцветный комплекс и понижает потенциал системы. Растворы Fe^{2+} часто содержат Fe^{3+} , поэтому перед титрованием железа(III) следует восстанавливать до железа(II). Восстановление можно провести раствором хлорида олова(II):



Эта реакция протекает быстрее в горячем растворе, ее проводят в присутствии концентрированной соляной кислоты, которая создает не только нужную среду, но и является индикатором, так как хлоридные комплексы железа(III) окрашены в интенсивно-желтый цвет. Избытка восстановителя нужно избегать, а небольшие его количества окисляют с помощью раствора $HgCl_2$:



Восстановление железа(III) можно проводить и металлами, например цинком.

Реагенты

$K_2Cr_2O_7$, 0,05 М раствор.

H_2SO_4 , пл. 1,84

HCl , пл. 1,19.

H_3PO_4 , пл. 1,70.

$SnCl_2$, свежеприготовленный раствор (60 г металлического олова растворяют в 200 мл. HCl , пл. 1,19).

$HgCl_2$, насыщенный водный раствор.

Индикатор – дифениламин, 1%-ный раствор в H_2SO_4 , пл. 1,84.

Выполнение определения. В колбу для титрования емкостью 100 мл вносят пипеткой 10 мл исследуемого раствора, прибавляют 5 мл HCl , нагревают почти до кипения и к горячему раствору добавляют 1–2 капли раствора хлорида олова (II) до обесцвечивания исследуемого раствора (избыток восстановителя вреден). Раствор охлаждают, добавляют 2 мл H_2SO_4 , 3 мл раствора $HgCl_2$, 4–5 мл H_3PO_4 , 15 мл H_2O , 2 капли дифениламина и титруют бихроматом медленно, при сильном перемешивании (особенно в конце титрования), до появления сине-фиолетовой окраски раствора.

Бихроматометрическое определение
железа(II) в рудах

Реагенты

$K_2Cr_2O_7$, 0,05 М раствор.

HCl, пл. 1,19; 4 М, 0,05 М растворы.

H₂SO₄, пл. 1,84.

H₃PO₄, пл. 1,70.

Zn, металлический.

HNO₃, пл. 1,40.

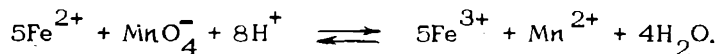
Индикатор — дифениламин (см. выше).

Выполнение определения. Точную навеску анализируемого материала (~ 0,7 г) помещают в высокий стакан емкостью 300 мл, прибавляют 40 мл 4 М HCl, закрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на песочной бане. Затем добавляют 2–5 мл HNO₃ и продолжают нагревание. Растворение считается законченным, когда на дне стакана остается серовато-белый осадок, состоящий главным образом из SiO₂, или рыжый темный осадок углерода. Выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают 10 мл HCl (пл. 1,19). Операцию выпаривания с HCl повторяют 2 раза, после чего добавляют 4 мл HCl (пл. 1,19) и разбавляют горячей водой примерно до 50 мл. Затем отфильтровывают раствор от нерастворившегося остатка через фильтр (белая лента) в мерную колбу емкостью 200 мл. Хорошо промывают фильтр горячей 0,05 М HCl, охлаждают, доводят водой до метки и перемешивают. Фильтр с осадком выбрасывают.

Отбирают пипеткой 10 мл исследуемого раствора, переносят в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 мл HCl (пл. 1,19). Закрывают колбу маленькой воронкой, вносят в колбу 3–4 гранулы металлического цинка, нагревают на песочной бане (реакция должна идти не очень бурно) до обесцвечивания раствора и растворения цинка. Охлаждают струей воды под краном, добавляют 3–4 мл H₂SO₄, вторично охлаждают, добавляют 5 мл H₃PO₄, 15 мл воды, 2 капли дифениламина и медленно титруют раствором бихромата калия до появления сине-фиолетовой окраски раствора.

Перманганатометрическое определение железа (II)

Титрование железа (II) основано на реакции



Проводить титрование можно в сернокислой или солянокислой среде. В первом случае не наблюдается никаких осложнений. Присутствие в титруемом растворе ионов Cl⁻ приводит к перерасходу перманганата и получению нечеткого конца титрования. Это вызвано тем, что реакция между железом и перманганатом индуцирует реакцию между MnO₄⁻ и хлорид-ионом. Индуцированной реакции не возникает, если в растворе присутствует в до-

статочных концентрациях соль марганца (II). Поэтому перед титрованием в раствор добавляют смесь Рейнгарда-Циммермана, состоящую из H_2SO_4 , H_3PO_4 и $MnSO_4$. Присутствие в этой смеси H_2SO_4 создает нужную концентрацию ионов H^+ в титруемом растворе, H_3PO_4 необходима для связывания Fe^{3+} в бесцветный комплекс (если железо не связывать, то окраска его хлоридных комплексных ионов будет затруднять наблюдение в точке конца титрования бледно-розовую окраску перманганата). Железо(III) перед титрованием должно быть восстановлено до железа(II).

