

О.М. Иванкина,

Г.М. Курунина

**Лабораторный практикум по дисциплине
«Аналитическая химия»
для студентов направления 18.03.02
Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии**

Волжский

2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Иванкина О.М., Курунина Г.М.

**Лабораторный практикум по дисциплине
«Аналитическая химия»
для студентов направления 18.03.02
Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и
биотехнологии**

Электронное учебное пособие



2018

УДК. 543 (07)

ББК 24.4я73

И 197

Р е ц е н з е н т ы:

Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Волжском, профессор кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», к.х.н.,
Гончарова Л. К.,
начальник ОТК ОАО «Эктос-Волга»
Тюленцева Л.Е.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Иванкина, О.М.

Лабораторный практикум по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов направления 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии [Электронный ресурс] : учебное пособие / О.М. Иванкина, Г.М. Курунина ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Электрон. текстовые дан. (1 файл: 522 КБ). – Волжский, 2018. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-2811-3

В учебном пособии представлен теоретический материал и описание эксперимента по титриметрическим методам анализа. Предназначено для студентов очной и заочной формам обучения по направлению 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. Профиль подготовки «Машины и аппараты химических, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств».

Табл. 14, библиограф.: 8 назв.

ISBN 978-5-9948-2811-3

© Волгоградский государственный
технический университет, 2018
© Волжский политехнический
институт, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ | 6 |
| 1.1. Сущность и основные понятия титриметрического анализа | 6 |
| 1.2. Классификация методов титриметрического анализа | 7 |
| 1.3. Стандартные растворы | 10 |
| 2. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ | 11 |
| 2.1 Экспериментальная часть | 14 |
| 2.1.1. Приготовление раствора хлороводородной кислоты | 14 |
| 2.1.2. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия | 15 |
| 2.1.3. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия | 17 |
| 2.1.4. Определение содержания гидроксида натрия в растворе | 18 |
| 2.2. Контрольные вопросы по теме «Метод кислотно-основного титрования» | 19 |
| 3. МЕТОД КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ | 19 |
| 3.1 Экспериментальная часть | 27 |
| 3.1.1 Приготовление рабочего раствора комплексона | 27 |
| 3.1.2. Стандартизация раствора комплексона | 27 |
| 3.1.3. Определение содержания никеля в растворе | 29 |
| 3.1.4. Определение общей жёсткости воды | 30 |
| 3.2 Контрольные вопросы по теме «Метод комплексометрического титрования» | 31 |
| 4. МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ | 32 |
| 4.1. Перманганатометрия | 36 |
| 4.1.1. Экспериментальная часть | 40 |
| 4.1.1.1 Приготовление раствора перманганата калия | 41 |
| 4.1.1.2 Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты | 42 |
| 4.1.1.3 Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте | 43 |
| 4.1.1.4. Определение содержания железа в растворе соли Мора | 44 |
| 4.1.2. Контрольные вопросы по теме «Методы окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия» | 45 |
| 4.2. Хроматометрия | 46 |

| | |
|--|----|
| 4.2.1. Экспериментальная часть | 49 |
| 4.2.1.1. Приготовление стандартного раствора дихромата калия | 49 |
| 4.2.1.2. Определение содержания железа в растворе соли Мора | 50 |
| 4.2.2. Контрольные вопросы по теме «Методы окислительно-восстановительного титрования. Хроматометрия». | 52 |
| 4.3. Йодометрия | 52 |
| 4.3.1. Экспериментальная часть | 56 |
| 4.3.1.1. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия | 56 |
| 4.3.1.2. Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия | 57 |
| 4.3.1.3. Определение содержания меди | 59 |
| 4.3.2. Контрольные вопросы по теме «Методы окислительно-восстановительного титрования. Йодометрия». | 60 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 62 |

ВВЕДЕНИЕ

Изучение аналитической химии невозможно без проведения эксперимента. В пособии представлены лабораторные работы, охватывающие основные методы титриметрического анализа.

Помимо описания экспериментов, рассмотрены теоретические основы титриметрических методов, указаны условия и области применения, их достоинства и недостатки. Пособие также содержит вопросы для самоконтроля.

Титриметрические методы очень широко применяются в практике заводских и научно-исследовательских лабораторий. Этими методами определяют самые разнообразные неорганические и органические вещества. Например, с помощью метода кислотно-основного титрования можно определять содержание в растворе сильных и слабых кислот и оснований, солей слабых кислот или оснований. Комплексометрическое титрование позволяет определять ионы металлов: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и др. Методами окислительно-восстановительного титрования определяют содержание многих элементов, разнообразных неорганических, органических и элементоорганических соединений, мономеров, полимеров, минеральных удобрений, лекарственных и медицинских препаратов, биологических и пищевых продуктов и т.д. Сочетание окислительно-восстановительных методов с методами кислотно-основного и комплексометрического титрования, а также с методами предварительного разделения и концентрирования открывает большие возможности их практического применения в различных областях.

Пособие предназначено для студентов направления 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, изучающих дисциплину «Аналитическая химия».

1. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1. Сущность и основные понятия титриметрического анализа

Титриметрический анализ – метод количественного химического анализа, основанный на измерении объёма, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Процесс медленного постепенного приливания раствора реагента с точно известной концентрацией к раствору определяемого вещества (иногда наоборот) называется *титрованием*. Раствор с точно известной концентрацией называется титрованным. Часто его называют рабочим раствором или *титрантом*.

При титровании употребляют количество реагента, точно отвечающее уравнению реакции. Момент титрования, при котором количество добавленного реагента становится эквивалентным количеству определяемого вещества, называется *точкой эквивалентности* (ТЭ).

Точку эквивалентности определяют экспериментально с помощью физико-химических методов или посредством индикаторов. *Индикаторы* – это вещества, которые претерпевают химические превращения, сопровождающиеся внешним эффектом, при концентрации реагирующих веществ, возможно более близких к точке эквивалентности. Момент титрования, когда наблюдается изменение окраски индикатора, называется *точкой конца титрования* (ТКТ). В идеальном случае ТЭ и ТКТ совпадают, однако в практических условиях между ними наблюдается некоторая разница. Чем больше эта разница, тем больше погрешность титрования при прочих равных условиях, поэтому следует подбирать такой индикатор, чтобы разница между ТЭ и ТКТ была минимальной.

В процессе титрования изменяются концентрации вещества, титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям изменяются свойства раствора. Например, при окислительно-восстановительном титровании изменяются концентрации окислителя и восстановителя и, следовательно, окислительно-восстановительный потенциал; при кислотно-

основном титровании при изменении концентрации изменяется рН раствора. Поэтому важнейшей характеристикой титриметрических методов являются кривые титрования.

Кривая титрования – графическое изображение зависимости изменения концентрации определяемого вещества или некоторого, связанного с ним свойства (параметра) раствора от количества, добавленного титранта. Например, для кислотно-основного взаимодействия кривую титрования строят в координатах рН – объем титранта. Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования. Реакции, лежащие в основе титриметрических методов должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- взаимодействующие вещества должны реагировать строго в стехиометрических соотношениях без каких-либо побочных реакций;

- реакция должна протекать количественно, т. е. практически до конца, равновесие в системе должно быть полностью смещено в сторону продуктов реакции, поэтому константа равновесия реакции должна быть достаточно велика;

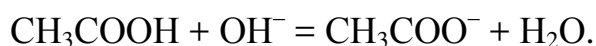
- реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования равновесие устанавливалось практически мгновенно; иногда для ускорения реакции растворы нагревают или вводят в них катализаторы;

- реакция должна позволять точно и удобно определять ТКТ вблизи ТЭ.

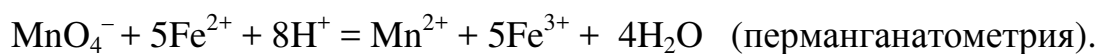
1.2. Классификация методов титриметрического анализа

По типу основной реакции, протекающей при титровании или по названию титранта различают:

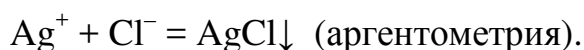
1. *Кислотно-основное титрование* (метод нейтрализации) – метод, основанный на реакции переноса протонов от одной реагирующей частицы к другой:



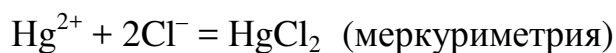
2. *Окислительно-восстановительное титрование* (редоксиметрия) – методы, основанные на реакциях, сопровождающихся переносом электронов от восстановителя к окислителю:



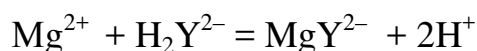
3. *Осадительное титрование* – метод, при котором титруемое вещество при взаимодействии с титрантом образует малорастворимое соединение:



4. *Комплексометрическое титрование* – метод, основанный на реакциях при котором титруемое вещество при взаимодействии с титрантом образует слабодиссоциирующий комплекс:

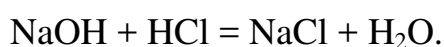


Разновидностью комплексометрического титрования является *комплексометрическое титрование* (комплексометрия) – когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом – раствором комплексона – образует комплексонаты металлов:



По способу выполнения различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя (метод замещения, косвенное титрование).

Прямое титрование применяют, если реакция удовлетворяет всем вышеперечисленным требованиям. В этом случае титрант непосредственно добавляют к титруемому веществу, например, титрование кислоты щелочью:



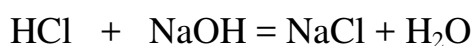
Если скорость реакции мала, или не удается подобрать индикатор, или наблюдаются побочные эффекты, например, потери определяемого вещества вследствие летучести, используют *обратное титрование*. В этом случае к определяемому веществу добавляют заведомый избыток титранта T_1 , а после завершения реакции находят количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом T_2 . Например, при определении кальция в карбонате к образцу карбоната добавляют точно измеренный объем

титрованного раствора соляной кислоты (вещество T_1), взятой заведомо в избытке:



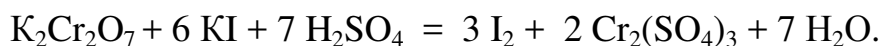
T_1

После завершения реакции избыток непрореагировавшей HCl оттитровывают стандартным раствором NaOH (вещество T_2):

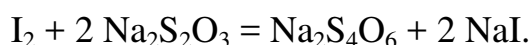


остаток T_1 T_2

Если реакция нестехиометрична или протекает медленно, можно использовать *титрование заместителя*. Для этого проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества с вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт этой реакции оттитровывают подходящим титрантом. Например, дихромат калия с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, реагирует нестехиометрично. Поэтому к подкисленному раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавляют раствор йодида калия, реагирующего с ним стехиометрично; при этом дихромат замещается эквивалентным количеством йода:



Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Обычно при титриметрическом определении проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта: метод *пипетирования* и *метод отдельных навесок*.

В *методе пипетирования* навеску исходного (или анализируемого) вещества растворяют в мерной колбе определенного объема; с помощью пипетки отбирают равные порции (аликвоты) приготовленного раствора и титруют их.

Метод отдельных навесок заключается в том, что на аналитических весах берут несколько примерно равных по массе навесок, количественно переносят

каждую в колбу для титрования, растворяют в произвольном объеме растворителя и титруют.

Метод пипетирования более экспрессен и менее трудоемок, но и менее точен, чем метод отдельных навесок.

1.3. Стандартные растворы

В титриметрическом анализе необходимо знать точную концентрацию титранта с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1\%$. Титрант с точно известной концентрацией называют *стандартным раствором*. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят путем растворения точной навески соответствующего вещества в мерной колбе определенного объема. Зная массу растворенного вещества и объем полученного раствора, вычисляют его точную концентрацию. Такие растворы иногда называют растворами с приготовленным титром. Так готовят, например, титрованные растворы NaCl, $K_2Cr_2O_7$ и др. Вещества, используемые для приготовления первичных стандартных растворов, называют первичными стандартными веществами.

