

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования

«Воронежский государственный аграрный университет  
имени императора Петра I»

# **ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

*для студентов факультетов:*  
**агрономии, агрохимии и экологии;  
ветеринарной медицины и технологии животноводства;  
технологии и товароведения**

**ВОРОНЕЖ  
2012**

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ

УДК 543.24(075.8)  
ББК 24.4я73  
П691

Рецензенты:

зав. кафедрой аналитической химии, профессор, доктор хим. наук  
*В. Ф. Селеменев (ВГУ);*

доцент, канд. с.-х. наук *Л. П. Крутских (ВГАУ).*

Составители:

**Котов В. В., Шапошник А. В., Науменко Л. Ф., Ткаченко С. В.,  
Решетникова А. К., Емельянов Д. Е., Соколова С. А.,  
Дьяконова О. В., Перегончая О. В., Нетесова Г. А.**

**П691** Практикум по аналитической химии. Титриметрический анализ: учебное пособие. Воронеж: ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2011. – **168 с.**

Настоящее пособие представляет собой ..... для студентов ВГАУ, обучающихся на факультетах ..... Пособие подготовлено в соответствии с образовательными стандартами для студентов, обучающихся в сельскохозяйственных вузах. В первом разделе даются основные понятия..... Второй раздел посвящен ..... В третьем разделе .....

Табл. **9**. Ил. **36**. Библиогр.: **9** назв. Прилож.: **4**

© Котов В. В., Шапошник А. В., Науменко Л. Ф., Ткаченко С. В., Решетникова А. К., Емельянов Д. Е., Соколова С. А., Дьяконова О. В., Перегончая О. В., Нетесова Г. А.

© ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ, 2012

## **ВВЕДЕНИЕ**

Изучение основ аналитической химии студентами, обучающимися в сельскохозяйственных вузах, необходимо не только в плане их фундаментальной общехимической подготовки, но и для будущей профессиональной деятельности. Для успешного освоения аналитической химии требуются знания в области других химических дисциплин, в том числе общей и неорганической химии. Предполагается, что студенты уже знакомы с теоретическим материалом из этих курсов, необходимым для аналитических определений и расчетов.

В настоящем учебном пособии преследуются две задачи: во-первых, в краткой форме ознакомить студентов с теоретическим материалом, касающимся основных положений аналитической химии, в том числе одного из ее методов – титриметрического анализа, во-вторых, закрепить эти знания выполнением лабораторных работ по соответствующим темам. Особое внимание уделено технике выполнения титриметрических определений, методикам анализа, правилам и способам расчетов, метрологической оценке результатов количественного химического анализа.

Главная цель данного практикума – способствовать активному изучению учебного материала по аналитической химии, выработке практических навыков и развитию умения самостоятельно мыслить при решении задач химического анализа.

# Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## 1.1. Основные положения аналитической химии

*Аналитическая химия* – наука об определении химического состава веществ и их химического строения.

*Теоретическую основу аналитической химии* составляют фундаментальные законы естествознания (периодический закон Д. И. Менделеева, закон сохранения массы веществ и энергии, закон постоянства состава, действующих масс и др.), а также учение о химическом равновесии, химической кинетике, электролитической диссоциации, окислительно-восстановительных реакциях, амфотерных электролитах, реакциях комплексообразования, процессах образования осадков и т.д.

*Основными задачами* аналитической химии являются:

- исследование теоретических основ аналитических методов;
- разработка аналитических методов;
- решение конкретных задач химического анализа

Аналитическая химия служит основой *химического анализа*. Под химическим анализом понимают **совокупность действий, цель которых заключается в получении информации о химическом составе объектов.**

С помощью химического анализа можно решить следующие задачи:

- выяснить природу исследуемого вещества;
- определить состав и содержание основного компонента и примесей в образце;
- установить химическую формулу соединения;
- установить структуру вещества.

**Создание и совершенствование методов и средств анализа составляют главное содержание аналитической химии.**

## **ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

---

Следует различать понятия *метод анализа* и *методика анализа*. Под методом анализа понимают теоретически обоснованный и универсальный способ определения состава веществ. Методика анализа – это подробная система анализа данного объекта с использованием выбранного метода.

**Основная задача химического анализа – определить, какие компоненты содержит исследуемый образец, и каково их количественное соотношение.**

В соответствии с этой задачей в аналитической химии выделяют *качественный* и *количественный анализ*.

*Цель качественного анализа* – обнаружение компонентов анализируемого образца, а также идентификация тех или иных соединений.

*Цель количественного анализа* – определение количественного содержания компонентов в образце.

Количественный анализ является важным методом исследования в естествознании (химии, биологии, физике, медицине, геологии, экологии и др.), а также самых различных областях практической деятельности человека. Исключительную роль он играет в сельском хозяйстве при анализе почв, удобрений, средств химической защиты растений, лекарственных препаратов, кормов, пищевых объектов, а также при контроле уровня загрязнения объектов окружающей среды – *экологическом мониторинге*.

Методы аналитической химии могут быть классифицированы на основе различных принципов [1–4]. Наиболее общий характер имеет классификация аналитических методов *по свойству вещества*, которое исследуют в анализе, и которое зависит от состава вещества. В общей форме зависимость количественной характеристики свойства ( $y$ ) от состава вещества ( $c$ ) выражается уравнением связи:

$$y = f(c), \quad (1.1)$$

При классификации по свойству вещества методы анализа сохраняют название исследуемого свойства:

- *гравиметрический (гравиметрия)*, если измеряется масса осадка;
- *титриметрический (титриметрия)*, если измеряется объем реагента, затраченного на реакцию;
- *фотометрический (или спектрофотометрический)*, если определяется интенсивность окраски раствора;
- *потенциометрический*, если измеряется электродвижущая сила (ЭДС) и т.д.

Существуют и другие классификации аналитических методов.

В аналитической химии различают *методы разделения* и *методы определения* компонентов.

Наиболее используемые методы определения часто делят на *химические, физико-химические и физические*. К химическим (классическим) методам анализа относят гравиметрический и титриметрический методы. Физико-химические и физические методы анализа (*инструментальные методы*) основаны на зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

Главными требованиями к методам аналитической химии являются правильность и воспроизводимость результатов, экспрессность, простота анализа.

Для современных методов аналитической химии характерно широкое использование измерительных приборов и аппаратуры, компьютеров и математических методов.

Важной задачей аналитической химии является стандартизация и унификация методов анализа, закрепление в законодательном порядке наиболее надежных и точных методов, включая их в официальные документы, регламентирующие требования к качеству материалов.