Реагенты

$KMnO_4$, 0,05 М раствор.

HCl , пл. 1,19.

$SnCl_2$, свежеприготовленный раствор (см. выше).

$HgCl_2$, насыщенный раствор (см. выше).

Смесь Рейнгарда-Циммермана (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $MnSO_4$).

Смесь готовят следующим образом: растворяют 60 г сульфата марганца в 500 мл воды, добавляют 132 мл H_3PO_4 , пл. 1,70, 140 мл H_2SO_4 , пл. 1,84, и доводят водой объем раствора до 1 л.

Выполнение определения. В колбу для титрования емкостью 250 мл вносят с помощью пипетки 10 мл исследуемого раствора, 5 мл HCl , нагревают почти до кипения и к горячему раствору добавляют 1–2 капли раствора хлорида олова(II) до обесцвечивания. Раствор охлаждают, добавляют к нему 3–4 мл раствора $HgCl_2$, 5 мл смеси Рейнгарда-Циммермана, 100 мл дистиллированной воды и медленно, при хорошем перемешивании, титруют перманганатом до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Перманганатометрическое определение железа в рудах

Реагенты

$KMnO_4$, 0,05 М раствор.

HCl , пл. 1,19; 4 М, 0,05 М растворы.

HNO_3 , пл. 1,40.

Zn , металлический.

Смесь Рейнгарда-Циммермана (H_3PO_4 , H_2SO_4 , $MnSO_4$) (см. выше).

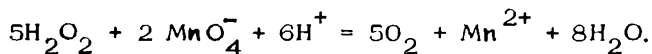
Выполнение определения. Точную навеску анализируемого материала ($\sim 0,7$ г) помещают в высокий стакан емкостью 300 мл, прибавляют 40 мл HCl (4 М) закрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на песочной бане. Затем добавляют 2–5 мл HNO_3 и продолжают нагревание. Растворение считается законченным, когда на дне стакана остается серовато-белый осадок, состоящий главным образом из SiO_2 , или рыхлый темный остаток углерода. Выпаривают раствор досуха.

Остаток обрабатывают 10 мл HCl (пл. 1,19). Операцию выпаривания с HCl повторяют 2 раза, после чего добавляют 4 мл HCl (пл. 1,19) и разбавляют горячей водой примерно до 50 мл. Затем отфильтровывают раствор от нерастворившегося остатка через фильтр (белая лента) в мерную колбу емкостью 200 мл. Хорошо промывают фильтр горячей 0,05 М HCl, охлаждают, доводят водой до метки и перемешивают. Фильтр с осадком выбрасывают.

Отбирают пипеткой 10 мл исследуемого раствора, переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 5 мл HCl (пл. 1,19). Закрывают колбу маленькой воронкой, вносят в колбу 3–4 гранулы металлического цинка, нагревают на песочной бане (реакция должна идти не очень бурно) до обесцвечивания раствора и растворения цинка. Охлаждают струей воды под краном. Добавляют 5 мл смеси Рейнгарда-Циммермана, 100 мл дистиллированной воды и медленно, при хорошем перемешивании, титруют перманганатом до бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Определение пероксида водорода

Определение пероксида водорода основано на титровании пероксида перманганатом по реакции



Первые капли перманганата обесцвечиваются медленно, но затем реакция (по мере накопления в растворе Mn^{2+}) начинает протекать быстро.

Реагенты

KMnO_4 , 0,05 М раствор.

H_2SO_4 , 1 М раствор.

Выполнение определения. Берут точную навеску пероксида водорода, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл с таким расчетом, чтобы получить примерно 0,05 М раствор. В колбу емкостью 100 мл вносят пипеткой 10 мл полученного раствора, добавляют 10 мл H_2SO_4 и титруют раствором перманганата до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Часть первая. Гравиметрия.....	5
Глава I. Основные теоретические положения гравиметрии.....	5
§ 1. Сущность гравиметрии.....	5
§ 2. Растворимость осадков.....	7
§ 3. Образование и свойства осадков.....	11
§ 4. Чистота осадков.....	14
Глава II. Техника работы в гравиметрии.....	19
§ 5. Отбор средней пробы и подготовка веществ к анализу.....	20
§ 6. Взятие точной навески.....	21
§ 7. Переведение навески в раствор.....	24
§ 8. Осаждение.....	25
§ 9. Отфильтровывание и промывание осадков.....	26
§ 10. Высушивание или прокаливание осадков. Доведение тиглей до постоянной массы.....	32
§ 11. Вычисление результатов в гравиметрическом анализе. Ведение лабораторного журнала.....	33
Глава III. Практические работы по гравиметрии.....	35
§ 12. Определение серы и бария в смеси растворимых солей.....	35
§ 13. Определение металлов в виде оксидов.....	36
Определение алюминия.....	36
Определение гидроксида алюминия методом гомогенного осаждения	37
Определение железа(III).....	38
Определение железа и алюминия при совместном присутствии.....	39
§ 14. Определение металлов осаждением их органическими реагентами.....	39
Определение никеля в стали.....	39
Определение магния.....	41
§ 15. Анализ природных и искусственных (стекло, форфор, цемент и т.п.) силикатов.....	41
Определение кремнекислоты.....	43
Определение R_2O_3	45
Часть вторая. Титриметрия.....	46
Глава IV. Основные теоретические положения титриметрии.....	46