Первичные стандартные вещества должны удовлетворять целому ряду требований:

- вещество должно быть химически чистым (массовая доля основного вещества $100,0 \pm 0,2\%$);
- состав вещества должен точно соответствовать его химической формуле;
- вещество должно быть устойчивым к воздействию окружающей среды, как в твердом виде, так и в растворе, т.е. не изменять своего состава вследствие окисления кислородом воздуха, поглощения водяных паров, углекислого газа и т.п.;
- вещество должно быть хорошо растворимым;
- желательно возможно большая величина молярной массы эквивалента (в этом случае ошибки взвешивания меньше сказываются на результатах анализа);

- очистка вещества должна быть доступна в условиях лаборатории.

Первичные стандартные растворы могут быть использованы как в качестве титрантов, так и для стандартизации других растворов.

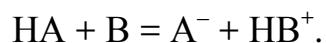
Веществ, удовлетворяющих вышеперечисленным требованиям, сравнительно немного. Если же вещество этим требованиям не удовлетворяет, готовят его раствор приблизительно нужной концентрации, параллельно готовят первичный стандартный раствор и титруют один раствор другим. Процесс нахождения точной концентрации одного раствора по известной концентрации другого называется *стандартизацией*. Раствор, концентрация которого установлена стандартизацией, называется вторичным *стандартным раствором* или раствором с установленным титром.

Иногда стандартные растворы готовят с помощью фиксаналов, которые представляют собой запаянные стеклянные ампулы, содержащие точно известное количество стандартного вещества или раствора (обычно 0,1 моль эквивалента). Для приготовления стандартного раствора из фиксанала содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают раствор.

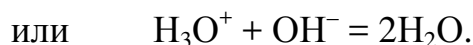
2. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

(метод нейтрализации)

Кислотно-основное титрование – это метод количественного титриметрического анализа, основанный на реакции переноса протонов от одной реагирующей частицы к другой:



В водных растворах – это реакция нейтрализации



С помощью метода кислотно-основного титрования можно определять содержание в растворе сильных и слабых кислот и оснований, солей слабых кислот или оснований, которые вследствие гидролиза создают в растворе кислую или щелочную среду, а также различных веществ, взаимодействующих с вышеперечисленными соединениями.

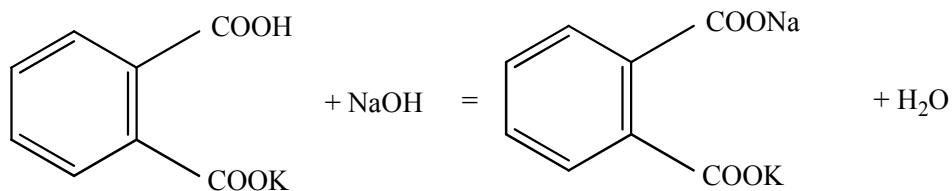
В качестве титрантов метода кислотно-основного титрования используют растворы сильных кислот (HCl , H_2SO_4) или сильных оснований (NaOH , KOH) с концентрацией от 0,05 до 1,0 моль/л. В соответствии с этим кислотно-основное титрование бывает двух типов.

Ацидиметрическое титрование (ацидиметрия) – метод определения сильных и слабых оснований, солей слабых кислот, основных солей и других соединений, обладающих основными свойствами, путем титрования стандартным раствором сильной кислоты.

Алкалиметрическое титрование (алкалиметрия) – метод определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований путем титрования стандартным раствором сильного основания.

Сильные кислоты и основания не соответствуют требованиям, предъявляемым к первичным стандартным веществам, поэтому точную концентрацию титрантов устанавливают путем стандартизации. Для стандартизации кислот используют безводный карбонат натрия Na_2CO_3 (сода) или декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура).

Растворы щелочей стандартизируют по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бензойной кислоте $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, или гидрофталату калия



В зависимости от природы титруемого вещества и титранта в точке эквивалентности среда может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной.

Реакции кислотно-основного взаимодействия, как правило, не сопровождаются видимыми изменениями. Для фиксирования конца титрования в методе нейтрализации обычно используют цветные индикаторы – это слабые органические кислоты или основания, протонированные и непротонированные формы которых различаются по структуре и окраске. При титровании прибавление титранта к титруемому веществу прекращают, когда резко меняется окраска раствора вследствие изменения цвета индикатора, введенного в титруемый раствор.

Кислотно-основные индикаторы должны удовлетворять следующим основным требованиям.

1. Окраска разных форм индикатора должна явно отличаться в кислой и щелочной среде и быть возможно более интенсивной.

2. Изменение окраски должно происходить быстро в небольшом интервале рН.

3. Индикатор должен быть чувствительным, т.е. количество кислоты или щелочи, необходимое для изменения окраски индикатора должно быть очень мало, чтобы не искажались результаты титрования.

4. Изменение окраски индикатора должно быть легко обратимым.

Для каждого кислотно-основного индикатора существует такой интервал изменения рН раствора, в котором происходит изменение окраски индикатора.

Этот интервал определяется по формуле $pH = pK \pm 1$, где pK – показатель константы диссоциации индикатора; $pK = -\lg K$.

В титриметрическом анализе часто используют показатель титрования индикатора pT – это оптимальное значение рН, при котором следует заканчивать титрование с данным индикатором ($pT \approx pK$).

В таблице 2.1. приведены интервалы перехода и pT некоторых кислотно-основных индикаторов.

Чтобы правильно выбрать индикатор надо знать, как изменяется рН в процессе титрования, и чему он равен в точке эквивалентности. Для этого

строят кривые титрования, которые в методе нейтрализации отображают изменение рН раствора от количества добавленного титранта или степени оттитрованности.

Таблица 2.1 Величины рТ и интервалы перехода некоторых кислотно-основных индикаторов.

| Индикатор | Интервал перехода рН | Значение рТ | Окраска | |
|---------------------|----------------------|-------------|-----------------|----------------|
| | | | кислотной формы | основной формы |
| Метиловый оранжевый | 3,1 – 4,4 | 4 | Красная | Желтая |
| Метиловый красный | 4,4 – 6,2 | 5 | Красная | Желтая |
| Лакмус | 5,0 – 8,0 | 7 | Красная | Синяя |
| Фенолфталеин | 8,0 – 10,0 | 9 | Бесцветная | Красная |
| Ализариновый желтый | 10,0 – 12,0 | 11 | Желтая | Фиолетовая |

2.1 Экспериментальная часть

Цель работы

Изучение титриметрического метода анализа – метода нейтрализации и количественное определение содержания гидроксида натрия в растворе.

2.1.1. Приготовление раствора хлороводородной кислоты

Титрованный раствор хлороводородной (соляной) кислоты нельзя приготовить разбавлением концентрированного раствора. Выпускаемый концентрированный раствор имеет плотность 1,17–1,19 г/см³ и концентрацию 36–38%. Однако концентрация раствора постепенно изменяется вследствие летучести хлороводорода. Поэтому обычно готовят HCl из предварительно разбавленного (1:1) раствора концентрированной кислоты. Измеряют плотность раствора ареометром и по справочнику находят концентрацию раствора.

Расчет производят следующим образом. Пусть плотность исходного раствора хлороводородной кислоты $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$, что соответствует массовой доле HCl $\omega = 22,32\%$. Требуется приготовить 250 см³ 0,1 н. раствора. Рассчитываем, какая масса содержится в заданном растворе, по формуле

$$m_{(HCl)} = \frac{V_{(HCl)} \cdot C_H(HCl) \cdot M_{\text{Э}}(HCl)}{1000}, \text{ где: } m_{(HCl)} - \text{масса HCl, г;}$$

$V_{(HCl)}$ – объём заданного раствора, см³;

$C_H(HCl)$ – эквивалентная концентрация заданного раствора, моль/дм³;

$M_{\text{Э}}(HCl)$ – молярная масса эквивалента HCl – 36,46 г/моль,

$$m_{(HCl)} = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 36,46}{1000} = 0,9115 \text{ г.}$$

По формуле

$$m_p = \frac{m_{(HCl)} \cdot 100\%}{\omega}$$

находим массу исходного раствора (m_p), в которой содержится рассчитанное количество HCl:

$$m_p = \frac{0,9115 \cdot 100\%}{22,32\%} = 4,083 \text{ г.}$$

Зная плотность раствора, находим его объём (V_p):

$$V_p = \frac{m_p}{\rho} = \frac{4,083}{1,11} = 3,68 \text{ см}^3.$$

С помощью градуированной пипетки отмеривают рассчитанный объём (3,6 – 3,7 см³) кислоты, переносят в мерную колбу объёмом 250 см³, разбавляют раствор до метки и тщательно перемешивают. Точную концентрацию приготовленного раствора устанавливают с помощью первичного стандарта – тетрабората натрия.

2.1.2. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия

Декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) легко получить в химически чистом виде, он обладает высокой молярной массой эквивалента и поэтому удобен в качестве первичного стандарта.

Для установления титра кислоты по тетраборату натрия в данной работе используется метод пипетирования, т. к. он менее трудоемкий.

Навеску буры, необходимую для приготовления первичного стандартного раствора рассчитывают по формуле:

$$m(\delta) = \frac{V(\delta) \cdot C_H(\delta) \cdot M_{\text{Э}}(\delta)}{1000},$$

где: $m(\delta)$ – масса навески буры, г;

$V(\delta)$ – объём раствора буры, см³;

$C_H(\delta)$ – эквивалентная концентрация раствора буры моль/дм³;

$M_{\text{Э}}(\delta)$ – молярная масса эквивалента буры, г/моль.

$$M_{\text{Э}}(\delta) = \frac{M(\delta)}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г/моль}.$$

Рассчитаем навеску для приготовления 100 см³ 0,1 н. раствора тетрабората:

$$m(\delta) = \frac{100 \cdot 0,1 \cdot 190,71}{1000} = 1,9071 \text{ г}.$$

На аналитических весах на часовом стекле взвешивают навеску тетрабората примерно равную по массе рассчитанной. С помощью воронки навеску количественно переносят в мерную колбу объёмом 100 см³, смывая остатки вещества со стекла и стенок воронки дистиллированной водой. В колбу через ту же воронку наливают около 2/3 объёма горячей дистиллированной воды и содержимое колбы перемешивают плавными вращательными движениями до полного растворения тетрабората. После этого раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и доводят объём полученного раствора до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

Если масса взятой навески отличается от теоретически рассчитанной, точную концентрацию приготовленного раствора (до 4-х значащих цифр) определяют по формулам

$$T = \frac{m}{V}, \quad C_H = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{Э}}}.$$

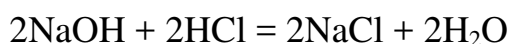
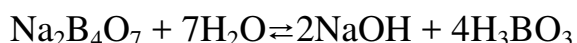
Результаты взвешивания и расчетов заносят в таблицу 2.2.

Таблица 2.2

| Масса навески, Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, г | Титр раствора Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, г/см ³ | Эквивалентная концентрация раствора Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, моль/дм ³ |
|---|--|---|
| | | |

2.1.3. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия

Как соль слабой кислоты, бура в водном растворе гидролизуеться с образованием гидроксида натрия. При взаимодействии с соляной кислотой ионы H^+ кислоты соединяются с OH^- ионами щелочи, равновесие реакции гидролиза смещается вправо, и гидролиз протекает до конца. При этом количество образовавшейся щелочи эквивалентно количеству тетрабората натрия.



Выполнение определения. Из бюретки сливают воду, ополаскивают приготовленным раствором кислоты, который потом выливают. Затем заполняют бюретку раствором кислоты несколько выше нулевого деления. Перед самым началом титрования устанавливают уровень кислоты на нулевое деление, осторожно сливая избыток кислоты из бюретки в подставленный стакан. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 10 мл приготовленного раствора тетрабората натрия, добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором HCl до тех пор, пока от одной капли титранта окраска раствора не изменится из желтой в оранжевую. Измеряют объём раствора кислоты, пошедший на титрование (до сотых долей $см^3$). Титрование повторяют 3 раза, при этом расхождение между результатами титрований не должно превышать 0,1 $см^3$. Для расчетов берут средний объём раствора HCl , затраченный на титрование. Точную концентрацию хлороводородной кислоты вычисляют по формуле:

$$C_{H(HCl)} = \frac{V_{(б)} \cdot C_{H(б)}}{V_{сп.(HCl)}}.$$

Результаты измерений и вычислений сводят в табл. 2.3.