Аналитическая химия тесно связана с другими науками, обеспечивая многие науки методами и приборами, способствуя развитию этих наук. В то же время и аналитическая химия получает от различных научных дисциплин принципы, на основе которых создает методы анализа.

### 1.2. Общая схема аналитического определения

Схема *аналитического определения (методика анализа)* включает следующие основные стадии:

**1. Отбор средней (анализируемой) пробы**, отражающей средний состав и свойства анализируемого материала.

Из полученной пробы берется *навеска* – масса вещества, необходимая для выполнения анализа. Способы отбора средней пробы и ее величина определяются физическими и химическими свойствами анализируемого объекта, возможностью измерения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени, а также требуемой точностью анализа. Методики отбора средней пробы описаны в [1–4].

**2. Подготовку пробы к анализу**, связанную с ее высушиванием, разложением, устранением влияния мешающих примесей.

В большинстве методов анализа подготовка связана с переводением определяемого компонента в раствор (“мокрый способ”). Наряду с “мокрым” используют и “сухой способ” (термическое разложение, сплавление, спекание). Выбор способа разложения пробы определяется природой объекта, выбранным аналитическим методом и целью анализа

**3. Количественное измерение**, состоящее в определении величины (*интенсивности*) *аналитического сигнала*, то есть **численного значения свойства, связанного с содержанием анализируемого компонента**.

Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. Аналитическим сигналом может являться *масса осадка* (гравиметрический анализ), *объем раствора* (титриметрический анализ), *ЭДС, сила тока, оптическая плотность* и др. По величине аналитического сигнала с использованием функциональной зависимости (1.1) рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе.

При измерении аналитического сигнала необходимо учитывать *аналитический сигнал фона*, обусловленный наличием примесей и мешающих компонентов в пробе. Аналитический

сигнал фона определяют путем проведения так называемого “холостого” опыта, при котором все стадии химического анализа проводят с пробой, не содержащей определяемого компонента.

**Окончательный аналитический сигнал** представляет собой разность между измеренным аналитическим сигналом и аналитическим сигналом фона

**4. Вычисления и обработку результатов измерений**, являющиеся заключительным этапом анализа, который требует самого серьезного внимания.

Ошибки в расчетах ведут к неверному результату – так же, как и неправильное выполнение других операций анализа. Необходимо объективно оценить достоверность результатов, возможные погрешности, а также провести статистический анализ полученных данных.

### **1.3. Общее лабораторное оборудование, химическая посуда и правила работы с ней**

В химической лаборатории должны иметься лабораторные столы, вытяжной шкаф, газовые горелки, подводка электричества, воды, набор химических реактивов, полки и ящики для их хранения, и другое специальное оборудование.

При проведении **титриметрического анализа** требуются:

- **металлические штативы** с держателем и лапкой (рис. 1);
- **лабораторная химическая посуда**, как правило, выполненная из особых сортов стекла и отличающаяся химической стойкостью или термостойкостью.

К мерной лабораторной посуде, применяемой в количественном анализе, относятся мерные колбы, бюретки, мерные пипетки, мерные цилиндры и мензурки.

**Мерные колбы** (рис. 2) служат для измерения точных объемов, рассчитанных на вливание, и приготовления растворов **точной концентрации**. Также их используют для точного разбавления (**разведения**) растворов. Мерные колбы представляют



## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

собой круглые плоскодонные сосуды с длинным узким горлышком. На боковой поверхности колбы обозначены ее объем (соответствующий кольцевой метке на горлышке) и температура, при которой измерялась вместимость. Мерные колбы изготавливаются объемом от 25 мл до 2 л.

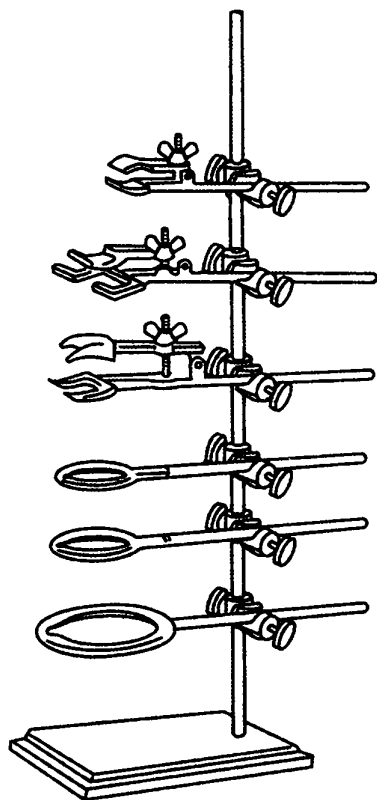


Рис. 1

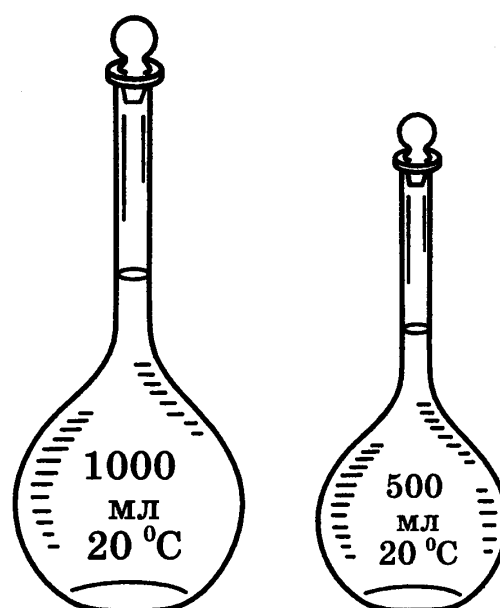


Рис. 2

*При пользовании мерной колбой необходимо:*

- держать ее только за горлышко и **выше** кольцевой метки;
- располагать перед собой при измерении так, чтобы кольцевая метка находилась **на уровне глаз** (рис. 3), сливаясь для наблюдателя в одну линию;
- окончательно уровень жидкости до кольцевой метки доводить с помощью **капельной пипетки** (рис. 4), отсчитывая его по **нижней** части вогнутого **мениска**, то есть до тех пор, пока нижняя часть мениска не станет касаться метки (см. рис. 3).

После доведения уровня жидкости до метки мерную колбу закрывают пробкой и, придерживая ее, многократно перемешивают полученный раствор, переворачивая колбу вверх-вниз.