§ 16. Сущность титриметрии.....	46
§ 17. Классификации титриметрических методов.....	47
§ 18. Вычисления в титриметрии.....	48
Глава У. Техника работы в титриметрии.....	51
§ 19. Мерная посуда.....	51
§ 20. Проверка емкости мерной посуды.....	56
§ 21. Растворы, применяемые в титриметрии.....	58
Глава УІ. Кислотно-основное титрование в водных растворах.....	60
§ 22. Кривые титрования.....	60
§ 23. Титрование сильных кислот сильными основа- ниями (и наоборот).....	61
§ 24. Титрование слабых кислот сильными основаниями.....	64
§ 25. Титрование слабых оснований сильными кисло- тами.....	72
§ 26. Индикаторы в кислотно-основном титровании.....	73
§ 27. Выбор индикатора при титровании. Индикатор- ные ошибки титрования.....	76
§ 28. Применение кислотно-основного титрования.....	80
Глава УІІ. Практические работы по кислотно-основному титрованию.....	90
§ 29. Приготовление растворов.....	90
§ 30. Стандартизация растворов.....	93
§ 31. Примеры определений.....	96
Определение фосфорной кислоты.....	96
Определение аммонийных солей формальдегид- ным методом.....	97
Определение хлоридов натрия и аммония при совместном присутствии с применением ионно- го обмена.....	98
Определение соляной и борной кислот при сов- местном присутствии.....	99
Определение щелочи и карбоната при совмест- ном присутствии.....	100
Глава УІІІ. Осадительное и комплексметрическое тит- рование.....	101
I. Осадительное титрование.....	101
§ 32. Аргентометрия. Кривые титрования.....	101
§ 33. Определение конечной точки титрования в ар- гентометрии. Индикаторные ошибки титрования... ..	104
II. Комплексметрическое титрование.....	109
§ 34. Комплексонометрия.....	110
§ 35. Кривые титрования.....	113
§ 36. Индикаторы в комплексонометрии. Индикаторные ошибки титрования.....	116

Глава IX. Практические работы по осадительному и комплексонометрическому титрованию.....	118
§ 38. Приготовление растворов.....	118
§ 39. Стандартизация растворов.....	119
§ 40. Примеры определений.....	120
Определение хлорид-иона методом Мора.....	120
Определение хлорид-иона методом Фаянса (с адсорбционными индикаторами).....	120
Определение серебра методом Фольгарда.....	121
Определение хлорид-иона методом Фольгарда.....	121
Определение хлорид-иона меркурометрически.....	122
Определение кальция и магния при совместном присутствии (определение общей жидкости воды)	122
Определение железа (III).....	123
Определение алюминия.....	124
Глава X. Окислительно-восстановительное титрование.....	124
§ 41. Окислительно-восстановительные реакции	124
Окислительно-восстановительные потенциалы.....	124
§ 42. Кривые титрования.....	128
§ 43. Индикаторы в окислительно-восстановительном титровании. Индикаторные ошибки титрования.....	132
§ 44. Скорость реакций окисления-восстановления.....	136
§ 45. Окислители и восстановители, применяемые в титриметрии.....	140
Глава XI. Практические работы по окислительно-восстановительному титрованию.....	144
§ 46. Приготовление растворов.....	144
§ 47. Стандартизация растворов.....	147
§ 48. Примеры определений.....	150
Определение меди (II).....	150
Определение меди в сплавах.....	150
Определение сурьмы (III).....	151
Бихроматометрическое определение железа (II)...	151
Бихроматометрическое определение железа (II) в рудах.....	152
Перманганатометрическое определение железа (II)	153
Перманганатометрическое определение железа в рудах.....	154
Определение пероксида водорода.....	155

Татьяна Алексеевна Белявская

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО ГРАВИМЕТРИИ И ТИТРИМЕТРИИ

Зав. редакцией Н.М. Глазкова

Редактор О.В. Алентьева

Обложка художника В.Б. Гордона

Художественный редактор М.Ф. Евстафиева

Технический редактор Е.Д. Захарова

Корректоры В.П.Кададинская, Г.В.Зотова

Темплан 1986г. №136

ИБ № 2292

Сдано в набор 30.04.85.

Подписано в печать 06.12.85. Л-104531.

Формат 60x90/16. Бумага офс. № 1. Печать офсетная.

Усл.печ.л. 100. Уч.-изд.л. 9,54. Тираж 3900 экз.

Заказ 1885. Цена 30 коп. Изд. № 3172.

Набор выполнен на наборно-пишущих машинках в орден "Знак Почета" издательстве Московского университета.

103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.

Типография ордена "Знак Почета" изд-ва МГУ.

119899, Москва, Ленинские горы