Таблица 2.3

| Объем раствора буры, взятый для титрования, см ³ | Эквивалентная концентрация раствора буры, моль/дм ³ | Объем раствора HCl, пошедший на каждое титрование, см ³ | Средний объем раствора HCl, см ³ | Эквивалентная концентрация раствора HCl, моль/дм ³ |
|---|--|--|---|---|
| | | V ₁ = V ₂ = V ₃ = | | |

2.1.4. Определение содержания гидроксида натрия в растворе

Получают у лаборанта мерную колбу объемом 50(100) см³ с анализируемым раствором NaOH, добавляют до метки дистиллированную воду, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают содержимое.

Выполнение определения. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора гидроксида натрия, добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором HCl до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут средний объем раствора HCl, затраченный на титрование. Массу гидроксида натрия рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{NaOH})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{а}}},$$

где $V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы с анализируемым раствором, см³;

$V_{\text{а}}$ – объем аликвоты (объем пипетки), см³.

Ошибку определения рассчитывают по формулам:

Абсолютная ошибка: $D = m_{(\text{ист.})} - m_{(\text{найд.})}$;

Относительная ошибка: $D_{\text{отн.}} = \frac{D \cdot 100\%}{m(\text{исм})}$

Результаты измерений и вычислений сводят в табл. 2.4.

Таблица 2.4

| Объём аликвоты раствора NaOH, см ³ | Эквивалентная концентрация раствора HCl, моль/дм ³ | Объём раствора HCl, пошедший на титрование, см ³ | Средний объём раствора HCl, см ³ | Содержание NaOH (найденное), г | Содержание NaOH (истинное), г | допн., % |
|---|---|---|---|--------------------------------|-------------------------------|----------|
| | | V ₁ = V ₂ = V ₃ = | | | | |

2.2. Контрольные вопросы по теме «Метод кислотно-основного титрования»

1. Сущность и методы титриметрического анализа.
2. Требования к реакциям, используемым в титриметрическом анализе.
3. Приемы титрования: прямое, обратное, метод замещения.
4. Способы титрования: пипетирования и отдельных навесок.
5. Процесс титрования, точка эквивалентности, точка конца титрования и ее определение.
6. Способы приготовления титрованных растворов. Требования к стандартным веществам.
7. Метод кислотно-основного титрования: сущность метода и область применения.
8. Рабочие растворы и стандартные вещества метода кислотно-основного титрования.
9. Индикаторы метода кислотно-основного титрования, интервал перехода их окраски, выбор индикатора с помощью кривой титрования.
10. Вычисления в титриметрическом анализе.
11. Ход выполнения лабораторной работы.

3. МЕТОД КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ (комплексиметрия)

Титриметрические методы, в основе которых лежат реакции комплексобразования, известны более 150 лет. Такие методы называются *комплексометрическими* (иногда *комплексиметрическими*).

Комплексиметрия – это метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом.

Методы комплексиметрии обычно классифицируют в зависимости от природы реагента или образующихся комплексов. Основными методами комплексиметрии являются:

1. *Меркуриметрическое титрование* – метод, основанный на использовании реакций образования растворимых слабо диссоциирующих комплексов ртути (II).

Основной реакцией меркуриметрии является реакция

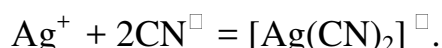


где X = Cl, Br, SCN и некоторые другие.

Титрантом метода является раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов (нитропруссид натрия, дифенилкарбазид, дифенилкарбазон).

2. *Цианометрическое титрование* – метод, основанный на использовании реакций образования растворимых слабо диссоциирующих комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов цианогруппы CN^{\square} .

В процессе цианометрического титрования раствора, содержащего цианид-ионы, раствором нитрата серебра образуется растворимый комплекс по схеме:

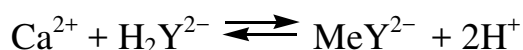


После достижения точки эквивалентности добавление избытка титранта приводит к образованию осадка цианида серебра:



Точку конца титрования фиксируют по появлению мути осадка цианида серебра.

3. *Комплексонометрическое титрование* – метод, основанный на образовании комплексных соединений ионов металлов с комплексонами:



Из всех методов комплексиметрического титрования наибольшее распространение получила комплексометрия.

Комплексометрия – метод количественного титриметрического анализа, основанный на использовании реакций взаимодействия ионов металлов-комплексообразователей с комплексонами, сопровождающихся образованием устойчивых малодиссоциированных комплексов. *Комплексонами* называют органические соединения, молекулы которых содержат как кислотные, так и основные группы и потому способные образовывать с ионами металлов внутрикомплексные соединения. Комплексоны образуют растворимые внутрикомплексные соединения со многими ионами металлов: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и др.

Внутрикомплексные соединения образуются в тех случаях, когда ионы металла-комплексообразователя с одной стороны замещают активные ионы водорода кислотных функциональных групп, а с другой стороны образуют связь по донорно-акцепторному механизму за счет свободных орбиталей иона металла и атомов основных групп, имеющие неподеленные электронные пары.

К числу функциональных групп, содержащих ионы водорода, способные замещаться ионами металла-комплексообразователя, относятся: $-COOH$, $-OH$, $-SO_3H$, $-NH_2$, $-SH$, $=NH$.

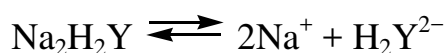
К числу функциональных групп, с которыми ионы металла-комплексообразователя способны образовывать связь по донорно-акцепторному механизму, относятся: $\equiv N$, $=NH$, $-NH_2$, $-OH$, $=C=O$, $-S-$, $=NOH$, $-N=N-$.

Комплексоны являются полидентатными лигандами, которые способны образовывать очень устойчивые **хелатные** («клешневидные») циклы; образующиеся комплексы называют хелатными или просто хелатами.

Комплексоны были введены в практику химического анализа швейцарским химиком Г. Шварценбахом в 1945 г. Первоначально к ним были отнесены

При титровании ЭДТА солей металлов-комплексобразователей протекают следующие реакции:

1) диссоциация комплексона:



2) взаимодействие с металлами:



Реакции с участием комплексонов протекают стехиометрично, образуются очень прочные комплексы с соотношением металла к лиганду 1:1 не зависимо от заряда иона металла.

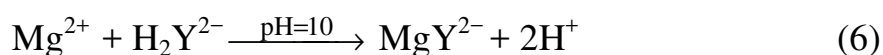
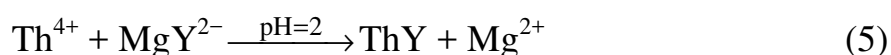
При титровании комплексонами необходимо соблюдать определенные условия, важнейшим из которых является pH титруемого раствора. В сильноокислых растворах с $\text{pH} < 3$ образуются менее устойчивые кислые комплексные соединения. Комплексообразованию устойчивых комплексов способствует повышение значения pH титруемого раствора. Однако в сильнощелочных растворах при $\text{pH} > 10$ наблюдается образование комплексных оксосоединений или осадков гидроксидов определяемых катионов. Как видно из уравнений (1–4), комплексообразование протекает с выделением ионов водорода, что приводит к подкислению среды и понижению устойчивости комплексов. Чтобы этого избежать, следует поддерживать pH на определенном уровне путем добавления соответствующих буферных растворов.

В комплексонометрии используют методы прямого и обратного титрования, а также метод замещения.

Метод прямого титрования. Анализируемый раствор, содержащий катионы определенного металла, титруют стандартным раствором ЭДТА в присутствии буферного раствора. Этим методом определяют Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} и другие катионы.

Метод обратного титрования. В тех случаях, когда по тем или иным причинам невозможно провести прямое титрование, используют обратное титрование. К анализируемому раствору прибавляют точно измеренный объем стандартного раствора комплексона, нагревают до кипения для завершения реакции комплексообразования, а после охлаждения оттитровывают избыток комплексона стандартными растворами $MgSO_4$ или $ZnSO_4$. Этот метод применяют в тех случаях, когда нет подходящего индикатора, когда в буферном растворе выпадает осадок гидроксида металла и когда реакция комплексообразования протекает медленно. Методом обратного титрования также определяют содержание катионов в нерастворимых в воде соединениях (Ca^{2+} в CaC_2O_4 , Mg^{2+} в $MgNH_4PO_4$, Pb^{2+} в $PbSO_4$ и т.п.).

Метод замещения. Метод основан на том, что ионы Mg^{2+} дают с комплексом менее устойчивое комплексное соединение, чем подавляющее большинство других катионов. Поэтому при добавлении определяемого катиона к комплексонату Mg произойдет реакция обмена. Например, при определении ионов тория к анализируемому раствору добавляют комплексонат магния MgY^{2-} , а затем оттитровывают выделившиеся ионы Mg^{2+} стандартным раствором ЭДТА (6):



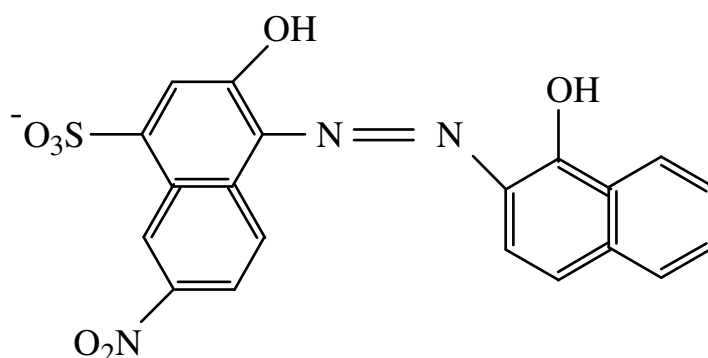
Вследствие того, что Th^{4+} образует с комплексом более устойчивое комплексное соединение, чем Mg^{2+} , равновесие реакции (5) смещается вправо.

Выбор индикатора для комплексонометрии осуществляется с помощью кривых титрования. При этом кривую титрования строят по аналогии с кривыми для кислотно-основного титрования, откладывая на оси ординат значение $pM = -\lg [M^{n+}]$, а на оси абсцисс – количество добавленного комплексона или процент титрования.

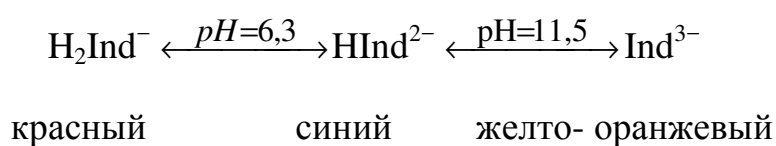
Как правило, для фиксирования точки конца титрования в комплексонометрии используют так называемые металл-индикаторы, которые

представляют собой органические красители, образующие с катионами определяемых металлов растворимые в воде окрашенные комплексные соединения. Получаемые при этом комплексы менее устойчивы, чем комплексы металлов с комплексоном. При добавлении индикатора к раствору соли металла образуется комплекс металла с индикатором, окрашенный определенным образом. При титровании ЭДТА полученного раствора, малоустойчивый комплекс металла с индикатором разрушается и образуется более устойчивый неокрашенный комплекс металла с комплексоном, а индикатор выделяется в свободном виде, и в конечной точке раствор приобретает окраску, свойственную индикатору.

В качестве примера рассмотрим кислотный хромоген черный специальный (эриохром черный Т). Эриохром черный Т является органическим азокрасителем группы *o,o'*-диоксиазонафталина. Анион индикатора, который можно обозначить как H_2Ind^- , имеет формулу:

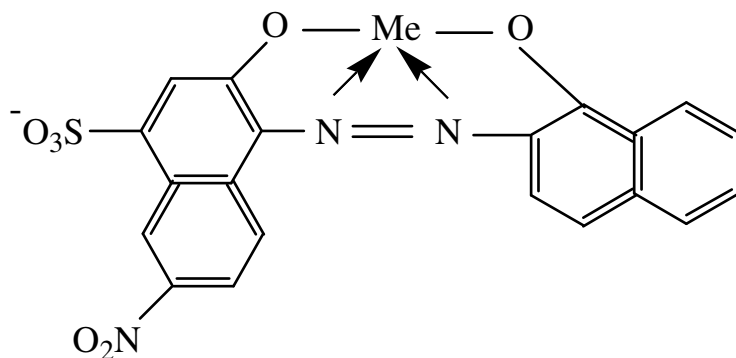


Этот ион проявляет себя как кислотно-основной индикатор. В зависимости от pH раствора индикатор существует в трех окрашенных формах: при pH < 6 реагент красного цвета, при pH от 7 до 11 – синего, при pH > 11,5 – желто-оранжевого:



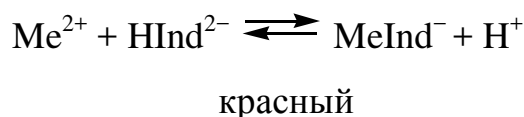
В молекулу индикатора входят две фенольные группы и хромофорная азогруппа. Поэтому эриохром черный Т способен реагировать с ионами металла-комплексобразователя с образованием комплексных соединений.