**В мерных колбах нельзя хранить растворы в течение продолжительного времени, а также не разрешается эти колбы нагревать!**

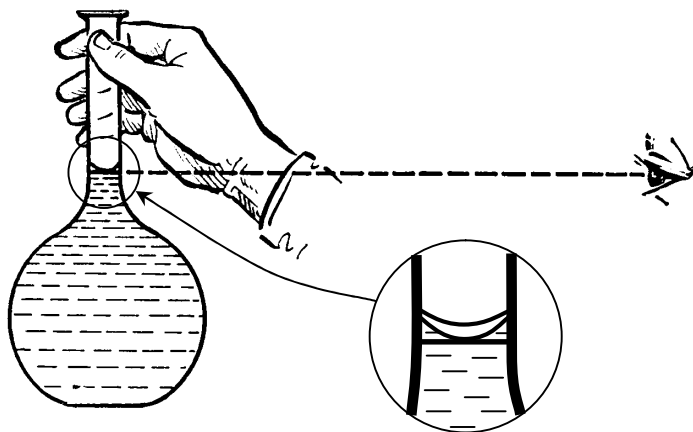


Рис. 3

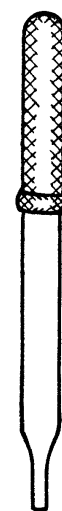


Рис. 4

**Бюретки** (рис. 5) предназначены для точного измерения объема раствора (*титранта*), пошедшего на *титрование*. Они представляют собой узкие стеклянные трубки со шкалой, калиброванной на выливание, объемом 25, 50 или 100 мл, с ценой деления 0,1 мл. Чаще всего используют бюретки объемом 25 мл. Нижняя часть бюретки закачивается суженным концом, на котором имеется либо пришлифованный стеклянный кран, либо резиновая трубка с присоединенной стеклянной трубкой, оттянутой в капилляр (“носик”) (рис. 6). Внутри резиновой трубки помещается **стеклянный шарик** или гладкий кусочек стеклянной палочки длиной 7–8 мм. Сжимая слегка резину сбоку в том месте, где находится шарик, дают жидкости вытекать из бюретки через образующийся при этом просвет. **Объем капли** жидкости, вытекающей из бюретки, зависит от диаметра отверстия капилляра и составляет **0,02–0,05** мл. Бюретки со стеклянными кранами используют в том случае, если титрантами являются растворы агрессивных веществ, разрушающих резину (окисли-

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

телей, концентрированных кислот, щелочей, органических растворителей). Раствор в бюретку заливают через небольшую стеклянную или пластиковую *воронку* (рис. 7).

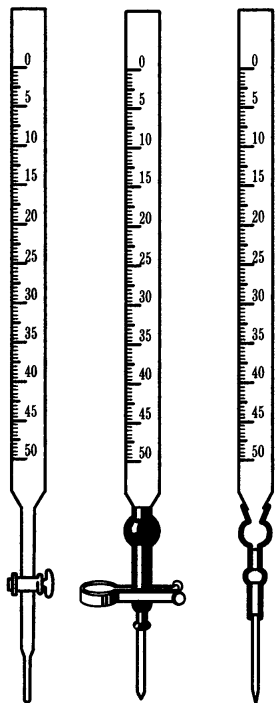


Рис. 5



Рис. 6

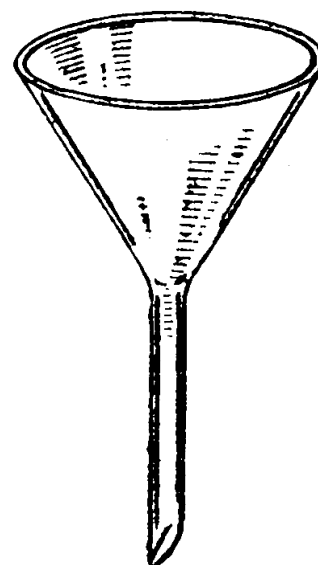


Рис. 7

*При пользовании бюреткой необходимо:*

- укрепить бюретку в штативе строго вертикально;
- наполнить бюретку раствором через воронку, после чего воронку сразу же убрать; **оставлять воронку в бюретке нельзя!**;
- предварительно ополоснуть (2–3 раза) бюретку рабочим раствором (титрантом);
- заполнить бюретку раствором выше нулевого деления;
- удалить воздух из нижнего конца бюретки – “носика” – и полностью заправить его раствором; для этого поднять вверх стеклянный наконечник и, оттянув резиновую трубку в месте шарика, резко опустить наконечник вниз, вытеснив из него воздушные пузырьки выливаемым раствором;

- установить уровень жидкости в бюретке на **нулевое** деление по нижней части вогнутого мениска (**при вынутой из бюретки воронке, перед каждым титрованием!**);
- при титровании опустить нижний конец бюретки (капилляр) в титровальную колбу так, чтобы он был направлен в центр колбы;
- при титровании, нажимая большим и указательным пальцами одной руки на резиновую трубку **сбоку** от стеклянного шарика, сливать раствор (титрант) в колбу, держа ее в другой руке и постоянно перемешивая ее содержимое вращательными движениями<sup>\*)</sup>;
- титрование прекратить, когда произойдет резкое изменение окраски раствора в титровальной колбе от приливания **одной (последней)** капли титранта;
- при титровании жидкость из бюретки выливать медленно (по каплям), особенно в конце титрования;
- при всех отсчетах по бюретке располагать глаза строго на уровне **нижней** части вогнутого мениска (рис. 8);

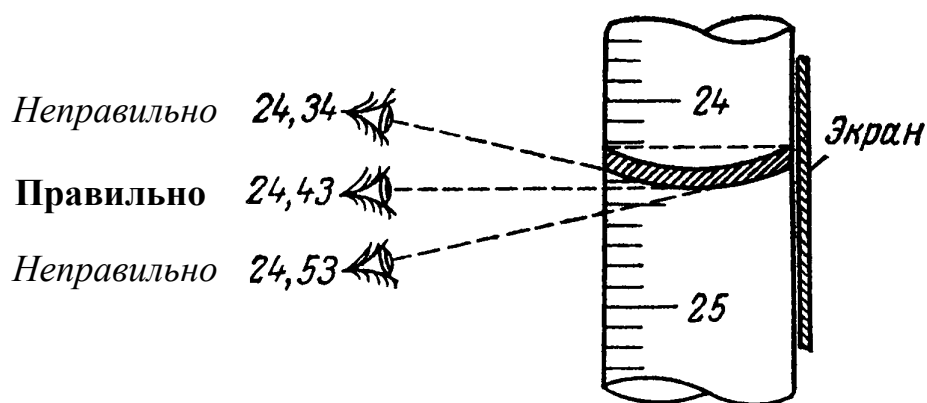


Рис. 8

- при измерении объемов **бесцветных и слабоокрашенных** растворов отсчет производить по **нижней** части мениска, а интенсивно **окрашенных или мутных** – по **верхней**.

<sup>\*)</sup> Для удобства перемешивания колбу с титруемым раствором обычно держат ведущей рукой.

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

- измеренные с помощью бюретки объемы раствора записывать с точностью до **0,01** мл (например, 10,40 мл, а не 10,4), оценивая сотые доли миллилитра на глаз; для повышения точности отсчета можно производить на фоне белого *экрана* из бумаги или картона (см. рис. 8);
- по окончании работы раствор вылить из бюретки, промыть ее водопроводной водой и ополоснуть дистиллированной; **в нерабочем состоянии бюретка должна быть заполнена дистиллированной водой!**

*Мерные пипетки* \*) используются для *точного* отмеривания порций растворов требуемого объема. Традиционные стеклянные пипетки бывают двух типов: *на фиксированный объем* и *градуированные*.

Пипетки первого типа (*пипетки Мора*) (рис. 9, а) представляют собой длинные узкие трубки с расширением в середине и оттянутым в капилляр нижним концом, в верхней узкой части имеют кольцевую метку, до которой их заполняют жидкостью. Пипетки Мора изготавливают объемом от 1 до 100 мл.

*Градуированные пипетки* (рис. 10) похожи на бюретки и имеют измерительную шкалу, калиброванную на выливание или наполнение.

***При пользовании пипеткой необходимо:***

- Предварительно **дважды** ополоснуть ее исследуемым раствором для удаления капель воды (рис. 11, а). Для этого поместить нижний конец пипетки в раствор и втянуть его резиновой грушей (или ртом) (рис. 11, б) до расширенной части пипетки.

**Концентрированные растворы кислот и щелочей, а также растворы летучих, едких или ядовитых веществ следует набирать в пипетку только с помощью резиновой груши!**

Затем закрыть верхний конец пипетки **указательным** пальцем и, держа над раковиной (стаканом), придать пи-

---

\*) Часто их называют просто “пипетками”.

петке горизонтальное положение. Вращая пипетку, смочить ее внутреннюю поверхность, а затем слить жидкость через нижний конец в раковину (стакан).

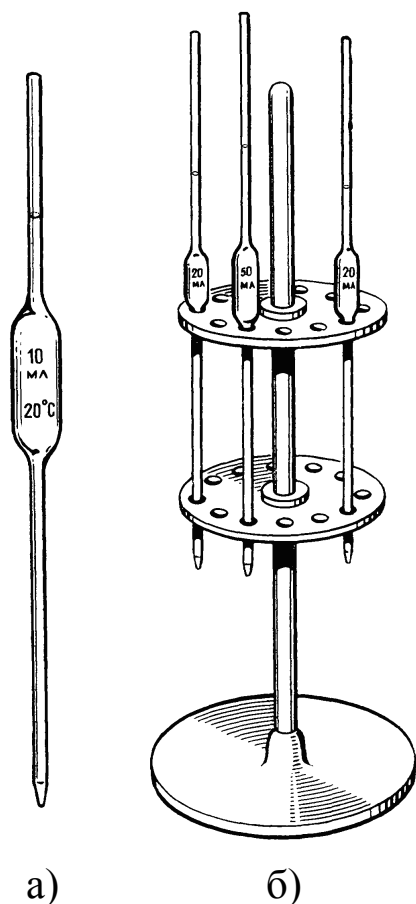


Рис. 9

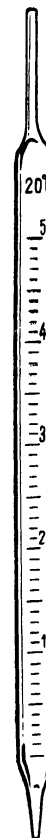


Рис. 10

- Для отбора **аликвоты** – точно отмеренной порции анализируемого раствора – глубоко погрузить нижний конец пипетки в жидкость и использовать указанный выше прием, но втянуть жидкость до уровня немного выше кольцевой метки пипетки (примерно на 2–3 см) (рис. 11, б).
- Быстро закрыть верхнее отверстие пипетки **слегка влажным** (не мокрым!) **указательным** пальцем, вынуть пипетку из раствора (рис. 11, в).
- Немного ослабив нажим пальца, дать жидкости медленно стекать (рис. 11, г), пока **нижняя часть** мениска не коснется метки (глаза следует располагать строго на уровне

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

метки) (рис. 12), а затем палец снова прижать. Пипетка должна находиться строго в вертикальном положении.