В нейтральной и слабощелочной среде этот индикатор образует с большинством ионов металлов комплексы красного цвета следующего состава:

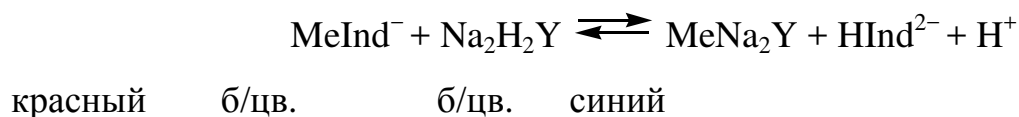


Сущность действия металл-индикатора на примере эриохрома черного Т можно представить следующим образом:

- при добавлении индикатора к раствору соли металла (рН=8–10) образуется комплекс металла с индикатором красного цвета:



- при титровании пробы раствором ЭДТА этот комплекс разрушается, образуется более устойчивый бесцветный комплекс металла с комплексоном, а индикатор выделяется в свободном виде, придавая раствору синюю окраску:



Для поддержания рН раствора на требуемом уровне обычно в титруемый раствор добавляют аммиачную буферную смесь.

Индикаторы подбираются таким образом, чтобы интервал перехода их окраски находился в пределах скачка титрования. В настоящее время известно около 150 металл-индикаторов.

3.1 Экспериментальная часть

Цель работы Изучение титриметрического метода анализа – комплексонометрии и количественное определение содержания никеля в пробе и общей жесткости воды.

3.1.1 Приготовление рабочего раствора комплексона

Основным рабочим раствором метода является 0,1 н. или 0,05 н. раствор двузамещенного этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), кристаллизующегося с двумя молекулами воды.

Его состав отвечает формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Раствор ЭДТА не может быть приготовлен по точной навеске вещества. Готовят раствор комплексона приблизительно нужной концентрации, а затем его стандартизируют.

Навеска ЭДТА для приготовления раствора рассчитывается по формуле:

$$m_{(\text{ЭДТА})} = \frac{V_{(\text{ЭДТА})} \cdot C_{\text{H}}(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{ЭДТА})}{1000}.$$

Эквивалентная масса ЭДТА:

$$M_{\text{Э}}(\text{ЭДТА}) = \frac{M(\text{ЭДТА})}{2} = \frac{372,25}{2} = 186,12 \text{ г/моль}.$$

Рассчитывают навеску ЭДТА, необходимую для приготовления 200 мл 0,05 н. раствора, взвешивают вещество на технических весах и растворяют в 200 мл дистиллированной воды при перемешивании.

3.1.2. Стандартизация раствора комплексона

Для стандартизации растворов комплексона используют растворы солей кальция или магния, приготовленные из фиксанала или металлический цинк. Массу навески цинка рассчитывают по формуле

$$m_{(\text{Zn})} = \frac{V \cdot C_{\text{H}} \cdot M_{\text{Э}}(\text{Zn})}{1000},$$

где: $m_{(\text{Zn})}$ – масса гранулы цинка, г;

V – объём мерной колбы, в которой готовится раствор, мл;

C_{H} – нормальность приготавливаемого раствора хлорида (сульфата) цинка,

моль/л;

$M_{\text{Э}}(\text{Zn})$ – эквивалентная масса цинка, г/моль,

$$M_{\text{Э}}(\text{Zn}) = \frac{M(\text{Zn})}{2} = \frac{65,38}{2} = 32,69 \text{ г/моль.}$$

Гранулы цинка взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу на 100 мл и растворяют на холоде в 10-15 мл х.ч. соляной (серной) кислоты. После растворения раствор охлаждают, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Из формулы (7) рассчитывают нормальность полученного раствора хлорида (сульфата) цинка:

$$C_{\text{Н}}(\text{ZnCl}_2) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot 1000}{V \cdot M_{\text{Э}}(\text{Zn})}.$$

Выполнение определения. В колбу для титрования отбирают пипеткой 10 мл раствора хлорида цинка, прибавляют 10-15 мл аммиачного буферного раствора, 50 мл дистиллированной воды и на кончике шпателя индикатора эриохрома черного Т. Смесь титруют приготовленным раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в сине-голубую. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут средний объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование хлорида цинка. Точную концентрацию ЭДТА вычисляют по формуле:

$$C_{\text{Н}}(\text{ЭДТА}) = \frac{V(\text{ZnCl}_2) \cdot C_{\text{Н}}(\text{ZnCl}_2)}{V(\text{ЭДТА})}.$$

Результаты измерений и вычислений сводят в табл. 3.1.

Таблица 3.1

| Объем раствора ZnCl_2 , взятый для титрования, мл | Эквивалентная концентрация раствора ZnCl_2 , моль/л | Объем раствора ЭДТА, пошедший на каждое титрование, мл | Средний объем раствора ЭДТА, мл | Эквивалентная концентрация раствора ЭДТА, моль/л |
|--|--|--|---------------------------------|--|
| | | $V_1 =$ $V_2 =$ $V_3 =$ | | |

3.1.3. Определение содержания никеля в растворе

Комплексонометрическое определение содержания никеля в растворе основано на прямом титровании анализируемого раствора стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора мурексида, который образует с ионами никеля при $pH > 12$ комплексное соединение желтого цвета. В конце титрования окраска меняется на фиолетовую.

Выполнение определения. Получают у лаборанта анализируемый раствор соли никеля в мерной колбе на 50 (100) мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В колбу для титрования отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора, прибавляют 5 мл 25% раствора аммиака, на кончике шпателя индикатора мурексида и титруют приготовленным раствором ЭДТА до перехода окраски из желтой в фиолетовую. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут средний объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование. Содержание никеля в анализируемом растворе вычисляют по формуле:

$$m_{(Ni)} = \frac{V_{(ЭДТА)} \cdot C_{H(ЭДТА)} \cdot M_{Э(Ni)}}{1000} \cdot \frac{V_{м.к.}}{V_a},$$

где $V_{м.к.}$ – объем мерной колбы с анализируемым раствором;

V_a – объем аликвоты (объем пипетки).

Ошибку определения рассчитывают по формулам:

Абсолютная ошибка: $D = m_{(истин.)} - m_{(найд.)}$;

Относительная ошибка: $D_{отн.} = \frac{D \cdot 100 \%}{m(исм)}$

Результаты измерений и вычислений сводят в табл. 3.2.

Таблица 3.2

| Объем аликвоты раствора соли никеля, мл | Эквивалентная концентрация раствора ЭДТА, моль/л | Объем раствора ЭДТА, пошедший на каждое титрование, мл | Средний объем раствора ЭДТА, мл | Содержание никеля (найденное), г | Содержание никеля (истинное), г | допн., % |
|---|--|--|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------|
| | | $V_1 =$ $V_2 =$ $V_3 =$ | | | | |

3.1.4. Определение общей жёсткости воды

Жёсткость воды обусловлена присутствием в ней растворимых солей кальция и магния. Различают временную и постоянную жёсткость; первая определяется наличием в воде гидрокарбонатов, вторая – хлоридов и сульфатов кальция и магния. Суммарное содержание солей кальция и магния определяет общую жёсткость воды. Жёсткость воды выражают числом миллимоль эквивалентов кальция и магния в 1 литре воды (ммоль экв./л).

Комплексометрическое определение общей жесткости воды основано на способности ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} образовывать в щелочной среде (рН=10) прочные комплексы с ЭДТА. При этом сначала образуется комплекс с ионом Ca^{2+} , а затем с ионом Mg^{2+} , т.к. константы нестойкости этих комплексов соответственно равны $2 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-9}$.

Выполнение определения. В колбу для титрования отмеривают 100 мл исследуемой воды, прибавляют 10-15 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя индикатора эриохрома черного Т. Смесь титруют приготовленным раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в синеголубую. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут средний объём раствора ЭДТА, затраченный на титрование воды. Жёсткость воды вычисляют по формуле

$$Ж = \frac{V(\text{ЭДТА}) \cdot C_{\text{н}}(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Ошибку определения рассчитывают по формулам:

Абсолютная ошибка: $D = Ж_{(\text{истин.})} - Ж_{(\text{найд})};$

Относительная ошибка: $D_{\text{отн.}} = \frac{D \cdot 100 \%}{Ж(\text{истм})}$

Результаты измерений и вычислений сводят в табл. 3.3

Таблица 3.3

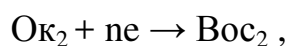
| Объём воды, взятый для анализа мл | Эквивалентная концентрация раствора ЭДТА, моль/л | Объём раствора ЭДТА, пошедший на каждое титрование, мл | Средний объём раствора ЭДТА, мл | Жёсткость воды (найденая), ммоль экв./л | Жёсткость воды (истинная), ммоль экв./л | Дотн., % |
|--------------------------------------|--|--|---------------------------------|---|---|----------|
| | | $V_1 =$ $V_2 =$ $V_3 =$ | | | | |

3.2 Контрольные вопросы по теме «Методы комплексометрического титрования»

1. Комплексометрическое титрование. Сущность и методы.
2. Сущность комплексометрического метода анализа. Понятие о комплексо-нах.
3. Механизм взаимодействия комплексонов с ионами металлов. Устойчивость образующихся комплексонов.
4. Фиксирование точки конца титрования в методе комплексометрии. Металл-индикаторы. Механизм изменения окраски металл-индикаторов.
5. Влияние pH раствора на устойчивость комплексов и на металл-индикаторы.
6. Стандартизация раствора ЭДТА по металлическому цинку.
7. Определение содержания никеля в растворе.
8. Определение общей жесткости воды.
9. По каким формулам производят расчеты в данных работах?

4. МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на реакциях окисления – восстановления, связанных с переходом электронов от одних атомов, ионов или молекул к другим. Вещество, атомы, ионы или молекулы которого отдают электроны, окисляется и является восстановителем; вещество, атомы, ионы или молекулы которого принимают электроны, восстанавливается и является окислителем. Схематически это может быть выражено следующими уравнениями:



где Вос – восстановленная форма; Ок – окисленная форма.

Восстановленная форма одного вещества Вос_1 , отдавая электроны, переходит в окисленную форму Ок_1 того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару $\text{Ок}_1 / \text{Вос}_1$. Окисленная форма Ок_2 второго вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Вос_2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару $\text{Ок}_2 / \text{Вос}_2$. В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

К достоинствам методов окислительно-восстановительного титрования можно отнести:

1. Методы отличаются большой точностью и хорошей воспроизводимостью результатов.
2. Многие методы характеризуются быстротой выполнения и могут быть использованы для автоматического контроля.
3. Методы отличаются большим разнообразием, с их помощью можно определять не только окислители и восстановители, но и вещества, не проявляющие окислительно-восстановительных свойств.

4. Точку эквивалентности можно фиксировать с помощью индикаторов, а также безиндикаторными и инструментальными методами.

5. Определения можно проводить прямым или обратным титрованием, а также методами замещения.

6. Многие окислители и восстановители легко получить в химически чистом виде, поэтому их титрованные растворы готовят по точной навеске. Приготовленные растворы можно использовать как для титрования, так и для стандартизации других растворов.

7. Титрование окислителями и восстановителями можно осуществлять во всех средах.

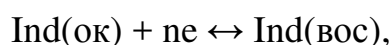
Для фиксирования точки конца титрования в методах окислительно-восстановительного титрования широко применяются физико-химические (инструментальные) методы (потенциометрический, амперометрический, кондуктометрический, спектрофотометрический и др.). Из химических методов фиксирования точки конца титрования, можно выделить три основных способа.