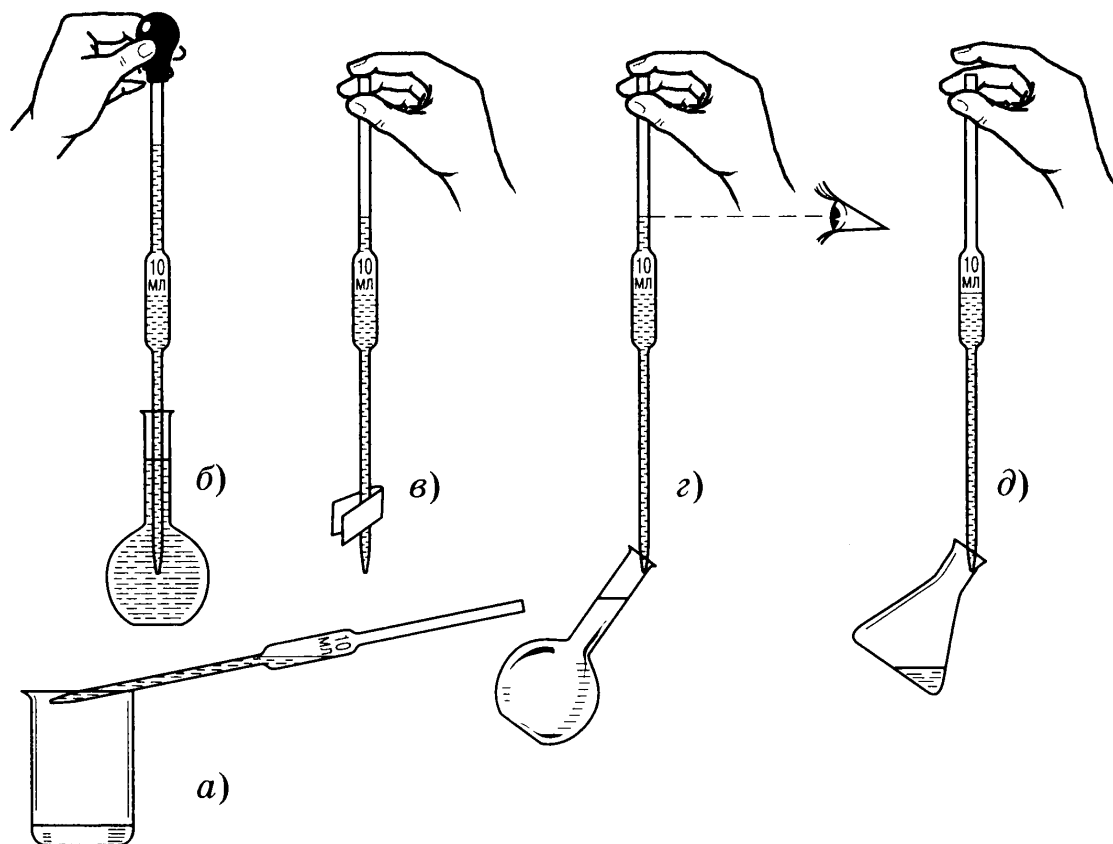


Рис. 11

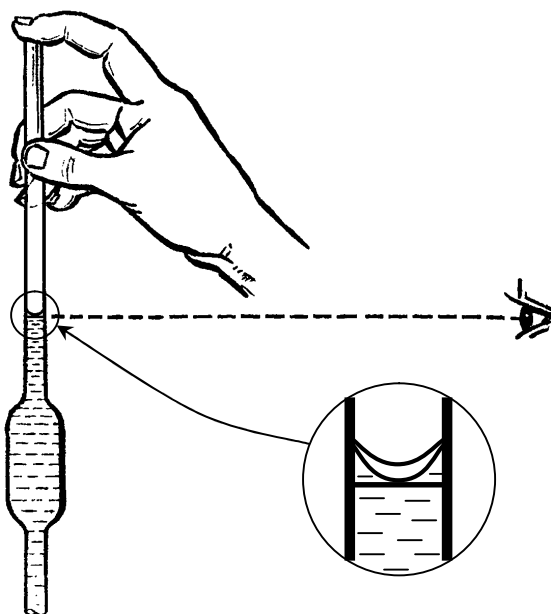


Рис. 12

- Жидкость из пипетки выпустить в заранее приготовленный для этой цели сосуд (титровальную колбу). Для этого держа сосуд в наклонном положении, **прислонить нижний конец пипетки к внутренней стенке сосуда** и открыть верхний конец пипетки (рис. 11, д). После вытекания жидкости подождать несколько секунд (10–15 сек.).

**Оставшуюся в пипетке часть раствора выдувать или стряхивать в титровальную колбу нельзя!**

- По окончании работы пипетку промыть и поместить в специальный штатив для хранения (рис. 9, б).

*Мерные цилиндры* (рис. 13, а) и *мензурки* (рис. 13, б) служат для приблизительного измерения объемов вспомогательных растворов, приготовления растворов **неточной** концентрации.

**Мерные цилиндры и мензурки непригодны для точного измерения объемов!**

Цилиндры могут быть калиброваны одновременно на вливание (снизу вверх) и на выливание (сверху вниз);

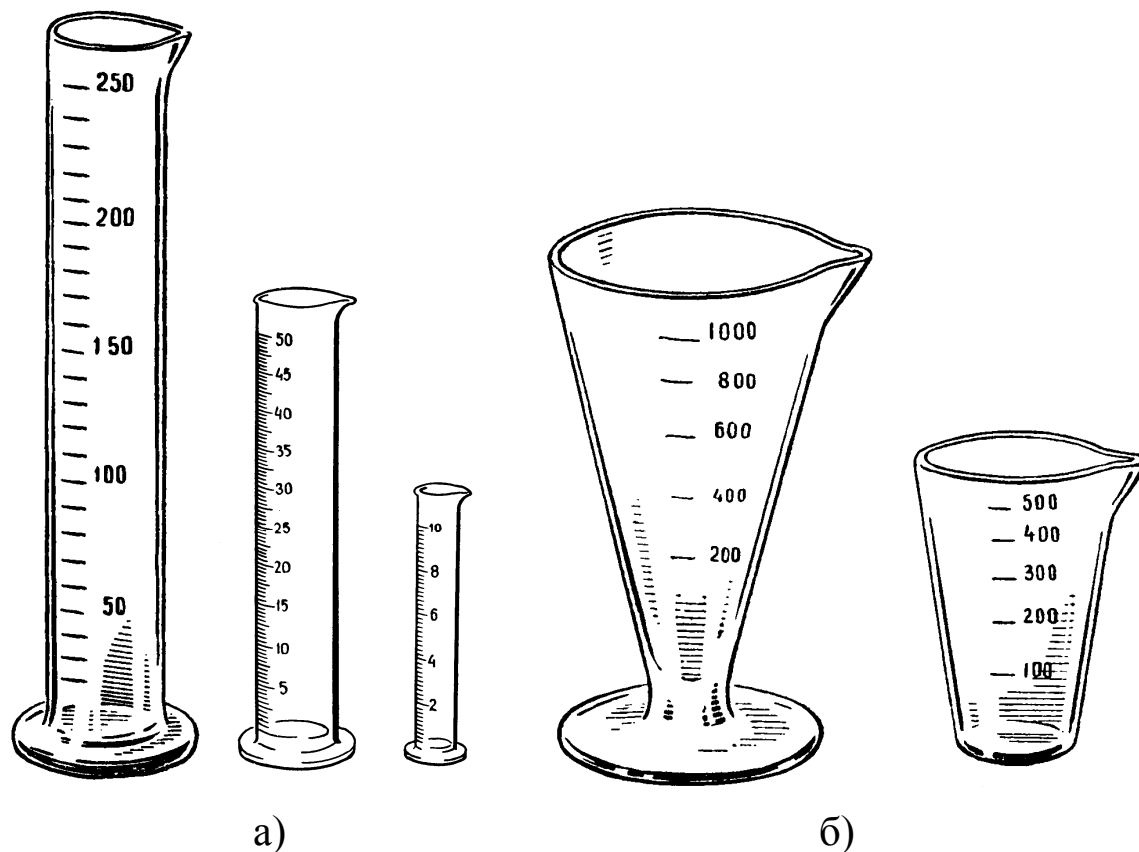


Рис. 13



## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

К лабораторной посуде и принадлежностям общего назначения, используемым при анализе, относятся колбы, часовые стекла, бюксы, химические стаканы, воронки, склянки для реактивов, промывалки, кристаллизаторы, стеклянные палочки и шпатели.

**Колбы** конические (Эрленмейера) (рис. 14, а) и круглые плоскодонные (рис. 14, б) разного объема используются для перенесения в них аликвоты и для других целей. Колбы, выполненные из *термостойкого* стекла, как правило, обозначаются буквами “ТС” в маркировке\*).

**Часовые стекла** (рис. 15) разного диаметра применяют для защиты химической посуды от загрязнений, устранения потерь от разбрызгивания при кипячении или выпаривании, а также для **взвешивания веществ**.

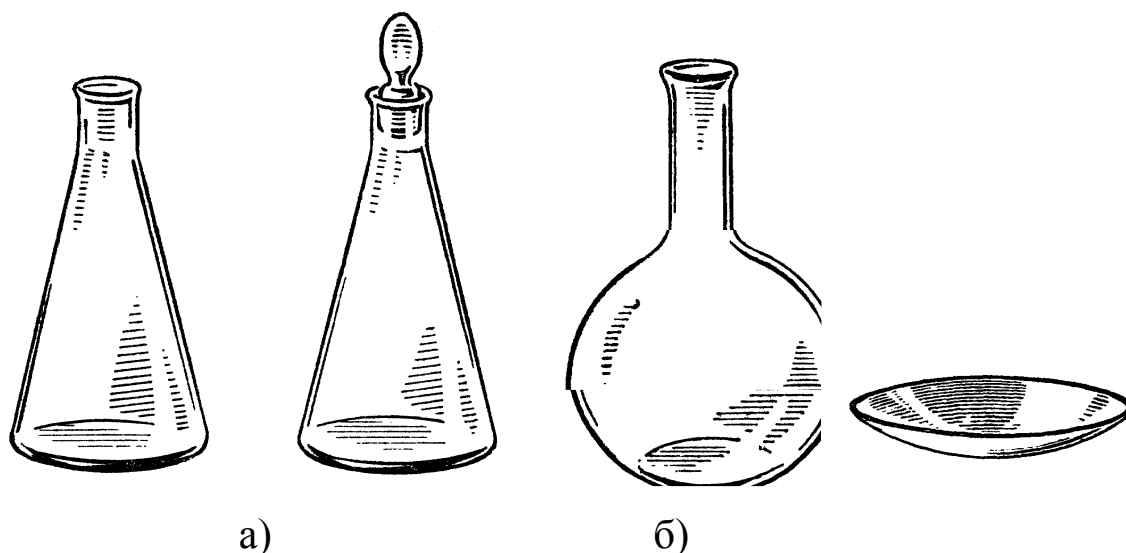


Рис. 14

Рис. 15

**Бюксы стеклянные** (рис. 16) предназначены для хранения и взвешивания летучих или гигроскопичных веществ. Представляют собой стаканчики с крышкой, снабженной шлифом.

**Химические стаканы** (рис. 17) разной вместимости используются для приготовления растворов и переливания жидкостей.

\*) Для лабораторной посуды российского производства. Маркировка импортной посуды зависит от фирмы-производителя.

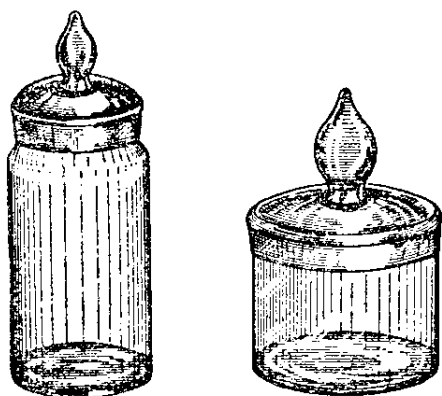


Рис. 16

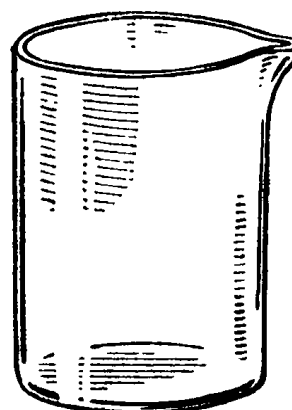


Рис. 17

**Стеклянные воронки** (см. рис. 7) служат для переливания жидкостей и их фильтрования.

**Склянки** (рис. 18) представляют собой толстостенные стеклянные сосуды с горлом<sup>\*)</sup> и предназначены для хранения жидких и твердых реактивов.

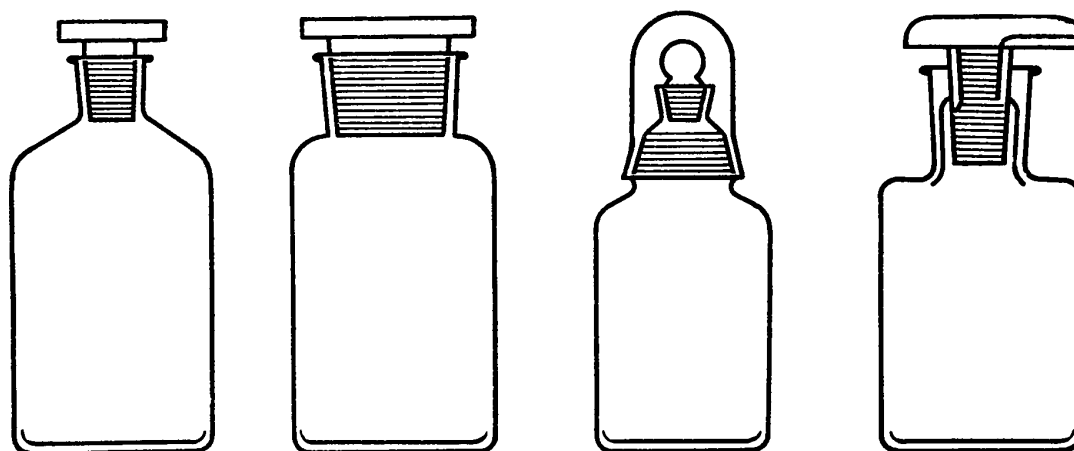


Рис. 18

**Промывалки** (рис. 19) применяют для ополаскивания посуды и количественного перенесения веществ с часовых стекол или из бюксов.

Струю жидкости из промывалки во избежание разбрызгивания следует направлять не на переносимое вещество, а на по-

<sup>\*)</sup> Склянки с широким горлом обычно называют “банками”.

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

верхность посуды. При этом струя жидкости направляется от боковой поверхности посуды к ее центру круговыми движениями. Обычно в промывалку наливают дистиллированную воду. Удобны в работе полиэтиленовые промывалки, но **в них нельзя наливать горячие растворы** (в отличие от стеклянных).