Безиндикаторное титрование. В ряде случаев фиксирование точки конца титрования производят по изменению окраски раствора, вызванного избытком окрашенного раствора окислителя или восстановителя. Такое титрование возможно, например, при титровании восстановителей перманганатом в кислой среде. Красно-фиолетовая окраска иона MnO_4^- при этом исчезает в результате его восстановления до бесцветного иона Mn^{2+} . Когда весь восстановитель будет оттитрован, одна лишняя капля KMnO_4 окрашивает раствор в розовый цвет, появление которого свидетельствует о завершении титрования.

Использование специфических индикаторов. Это вещества, специфически реагирующие с одной из форм окислительно-восстановительной пары с изменением окраски. В методах, основанных на титровании стандартным раствором йода или на выделении I_2 , точку эквивалентности устанавливают при помощи специфического индикатора – крахмала,

образующего с йодом комплексно-адсорбционное соединение синего цвета. При титровании восстановителей раствором йода в присутствии крахмала, одна лишняя капля раствора I_2 вызовет появление синей окраски, если же титруют восстановителем раствор йода, то в конечной точке синее окрашивание исчезает.

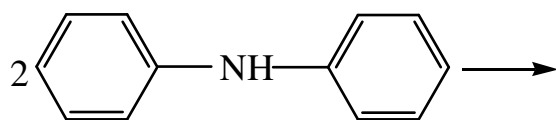
Использование окислительно-восстановительных или редокс-индикаторов. Это вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала системы. Как правило, редокс-индикаторы представляют собой органические вещества, способные обратимо окисляться и восстанавливаться, и у которых окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску. Схематично это можно представить следующим образом:



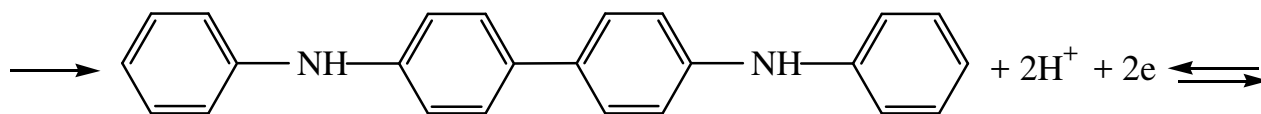
где Ind(ок) – окисленная, Ind(вос) – восстановленная форма индикаторов; n – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе.

К редокс-индикаторам относятся дифениламин, фенилантраниловая кислота, ферроин и др.

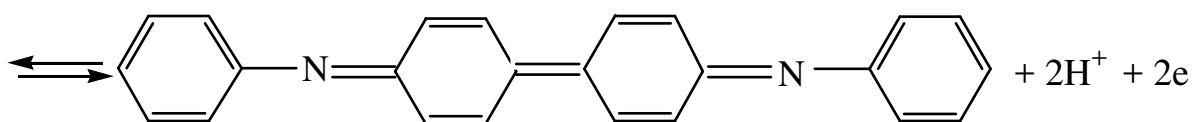
Дифениламин. Это соединение является одним из первых редокс-индикаторов, описанных в литературе. Сначала индикатор необратимо окисляется до бесцветного дифенилбензидина, который обратимо окисляется до дифенилбензидина фиолетового:



Дифениламин (бесцветный)



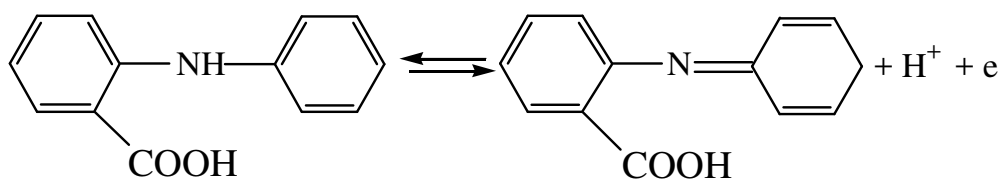
Дифенилбензидин (бесцветный)



Дифенилбензидин (фиолетовый)

Стандартный потенциал дифениламина $E^0 = 0,76 \text{ В}$ при $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$, интервал перехода $pT = 0,76 \pm 0,03$. Если $E \leq 0,73 \text{ В}$, индикатор бесцветен, при $E \geq 0,79 \text{ В}$ имеет интенсивную сине-фиолетовую окраску.

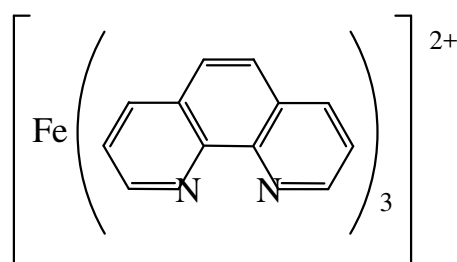
N-фенилантраниловая кислота. Реакция окисления аналогична реакциям, протекающим с другими дифениламинами:



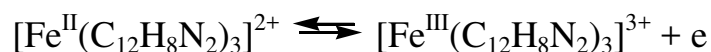
Стандартный потенциал данного индикатора $E^0 = 1,08 \text{ В}$.

У фенилантраниловой кислоты восстановленная форма бесцветная, окисленная – красно-фиолетовая $pT = 1,022 - 1,138 \text{ В}$. Такой интервал изменения окраски соответствует скачку титрования раствора FeSO_4 раствором KMnO_4 . Т.е. при добавлении данного индикатора к раствору FeSO_4 он будет находиться в восстановленной бесцветной форме, а после достижения точки эквивалентности одна лишняя капля KMnO_4 окислит индикатор, и он перейдет в окисленную красно-фиолетовую форму. Данный индикатор применяется при определении содержания хрома методом перманганатометрии, т.к. образуется раствор, окрашенный в зеленый цвет и безиндикаторное титрование невозможно.

Ферроин. Этот индикатор представляет собой комплексное соединение железа (II) с 1,10-фенантролином. Комплекс окрашен в красный цвет:



При окислении ферроина образуется комплекс железа (III) бледно-голубого цвета:



Стандартный потенциал данного индикатора $E^0 = 1,06$ В в 1М серной или соляной кислотах. Потенциал ферроина можно в значительной степени изменить введением в ядро 1,10-фенантролина различных заместителей. При этом реальный потенциал можно варьировать от 0,84 до 1,10 В.

Редокс-индикаторы должны удовлетворять определенным требованиям:

- индикатор должен быть чувствительным, т.е. реагировать в точке эквивалентности с минимальным количеством окислителя или восстановителя;
- окраска окисленной и восстановленной форм должна резко отличаться;
- изменение окраски должно быть отчетливо заметно при применении небольшого количества индикатора;
- интервал перехода индикатора должен быть невелик и совпадать со скачком титрования;
- индикатор должен быть устойчив по отношению к кислороду воздуха, углекислому газу, свету и т.п.

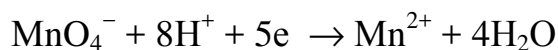
Методы окислительно-восстановительного титрования классифицируются по характеру основного титранта: *перманганатометрия* (основан на реакциях окисления восстановителей перманганатом калия KMnO_4), *хроматометрия* (основан на реакциях окисления восстановителей дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), *йодометрия* (основан на реакциях окисления восстановителей свободным йодом или на восстановлении окислителей йодидом калия KI) и др.

4.1. Перманганатометрия

Перманганатометрический метод анализа основан на реакциях окисления восстановителей перманганатом калия. Перманганат калия является одним из сильнейших окислителей.

В зависимости от концентрации ионов водорода в растворе, восстановление перманганат-иона протекает различным образом.

В *сильнокислой среде* MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} :



Окислительно-восстановительный потенциал данной системы выражается уравнением:

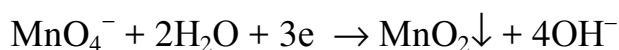
$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = + 1,51 \text{ В,}$$

поэтому эквивалентная масса перманганата в этой реакции

$$M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль}$$

В слабощелочной, нейтральной или слабокислой среде MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 :



$$E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_2] \cdot [\text{OH}^-]}$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = + 0,57 \text{ В}$$

$$M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ г/моль.}$$

В анализе некоторых органических веществ используется титрование в сильнощелочной среде:



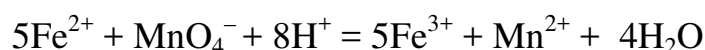
$$E(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^{2-}]}$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = + 0,56 \text{ В}$$

$$M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{1} = \frac{158,03}{1} = 158,03 \text{ г/моль}$$

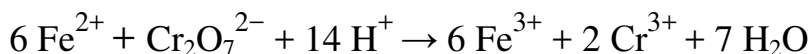
Перманганатометрия широко используется для определения:

- **восстановителей:** Fe^{2+} , Sn^{2+} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , S^{2-} , I^- , Br^- , различных органических соединений и др. (обычно используется метод прямого титрования):



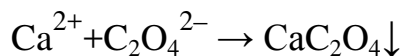
Если восстановитель с перманганатом взаимодействует медленно, применяют обратное титрование. Для этого к раствору восстановителя приливают точно измеренный объем перманганата калия, заведомо взятого в избытке; после завершения окислительно-восстановительной реакции избыток не вступившего в реакцию перманганата оттитровывают стандартным раствором другого восстановителя (щавелевая кислота, оксалаты, соли железа (II) и т.п.)

- **окислителей:** Fe^{3+} , NO_3^- , ClO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 и др. (метод обратного титрования). Окислители восстанавливают титрованным раствором восстановителя и избыток последнего оттитровывают перманганатом калия. Например, к раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (окислителя) добавляют избыток соли Мора (восстановителя), бихромат восстанавливается по уравнению:

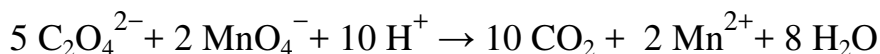


Избыток соли Мора, не вступившей в реакцию, титруют раствором перманганата по реакции.

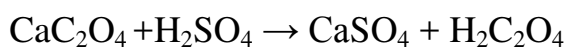
-**веществ, не проявляющих окислительно-восстановительных свойств,** но способных реагировать с окислителями или восстановителями: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и др. (метод обратного титрования или метод замещения). Например, при определении кальция в анализируемый раствор, содержащий ионы Ca^{2+} , добавляют вспомогательный реагент – оксалат натрия или аммония; при этом образуется эквивалентное количество осадка оксалата кальция:



В методе обратного титрования оксалат берут заведомо в избытке, осадок обычно отделяют, избыток оксалата титруют перманганатом:



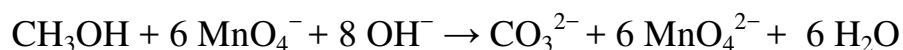
При использовании метода замещения осадок оксалата кальция отфильтровывают, промывают водой и растворяют на фильтре серной кислотой:



Выделяется эквивалентное количество щавелевой кислоты, которую титруют раствором перманганата по реакции (2.5).

Обычно в перманганатометрии применяют титрование в кислой среде, т.к. в этом случае окислительная способность перманганата калия значительно выше. Кроме того, в кислой среде образуются бесцветные ионы Mn^{2+} , а в нейтральной и щелочной средах – бурый осадок MnO_2 , который затрудняет фиксирование точки эквивалентности. Для создания среды при определении концентрации титруемых растворов чаще всего применяют серную кислоту, т. к. азотная кислота сама является сильным окислителем и может способствовать протеканию нежелательных побочных процессов, а соляная кислота окисляется перманганатом калия до свободного хлора.

Однако, многие вещества (особенно органические) определяют в нейтральной и щелочной средах, т. к. они количественно окисляются только в присутствии щелочи, а в кислых растворах такие соединения окисляются лишь частично (например, сульфиты, сульфиды, тиосульфаты, гидразин и др.). Органические соединения при этом обычно окисляются до карбоната. По окончании реакции восстановления перманганата в щелочной среде раствор подкисляют и титруют избыток MnO_4^- раствором подходящего восстановителя. Например, метанол в щелочной среде окисляется перманганатом по реакции:



Для осаждения манганат-иона в раствор заранее вводят $BaCl_2$. Этим методом можно определить также муравьиную, винную, лимонную, салициловую и другие кислоты, глицерин, фенол, формальдегид и другие органические соединения.

При титровании перманганатом в большинстве случаев не требуется индикатор, т.к. даже очень разбавленные растворы его интенсивно окрашены, и одна лишняя капля $KMnO_4$ окрашивает раствор в розовый цвет, появление которого свидетельствует о завершении реакции титрования.

По сравнению с другими методами окислительно-восстановительного титрования рассматриваемый метод отличается рядом достоинств.

1. Т.к. одна капля раствора $KMnO_4$ даже при концентрации его, равной

0,01 н., окрашивает в конце титрования 50 мл раствора в отчетливый розовый цвет, титрование можно проводить, не прибегая к использованию индикаторов по появлению розовой окраски при прямом титровании или по её исчезновению при обратном.

2. Титрование перманганатом можно осуществлять в кислой и щелочной средах.

3. Перманганат имеет очень высокий окислительно-восстановительный потенциал (в кислой среде $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = + 1,51 \text{ В}$). Поэтому многие вещества, которые невозможно оттитровать более слабыми окислителями, можно определять методом перманганатометрии.

4. Перманганат является дешевым и легкодоступным реагентом.

5. Перманганат можно применять для определения веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами (см. выше).

Перманганатометрический метод имеет и некоторые недостатки.

1. Перманганат калия трудно получить в химически чистом виде, поэтому точную концентрацию приготовленного раствора необходимо устанавливать путем стандартизации.

2. Растворы перманганата со временем меняют свой титр, поэтому в процессе использования их необходимо периодически проверять.

3. Титрование не следует проводить в солянокислых растворах, т.к. перманганат окисляет ионы Cl^- до свободного хлора.

4. Некоторые реакции окисления перманганатом протекают при комнатной температуре очень медленно, поэтому иногда требуется нагревание растворов.

4.1.1. Экспериментальная часть

Цель работы

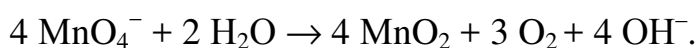
Изучение окислительно-восстановительного титриметрического метода анализа – перманганатометрии и количественное определение содержания железа в растворе соли Мора.

4.1.1.1 Приготовление раствора перманганата калия

Основным рабочим раствором метода является 0,1 н. или 0,05 н. раствор KMnO_4 . Перманганат калия реактивной квалификации (ч.д.а. – чистый для анализа или х.ч. – химически чистый) всегда содержит примеси продуктов восстановления MnO_2 , следовые количества иона Mn^{2+} . При растворении перманганата калия в воде в присутствии Mn^{2+} происходит реакция:



но даже в отсутствии Mn^{2+} реакция разложения перманганата калия катализируется твердым диоксидом марганца. Разложение KMnO_4 протекает по уравнению:



Кроме того, органические вещества, находящиеся в дистиллированной воде или на поверхности сосуда для хранения, восстанавливают перманганат-ион до MnO_2 . Вследствие этого концентрация раствора KMnO_4 в первое время после приготовления несколько уменьшается. Отсюда следует, что приготовить титрованный раствор перманганата по точной навеске нельзя. Обычно свежеприготовленный раствор перманганата выдерживают 7-10 дней (или кипятят в течение 1-2 часов) для завершения окислительно-восстановительных процессов. По истечении этого времени выделившийся осадок MnO_2 отфильтровывают через невосстанавливающийся фильтр (пористый стеклянный или воронку со стеклянной ватой) или сливают раствор при помощи сифона. Приготовленный раствор хранят в темных бутылках со стеклянными пробками.

Навеска перманганата калия для приготовления раствора рассчитывается по формуле:

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

Из уравнения $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ следует, что

$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль}.$$

Точную концентрацию приготовленного раствора перманганата калия устанавливают путем стандартизации. Наиболее удобными стандартными веществами являются щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ее соли – оксалаты, т.к. они легко могут быть очищены от примесей перекристаллизацией из раствора.

4.1.1.2 Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты

Для установления точной концентрации раствора KMnO_4 готовят 0,1 н или 0,05 н. раствор щавелевой кислоты. Навеску вещества рассчитывают по формуле:

$$m(\text{навески}) = \frac{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000}$$

Окисление оксалат-иона протекает по уравнению: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2e \rightarrow 2 \text{CO}_2$, следовательно:

$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{126,068}{2} = 63,034 \text{ г/моль}$$

Например, для приготовления 100 мл 0,05 н. раствора щавелевой кислоты масса навески составит:

$$m(\text{навески}) = \frac{100 \cdot 0,05 \cdot 63,034}{1000} = 0,3152 \text{ г}.$$

На аналитических весах берут навеску щавелевой кислоты, примерно равную рассчитанной, количественно переносят в мерную колбу необходимого объема, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Точную концентрацию приготовленного раствора рассчитывают по формулам:

$$T = \frac{m}{V}, \quad C_{\text{H}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{Э}}}.$$

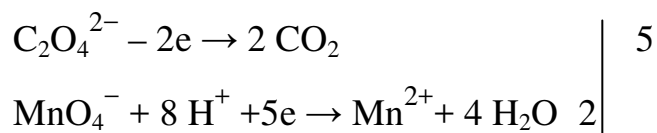
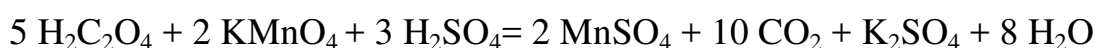
Результаты заносят в таблицу 4.1.

Таблица 4.1

| Масса навески, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г | Титр раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г/мл | Нормальность раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, моль/л |
|---|---|---|
| | | |

4.1.1.3 Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте

Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия выражается суммарным уравнением



В действительности процесс протекает значительно сложнее, с образованием промежуточных соединений и для его начала необходимо присутствие в растворе хотя бы следов Mn^{2+} .

Сложный характер процесса обуславливает ряд особенностей при титровании щавелевой кислоты перманганатом калия. Установлено, что наиболее воспроизводимые и точные результаты получаются, если около 90 % необходимого количества перманганата добавлять при комнатной температуре и слабом перемешивании, затем повысить температуру до 70-80 °С и закончить титрование при 55-60 °С.

Выполнение определения. В колбу для титрования отбирают пипеткой 10 мл 0,1 н. или 0,05 н. раствора щавелевой кислоты, прибавляют 5-10 мл 2 н. серной кислоты и приливают из бюретки 8 мл ~ 0,1 или 0,05 н. KMnO_4 при слабом перемешивании; разбавляют раствор примерно равным объёмом кипящей дистиллированной воды и медленно дотитровывают раствором перманганата при непрерывном перемешивании до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 20 секунд. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут средний объём раствора перманганата, затраченный на

титрование щавелевой кислоты. Точную концентрацию перманганата калия вычисляют по формуле:

$$C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V(\text{KMnO}_4)}$$

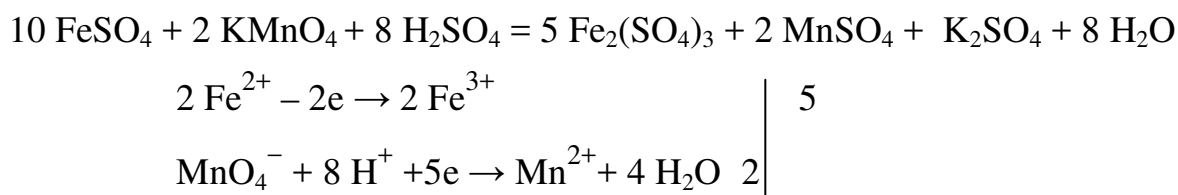
Результаты измерения и вычислений сводят в табл. 4.2.

Таблица 4.2

| Объём щавелевой кислоты, мл | Нормальность щавелевой кислоты, моль/л | Объём KMnO_4 , мл | Средний объём KMnO_4 , мл | Нормальность KMnO_4 , моль/л |
|-----------------------------|--|----------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| | | $V_1 =$ | | |
| | | $V_2 =$ | | |
| | | $V_3 =$ | | |

4.1.1.4. Определение содержания железа в растворе соли Мора

Определение содержания железа (II) в какой-либо соли железа, например, в железном купоросе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или в соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обычно проводят методом прямого титрования стандартным раствором перманганата калия в сернокислой среде. Практически бесцветная окраска образующегося раствора дает возможность применить безиндикаторное титрование. Реакция выражается уравнением:



Выполнение определения. Получают у лаборанта анализируемый раствор соли Мора в мерной колбе на 50 (100) мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. В колбу для титрования отбирают пипеткой 10 мл анализируемого раствора и титруют раствором перманганата калия известной концентрации до появления устойчивой бледно-розовой окраски. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут средний объём раствора перманганата калия, затраченный на титрование. Содержание железа в анализируемом растворе вычисляют по формуле:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{а}}}$$

где: m_{Fe} – масса железа в анализируемом растворе, г;

$V(\text{KMnO}_4)$ – средний объём перманганата калия, пошедший на титрование, мл;

$C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4)$ – нормальность раствора перманганата калия, моль/л;

$M_{\text{Э}}(\text{Fe})$ – эквивалентная масса железа, г/моль;

$V_{\text{К}}$ – объём мерной колбы с анализируемым раствором, мл;

$V_{\text{а}}$ – объём аликвоты (пипетки), мл.

Из полуреакции $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ следует, что

$$M_{\text{Э}}(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe})}{1} = 55,85 \text{ г/моль}$$

Ошибку определения рассчитывают по формулам:

Абсолютная ошибка: $D = m_{(\text{истин.})} - m_{(\text{найд.})}$;

Относительная ошибка: $D_{\text{отн.}} = \frac{D \cdot 100 \%}{m_{(\text{исм.})}}$

Результаты измерений и вычислений сводят в табл. 4.3.

Таблица 4.3

| Объём раствора соли Мора, мл | Нормальность KMnO_4 , моль/л | Объём KMnO_4 , мл | Средний объём KMnO_4 , мл | Содержание железа (найденное), г | Содержание железа (истинное), г | D | допн., % |
|------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|----------|
| | | $V_1 =$ $V_2 =$ $V_3 =$ | | | | | |

4.1.2. Контрольные вопросы по теме «Методы окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия».

1. В чём заключается сущность метода перманганатометрического титрования?

2. Как зависит окислительная способность раствора KMnO_4 от величины pH?
3. Напишите полуреакции восстановления KMnO_4 в кислой, щелочной и нейтральной средах.
4. Какие вещества и какими методами титрования можно определять с помощью перманганатометрии?
5. Почему нецелесообразно брать точную навеску KMnO_4 при приготовлении его титрованного раствора?
6. Каковы особенности взаимодействия перманганата со щавелевой кислотой?
7. Какие химические реакции происходят при определении содержания хрома в дихромате калия?
8. Какие химические реакции происходят при определении содержания железа в растворе соли Мора?
9. По каким формулам производят расчеты в данной работе?

4.2. Хроматометрия

Хроматометрия – метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на реакциях окисления восстановителей дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, или (реже) хроматом калия K_2CrO_4 . По основному реактиву этот метод иногда называют дихроматометрией.

Обычно титрование проводят в кислой среде, дихромат при этом восстанавливается по уравнению:



Из уравнения следует, что

$$M_{\frac{1}{6}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{6} = \frac{294,2}{6} = 49,03 \text{ г/моль}.$$

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал этой системы (при $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$) $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ В}$, т.е. дихромат калия является довольно сильным окислителем.

В хроматометрии используют прямое, обратное титрование и метод замещения.

Дихромат калия способен окислять многие неорганические и органические вещества: Fe(II), Mn(III), Mn(IV), V(IV), Mo(V), Te(IV), Ti(III), сульфиты, дитионаты, гексацианоферрат (II), арсенит, йодид, спирты, гидрохинон, глицерин, аскорбиновую кислоту и др.

Дихромат калия используется и для определения окислителей (U(VI), V(V), Mo(VI), Fe(III), Co(III), NO_3^- , ClO_3^- , H_2O_2 и др.). Метод основан на предварительном восстановлении окислителей до соединений низшей степени окисления (например, в редукторе Джонса) и последующем титровании полученных восстановленных форм стандартным раствором дихромата калия; или окислители восстанавливают стандартным раствором восстановителя (чаще всего ионами Fe^{2+} , например, раствором соли Мора – $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с последующим титрованием избытка восстановителя дихроматом.