**Кристаллизаторы** (рис. 20) используют при перекристаллизации веществ, а иногда и для выпаривании растворов на водяной бане. Представляют собой стеклянные плоскодонные сосуды различного диаметра и объема.

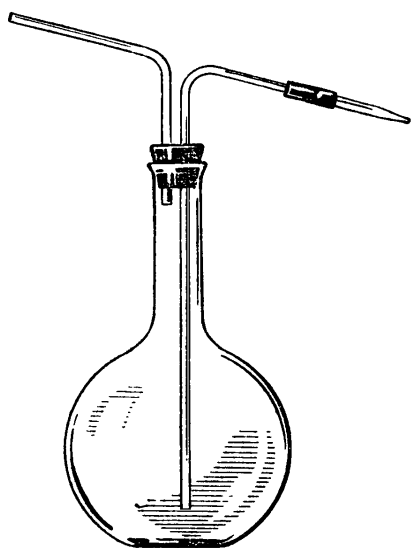


Рис. 19

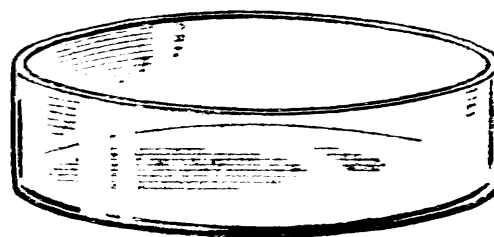


Рис. 20

**Стеклянные палочки** различной длины предназначены для перемешивания растворов.

### 1.4. Подготовка лабораторной посуды к работе

#### 1.4.1. Мытье химической посуды

Перед выполнением химического анализа лабораторная посуда должна быть тщательно вымыта.

Стеклянная посуда считается чистой, если на ней нет видимых на глаз загрязнений и при стекании воды по внешней поверхности посуды на ее внутренней поверхности не просматриваются отдельные капли.

Мытье химической посуды должно приводить к удалению загрязнений и обезжириванию ее внутренней поверхности. Мытье водой эффективно лишь в отношении загрязняющих веществ, способных растворяться в ней (причем горячая вода обычно лучше отмывает, чем холодная).

Существуют *механические*, *физические* и *химические* методы очистки и мытья посуды. При использовании *механических и физических* методов загрязнения удаляются соответственно механическим воздействием (ершами, щетками) или воздействием особых физических условий (высокой температуры, ультразвука), с учетом свойств загрязняющих веществ.

*Химические* методы основаны на способности определенных веществ вступать в реакции с загрязнениями, тем самым разрушая и облегчая их удаление при дальнейшем мытье с водой. Одним из лучших моющих реагентов является *хромовая смесь*, представляющая собой раствор дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  в концентрированной серной кислоте  $H_2SO_4$ . Хромовая смесь является средством многократного использования и считается непригодной, если она изменила свой цвет с оранжево-красного на зеленый вследствие восстановления Cr (VI) до Cr (III). Хромовую смесь хранят в стеклянной банке с притертой стеклянной пробкой. Работают с хромовой смесью и хранят ее в вытяжном шкафу. При мытье посуды хромовой смесью ее наливают в сосуд до  $\frac{1}{3}$  –  $\frac{1}{4}$  его объема и оставляют на некоторое время. По окончании обработки хромовую смесь сливают обратно в склянку, в которой она хранится. Очищаемый сосуд несколько раз промывают водопроводной водой, а затем ополаскивают 2–3 раза дистиллированной водой.

**Хромовую смесь никогда не выливают в раковину!**

Обращение с хромовой смесью требует особой осторожности.

Для очистки и мытья посуды применяют также следующие средства:

- *сода – карбонат натрия* ( $Na_2CO_3$ ), растворы различной концентрации;
- *фосфат натрия* ( $Na_3PO_4$ ), обычно 10%-й раствор;

- *перманганат калия* ( $\text{KMnO}_4$ ), 5%-й раствор с добавлением кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или щелочи ( $\text{NaOH}$ );
- растворы *мыла* или других *поверхностно-активных веществ* (ПАВ).

Если для мытья применялись щелочные растворы, то после промывания водой посуду следует ополоснуть 3–5%-ным раствором соляной кислоты  $\text{HCl}$ .

**Обработанную химическими средствами посуду необходимо тщательно промыть водопроводной водой и 2–3 раза ополоснуть дистиллированной водой!**

Качество мытья проверяют, как описано выше.

### 1.4.2. Проверка вместимости мерной посуды

Перед первым использованием мерной посуды (пипетки, бюретки, мерной колбы) рекомендуется проверять ее вместимость. Эта проверка (*калибровка*) проводится путем точного измерения массы чистой воды, заполняющей указанный на посуде объем, или воды, вылитой из нее. Измерение производят при строго определенной температуре. Полученное значение массы воды делят на ее плотность при данной температуре. В расчетах объема мерной посуды учитываются поправки на тепловое расширение воды и стекла посуды, а также на различие плотностей воды и равновесия при взвешивании на воздухе. Методики проверки мерной посуды описаны в [1, 5].

## 1.5. Химические реактивы и правила работы с ними

В зависимости от степени чистоты реактивы отечественного производства могут иметь следующие *квалификации*:

- *чистый* (ч.), содержание примесей 1,0–0,1%;
- *чистый для анализа* (ч.д.а.), содержание примесей не более 0,1%;
- *химически чистый* (х.ч.), содержание примесей не более 0,05%.

Выпускаются также некоторые реактивы *особой чистоты* (ос.ч.) и *высшей очистки* (в.оч.). Допустимое содержание конкретных примесей в химических реактивах устанавливается ГОСТом и указывается на этикетке.

В химическом анализе следует применять как можно более чистые реактивы (обычно **х.ч.** или **ч.д.а.**). При необходимости реактивы подвергают дополнительной очистке (перекристаллизацией, дистилляцией или другими методами).

**Твердые реактивы** берут из банки фарфоровым или стеклянным шпателем, взвешивают только в сухом химическом стакане, бюксе или на часовом стекле. Отобранную порцию реактива хранят под крышкой в чистом и высушенном стакане или бюксе.

**Просыпавшийся на стол реактив нельзя высыпать обратно в ту же емкость, во избежание загрязнения остальной части реактива!**

**Жидкие реактивы** хранят в склянках с пробкой (лучше всего стеклянной), снабженных этикеткой с указанием названия реактива, его формулы, марки, концентрации и даты приготовления.

Для хранения реактивов, разлагающихся на свету, используют склянки из **темного стекла**. Вещества, разрушающие стекло, в частности, растворы аммиака и щелочей, не рекомендуется хранить в стеклянной посуде (лучше использовать посуду из химически устойчивых полимеров).