По сравнению с другими методами окислительно-восстановительного титрования, и в частности по сравнению с методом перманганатометрии, метод хроматометрии имеет следующие достоинства.

1. Перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием при 200°C легко получить химически чистый дихромат калия строго соответствующий формуле $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Поэтому стандартный раствор дихромата калия готовят по точной его навеске. Полученный раствор можно использовать как для титрования, так и для стандартизации растворов других веществ.

2. Растворы дихромата калия очень устойчивы. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не разлагается даже при кипячении в подкисленном растворе, поэтому титр раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не изменяется в течение длительного времени.

3. Титрование дихроматом калия можно проводить в солянокислой среде. При этом на холоду ионы Cl^- не окисляются, т.к. $E^0(\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ В}$, т.е. практически равен потенциалу дихромата (1,36 В). Однако, при концентрации

HCl более 2 н. или при кипячении дихромат калия окисляет ионы Cl^- до свободного хлора.

4. Дихромат труднее, чем перманганат восстанавливается органическими веществами, попадающими в дистиллированную воду.

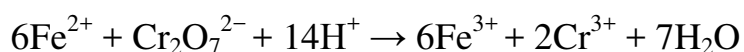
К недостаткам метода относятся:

1. Дихромат калия менее сильный окислитель, чем перманганат, и поэтому он используется относительно меньше.

2. Окислительно-восстановительные реакции с участием дихромата протекают относительно медленно. Скорость реакции заметно повышается в сильно кислых средах, т.к. окислительно-восстановительный потенциал системы возрастает по мере увеличения концентрации ионов водорода. Однако иногда прямое титрование оказывается неосуществимо, и в методе хроматометрии часто используют обратное титрование.

3. В процессе титрования дихроматом образуются ионы Cr^{3+} , придающие раствору зеленую окраску. Сам дихромат окрашен в оранжевый цвет, и в конечной точке титрования одна лишняя капля дихромата вызовет изменение окраски из зеленой в желто-зеленую. Однако такой переход виден не очень отчетливо, поэтому конечную точку титрования устанавливают с помощью индикаторов, в качестве которых используют дифениламин, дифениламинсульфокислоту, фенилантраниловую кислоту, или инструментальными методами (потенциометрический, кондуктометрический, амперометрический и др.).

Методом хроматометрии можно определять почти те же вещества, что и методом перманганатометрии. Наиболее широко хроматометрия используется для определения урана, который предварительно переводят в U(IV), и особенно – содержания железа в рудах и сплавах. Образцы растворяют в серной или соляной кислотах, при этом железо получается в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Последние восстанавливают хлоридом олова SnCl_2 или металлическим цинком и титруют дихроматом калия в присутствии дифениламина по уравнению:



Хроматометрическое определение органических веществ применения не получило в связи с неполнотой протекания многих реакций и появлением побочных продуктов (СО наряду с CO_2 и др.), количество которых контролировать не удавалось. Однако ряд веществ (метанол, глицерин и некоторые другие) легко окисляется дихроматом до CO_2 и H_2O , и их хроматометрическое определение имеет практическое значение.

4.2.1. Экспериментальная часть

Цель работы

Изучение окислительно-восстановительного титриметрического метода анализа – хроматометрии и количественное определение содержания железа в растворе соли Мора.

4.2.1.1. Приготовление стандартного раствора дихромата калия

Химически чистый дихромат калия строго соответствует формуле и устойчив при хранении, поэтому раствор готовят по точной навеске вещества. Навеску дихромата калия рассчитывают по формуле:

$$m(\text{навески}), = \frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot C_{\text{H}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M_{\text{э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000},$$

где: $C_{\text{H}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – нормальность раствора дихромата калия, моль/л;

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – объем этого раствора (объем мерной колбы), мл;

$M_{\text{э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – эквивалентная масса дихромата калия, г/моль.

Дихромат в кислой среде восстанавливается по уравнению:



из которого следует, что

$$M_{\text{э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{6} = \frac{294,2}{6} = 49,03 \text{ г/моль}.$$

Например, для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора дихромата масса навески составит:

$$m(\text{навески}) = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 49,03}{1000} = 1,2258 \text{ г}.$$

На аналитических весах берут навеску дихромата калия (с точностью до 0,0001 г), примерно равную рассчитанной, количественно переносят в мерную колбу необходимого объёма, наливают около 1/3 её объёма дистиллированной воды, растворяют в ней дихромат, затем доводят объём раствора до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают полученный раствор. Точную концентрацию приготовленного раствора рассчитывают по формулам:

$$T = \frac{m}{V}, \quad C_H = \frac{T \cdot 1000}{M_э}$$

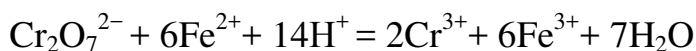
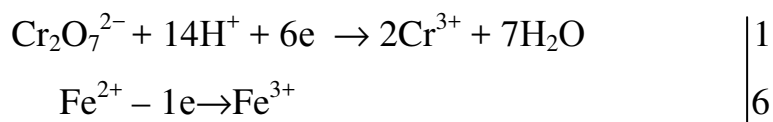
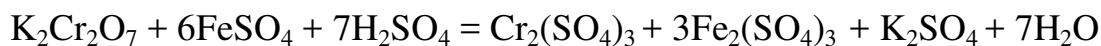
Результаты заносят в таблицу 4.4.

Таблица 4.4

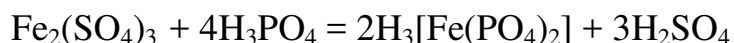
| Масса навески, K ₂ Cr ₂ O ₇ , г | Титр раствора K ₂ Cr ₂ O ₇ , г/мл | Нормальность раствора K ₂ Cr ₂ O ₇ , моль/л |
|---|---|---|
| | | |

4.2.1.2 Определение содержания железа в растворе соли Мора

Взаимодействие дихромата калия с сульфатом железа (II) выражается уравнением:



В ходе анализа ортофосфорная кислота связывает образующиеся ионы Fe³⁺ в прочный комплекс:



Выполнение определения. Получить у лаборанта мерную колбу с анализируемым раствором. Содержимое колбы довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. К аликвотной части полученного раствора добавляют 5 мл смеси Кноппа (смесь H₂SO₄ и H₃PO₄), 2-3 капли индикатора дифениламина и титруют стандартным раствором дихромата калия. Вблизи точки

конца титрования, когда раствор приобретает темно-зеленую (грязно-зеленую) окраску, его следует разбавить примерно вдвое дистиллированной водой, при этом переход окраски заметен более отчетливо; продолжают титрование до перехода окраски из зеленой в сине-фиолетовую.

Проводят не менее трех параллельных титрований. Содержание железа в растворе рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot C_{\text{H}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{а}}}$$

где: m_{Fe} – масса железа в анализируемом растворе, г;

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – средний объём перманганата калия, пошедший на титрование, мл;

$C_{\text{H}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – нормальность раствора перманганата калия, моль/л;

$M_{\text{Э}}(\text{Fe})$ – эквивалентная масса железа, г/моль;

$V_{\text{К}}$ – объём мерной колбы с анализируемым раствором, мл;

$V_{\text{а}}$ – объём аликвоты (пипетки), мл.

Из полуреакции $\text{Fe}^{2+} - e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ следует, что

$$M_{\text{Э}}(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe})}{1} = 55,85 \text{ г/моль.}$$

Ошибку определения рассчитывают по формулам:

Абсолютная ошибка: $D = m_{(\text{истин.})} - m_{(\text{найд.})}$;

Относительная ошибка: $D_{\text{отн.}} = \frac{D \cdot 100 \%}{m_{(\text{исм.})}}$

Результаты измерений и вычислений сводят в табл. 4.5.

Таблица 4.5

| Объём раствора соли Мора, мл | Нормальность раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, моль/л | Объём $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, раствора мл | Средний объём раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мл | Содержание железа (найденное), г | Содержание железа (истинное), г | D | допн., % |
|------------------------------|--|---|---|----------------------------------|---------------------------------|-----|----------|
| | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|--|--|------------------|--|--|--|--|--|
| | | V ₁ = | | | | | |
| | | V ₂ = | | | | | |
| | | V ₃ = | | | | | |

4.2.2. Контрольные вопросы по теме «Методы окислительно-восстановительного титрования. Хроматометрия».

1. Сущность метода хроматометрии и его применение.
2. Достоинства и недостатки метода.
3. Индикаторы метода хроматометрии.
4. Какие реакции протекают при определении содержания железа методом хроматометрии?
5. В чем заключаются особенности применения индикатора дифениламина при определении содержания железа?
6. Что собой представляет смесь Кноппа и для чего её используют при определении железа методом хроматометрии?
7. По каким формулам производят расчеты в данной работе?

4.3. Йодометрия

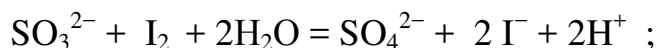
Йодометрия – метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на реакциях, связанных с окислением восстановителей свободным йодом I₂ или с восстановлением окислителей йодидом калия KI. Оба процесса можно выразить следующей схемой:



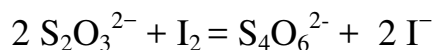
Т.к. стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары невелик – E⁰(I₂ / 2I⁻) = 0,54 В, йод является относительно слабым окислителем, а ионы I⁻ – сравнительно сильным восстановителем.

С помощью метода йодометрии можно определять:

1. Восстановители SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, NO₂⁻, S²⁻, CN⁻, SCN⁻ и др.:
 - а) путем прямого титрования анализируемого раствора раствором йода:

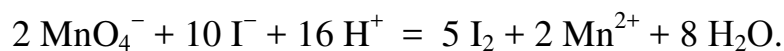


б) путем обратного титрования. Используется, если скорость взаимодействия восстановителя с йодом невелика. В этом случае к раствору восстановителя добавляют избыток титрованного раствора I_2 , а спустя некоторое время не вступивший в реакцию йод титруют раствором тиосульфата натрия:



2. Окислители Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , ClO_3^- , MnO_4^- и др.

Проводить определение, титруя раствор окислителя йодидом калия KI, нельзя, т.к. невозможно фиксировать конец титрования. Поэтому пользуются методом замещения: к анализируемому раствору окислителя добавляют избыток раствора KI:



В результате реакции выделяется йод в количестве, эквивалентном количеству окислителя; йод титруют раствором тиосульфата натрия.

К достоинствам метода йодометрии можно отнести следующие.

1. Большая точность по сравнению с другими методами окислительно-восстановительного титрования.

2. Растворы йода окрашены, и титрование можно проводить без индикатора. Желтая окраска ионов I_3^- при отсутствии других окрашенных продуктов отчетливо видна при очень малой концентрации ($5 \cdot 10^{-5}$ н.).

3. Йод хорошо растворяется в органических растворителях, поэтому метод широко применяется для титрования в неводных средах.

Недостатки метода, вызывающие ошибки при выполнении йодометрических определений:

1. Потери йода из-за его летучести. Поэтому титрование проводят на холоду и по возможности быстро. При необходимости оставить раствор на некоторое время для завершения реакции, его хранят под притертой пробкой.

2. Окисление ионов йода кислородом воздуха в кислой среде.

3. Йодометрическое титрование нельзя проводить в щелочной среде вследствие диспропорционирования йода.

4. Относительно медленные скорости реакций с участием йода.

5. В процессе хранения стандартные растворы йода и тиосульфата изменяют свой титр. Чтобы избежать ошибок, необходимо периодически проверять титр йода по тиосульфату, а титр тиосульфата по дихромату калия.

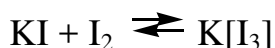
Фиксируют конечную точку титрования в методе йодометрии с помощью специфического индикатора – крахмала, который образует с йодом комплексно-адсорбционное соединение синего цвета. Эта реакция очень чувствительна, она позволяет легко обнаруживать йод при концентрации 10^{-5} н. Т.к. соединение йода с крахмалом очень прочное, крахмал следует добавлять в конце титрования, когда окраска раствора становится бледно-желтой. Если вводить крахмал раньше, то очень много йода будет связано с крахмалом. При титровании йод с трудом освобождается из соединения с крахмалом, и результат титрования окажется неточным.

При проведении йодометрических определений следует соблюдать следующие условия:

1. Т.к. стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $I_2/2I^-$ невелик, многие йодометрические определения не доходят до конца. Поэтому для количественного протекания реакций необходимо создавать специальные условия (вводить комплексообразователи, осадители, буферные добавки и т.д.).

2. Йод – вещество летучее, поэтому титрование проводят на холоду. Кроме того, при увеличении температуры снижается чувствительность крахмала как индикатора.

3. Растворимость йода в воде мала, поэтому определение окислителей необходимо проводить в присутствии большого избытка KI, который образует с йодом растворимое нестойкое комплексное соединение:

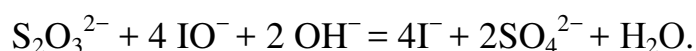


4. Скорость реакции между окислителями и KI обычно невелика, поэтому к титрованию выделившегося йода обычно приступают спустя некоторое время.

5. Йодометрическое титрование нельзя проводить в щелочной среде, т.к. протекает побочная реакция:

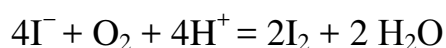


Образующийся гипойодит является более сильным окислителем, чем йод, он окисляет тиосульфат до сульфата:



Поэтому во избежание побочных реакций титрование проводят при pH не более 9.

6. В кислых растворах йодиды постепенно окисляются кислородом воздуха:



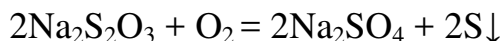
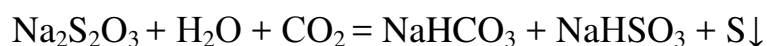
Свет ускоряет эту реакцию, поэтому пробу хранят в темноте.

Рабочими растворами метода йодометрии являются растворы йода и тиосульфата натрия.

Титрованный раствор йода можно приготовить исходя из точной навески химически чистого кристаллического йода, который очищают от примесей путем возгонки.

Однако, очистка йода представляет собой очень трудоемкую операцию. Кроме того, титрованный раствор в процессе работы с ним и при длительном хранении меняет свой титр вследствие летучести йода, и периодически его нужно проверять. Поэтому обычно готовят раствор I_2 приблизительно нужной концентрации (0,05–0,1 н.) растворением навески йода в растворе KI (40 г/л). Точную концентрацию полученного раствора устанавливают по раствору тиосульфата натрия.

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ является неустойчивым веществом. Оно легко реагирует с углекислым газом и кислородом воздуха:



Поэтому готовят приблизительно 0,1 н. раствор тиосульфата, растворяя навеску соли в свежепрокипяченной воде (для удаления CO_2). Хранить готовый раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ рекомендуется в темных бутылках, защищенных от двуокиси углерода трубкой с натронной известью. В дальнейшем титр раствора начинает медленно уменьшаться, поэтому его необходимо периодически проверять.

Для установки концентрации тиосульфата предложено много различных стандартных веществ, например твердый химически чистый йод, йодат калия KIO_3 , бромат калия KBrO_3 , дихромат калия и др. На практике чаще всего пользуются дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

4.3.1. Экспериментальная часть

Цель работы

Изучение окислительно-восстановительного титриметрического метода анализа – йодометрии и количественное определение содержания меди в растворе.

4.3.1.1. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при определенных условиях можно получить в химически чистом виде, однако он не удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стандартным веществам; поэтому приготовить титрованный раствор по точной навеске нельзя. Обычно готовят его раствор приблизительно нужной концентрации, а затем устанавливают его точную концентрацию по подходящему стандартному веществу.

Навеску тиосульфата рассчитывают по формуле

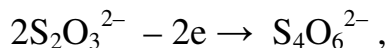
$$m(\text{навески}) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot M_{\text{г}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000},$$

где: $C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – нормальность раствора тиосульфата натрия, который требуется приготовить моль/л;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – объем этого раствора, мл;

$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – эквивалентная масса тиосульфата натрия,
г/моль.

В реакции с йодом тиосульфат окисляется по уравнению:



из которого следует, что

$$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1} = \frac{248,2}{1} = 248,2 \text{ г/моль}.$$

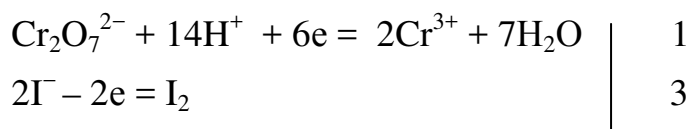
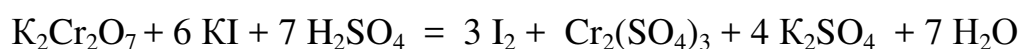
Например, для приготовления 200 мл 0,1 н. раствора тиосульфата масса навески составит:

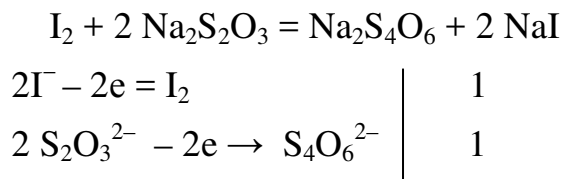
$$m(\text{навески}) = \frac{200 \cdot 0,1 \cdot 248,2}{1000} = 4,964 \text{ г}.$$

На техно-химических весах берут навеску тиосульфата натрия (с точностью до 0,01 г) и растворяют ~ в 200 мл прокипяченной охлажденной дистиллированной воды. Раствор хорошо перемешивают.

4.3.1.2 Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия

Наиболее простым и достаточно точным методом установки титра раствора тиосульфата является его стандартизация по дихромату калия. Из сравнения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов двух пар ($E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ В}$,) $E^0(2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-} = 0,09 \text{ В})$ видно, что дихромат способен непосредственно окислять $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, но реакция протекает сложно, нестехиометрично и не может быть выражена одним уравнением. Поэтому применяют метод замещения: на смесь йодида калия с серной кислотой действуют определенным объемом стандартного раствора дихромата; при этом дихромат замещается эквивалентным количеством йода, который далее оттитровывают раствором тиосульфата. При этом протекают реакции:





Стандартный раствор дихромата калия готовят в соответствии с разделом 4.2.1.1.

Выполнение определения. В колбу для титрования отмеривают с помощью цилиндра или дозатора ~ по 10 мл 10 %-ного раствора KI и серной кислоты (1:4). Если при этом раствор пожелтеет от выделившегося йода, его осторожно обесцвечивают раствором тиосульфата (обычно 1-2 капли). К обесцвеченному раствору приливают с помощью пипетки точно 10 мл стандартного раствора дихромата калия. Содержимое колбы перемешивают, накрывают часовым стеклом или листом бумаги и оставляют в темном месте на 5-10 мин. для завершения реакции.

По истечении указанного времени раствор титруют тиосульфатом. Сначала титрование проводят без индикатора. Когда окраска раствора из темно-бурого станет зеленовато-желтой, разбавляют содержимое колбы примерно в два раза дистиллированной водой, прибавляют 1-2 мл раствора крахмала и продолжают титрование. Когда окраска раствора из темно-синей станет светло-синей, титрование замедляют, хорошо перемешивают раствор после каждой добавленной капли. Титрование заканчивают, когда от одной капли тиосульфата окраска из светло-синей переходит в светло-зеленую. Титрование повторяют 3 раза. Для расчетов берут средний объем раствора тиосульфата, затраченного на титрование. Концентрацию тиосульфата рассчитывают по формуле:

$$C_H (Na_2S_2O_3) = \frac{C_H (K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}$$

Результаты измерения и вычислений сводят в табл. 4.6.

Таблица 4.6

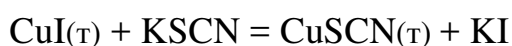
| Объём раствора K ₂ Cr ₂ O ₇ , мл | Нормальность K ₂ Cr ₂ O ₇ , моль/л | Объём раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , мл | Средний объём Na ₂ S ₂ O ₃ , мл | Нормальность Na ₂ S ₂ O ₃ , моль /л |
|--|--|--|---|--|
| | | V ₁ = V ₂ = V ₃ = | | |

4.3.1.3 Определение содержания меди

Это определение основано на реакции:



Выполнение определения. Получить у лаборанта мерную колбу с анализируемым раствором. Содержимое колбы довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. К аликвотной части (10 мл) полученного раствора добавляют 3-5 мл раствора серной кислоты (1:4) для создания кислой среды и 10 мл смеси Брунса (15 г/л KI и 150 г/л KSCN). Это необходимо, поскольку осадок CuI в процессе его образования адсорбирует некоторое количество йода, что приводит к снижению результатов. Влияние этого фактора можно значительно уменьшить, если в раствор ввести тиоцианат калия, который реагирует с CuI:



Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия. Когда окраска раствора перейдет из бурой в светло-желтую, прибавляют 1-2 мл раствора крахмала и продолжают титрование, до перехода окраски раствора из синей в бесцветную от одной капли тиосульфата. Т.к. в растворе содержится осадок CuSCN, конечная окраска раствора со взмученным осадком – розово-сиреневая.

Проводят не менее трех параллельных титрования. Содержание меди в растворе рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Cu}) \cdot V_{\text{К}}}{1000 \cdot V_{\text{а}}},$$

где: m_{Cu} – масса меди в анализируемом растворе, г;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – средний объём тиосульфата натрия, пошедший на

титрование, мл;

$C_H(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – нормальность раствора тиосульфата натрия, моль/л;

$M_9(\text{Cu})$ – эквивалентная масса меди, г/моль;

V_K – объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл;

V_a – объем аликвоты (пипетки), мл.

Из полуреакции $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ следует, что

$$M_9(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu})}{1} = 63,54 \text{ г/моль}.$$

Абсолютная ошибка: $D = m_{(\text{истин.})} - m_{(\text{найд.})}$;

Относительная ошибка: $D_{\text{отн.}} = \frac{D \cdot 100\%}{m_{(\text{исм.})}}$

Результаты измерений и вычислений сводят в табл. 4.7

Таблица 4.7

| Объем раствора сульфата меди, мл | Нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л | Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл | Средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл | Содержание меди (найденное), г | Содержание меди (истинное), г | D | допн., % |
|----------------------------------|--|---|---|--------------------------------|-------------------------------|---|----------|
| | | $V_1 =$ $V_2 =$ $V_3 =$ | | | | | |

4.3.2. Контрольные вопросы по теме «Методы окислительно-восстановительного титрования. Йодометрия».

1. Сущность йодометрического метода анализа. Достоинства и недостатки метода.
2. Область применения метода и способы титрования.
3. Особенности выполнения йодометрических определений.
4. Рабочие растворы метода йодометрии и их приготовление.
5. Фиксирование конечной точки титрования в методе йодометрии. Почему крахмал добавляют в конце титрования?

6. Стандартизация раствора тиосульфата по бихромату калия. Какие реакции при этом протекают? Почему при этом иодид калия добавляется в избытке?

7. Сущность определения меди йодометрическим методом. Особенности химических реакций, лежащих в основе определения.

8. Что собой представляет смесь Брунса и с какой целью её используют при йодометрическом определении меди?

9. По каким формулам производят расчеты в данной работе?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы аналитической химии. Под ред. Ю. А. Зотова: В 2 кн. – М.: Высш. шк., 1999.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии: В 2 кн. – М.: Химия, 1975.
3. Алексеев В. Н., Количественный анализ. – 5-е изд., перераб. - М.: Химия, 1973. – 584 с.
4. Васильев В. П. Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 1: Титриметрический и гравиметрический методы анализа. – 3-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2003. – 368 с.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю. А. Зотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
6. Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. А.. Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
7. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учеб. для вузов / Ю. Я. Харитонов. – 3-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2005. – 615 с.
8. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа Учеб. для вузов / Ю. Я. Харитонов. – 3-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2005. – 599 с.

Электронное учебное издание

Ольга Михайловна **Иванкина**
Галина Михайловна **Курунина**

Лабораторный практикум по дисциплине «Аналитическая химия»
для студентов направления 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2018 г. Поз. № 18.

Подписано к использованию 14.03.2018. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,63.

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.

404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.