**Дистиллированной** (или **дистиллятом**) называют воду, очищенную от растворенных в ней веществ путем перегонки. Обычно ее получают из водопроводной воды с помощью специальных устройств – **дистилляторов**. Воду двойной очистки, получаемую перегонкой дистиллята, называют **бидистиллятом**.

**Все растворы необходимо готовить на дистиллированной воде, в особых случаях – на бидистилляте!**

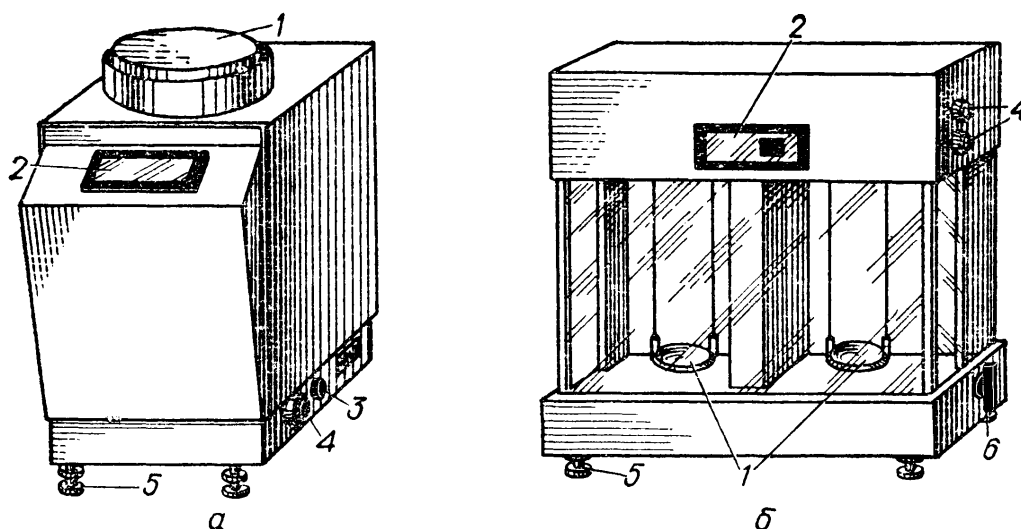
Воду, очищенную с помощью синтетических ионообменных материалов, называют **деионизированной** и используют так же, как и дистиллированную.

## 1.6. Общие сведения о весах и правилах взвешивания

### 1.6.1. Взвешивание на механических весах

Для измерения массы используют *весы*, с помощью которых проводят *взвешивание*.

В лабораторной практике используют *технические (технохимические)* (рис. 21, а) и *аналитические* весы (рис. 21, б).



**Рис. 21.** Технохимические (а) и аналитические (б) весы  
1 – чашки; 2 – окно индикации нагрузки; 3 – ручка установки нулевой точки; 4 – ручки установки нагрузки;  
5 – регулируемые опорные ножки; 6 – ручка арретира

Взвешивание на технических весах осуществляют с погрешностью  $\pm 0,01$  г. На аналитических весах предельная нагрузка может составлять до 200 г и точность взвешивания до 0,0001 г.

**Абсолютная погрешность взвешивания на аналитических весах составляет  $\pm 0,0002$  г.**

Существуют различные конструкции технических и аналитических весов. С устройством и принципом действия некоторых из них можно ознакомиться в учебной литературе [1, 5]. Наиболее широкое распространение получили демпферные ве-

сы АДВ-200 – аналитические демпферные весы с предельной нагрузкой 200 г (рис. 21, б).

Весы могут быть снабжены либо одной, либо двумя чашками. Если весы имеют две чашки, то на одну из них (**левую**) помещается взвешиваемый предмет, на другую (**правую**) – гирьки-разновесы. Весы с одной чашкой имеют полное механическое гиреналожение, а на чашку помещается взвешиваемый предмет. Окно индикации нагрузки обычно снабжено лампой подсветки с питанием от осветительной сети.

Комплект разновесов к аналитическим весам (рис. 22) представляет собой специальный футляр с набором гирек различной массы, которая указана цифрами на каждой гирьке<sup>\*)</sup>.

**Общую массу разновесов, размещенных на чашке весов, подсчитывают по пустым гнездам футляра, а также по массе гирек во время их переноса на свои места в футляре.**

Основными характеристиками аналитических весов являются их **чувствительность** и **цена деления шкалы**.

**Чувствительность** определяется числом делений шкалы, на которые отклоняется стрелка весов при нагрузке массой 1 мг, и выражается в делениях шкалы на миллиграмм (дел/мг).

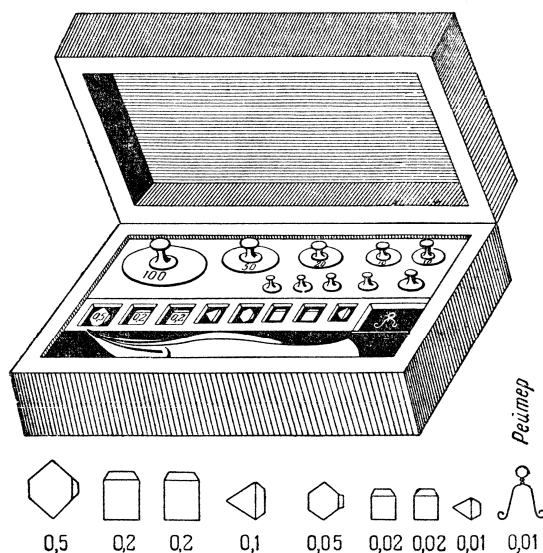


Рис. 22

<sup>\*)</sup> Обычно в комплект входят гири массой от 1 до 100 г, иногда дополнительно – миллиграммовые разновесы массой от 10 до 500 мг.



## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Ценой деления шкалы* называют груз, необходимый для смещения стрелки шкалы на одно деление. Цена деления обратно пропорциональна чувствительности весов.

Весы снабжены *арретиром* (от фр. *arrêter* – останавливать) – приспособлением, с помощью которого весы приводятся в действие и снимается нагрузка с призм весов.

Точку равновесия ненагруженных весов называют *нулевой точкой*.

- **Арретир открывают и закрывают медленно и плавно.**
- **Все действия с взвешиваемыми предметами и гирьками проводят только при арретированных (выключенных) весах.**
- **В нерабочем состоянии весы должны быть арретированы!**
- **Определение нулевой точки необходимо проводить перед началом каждого взвешивания!**

Все взвешивания при выполнении конкретной работы следует проводить **на одних и тех же весах** с использованием **одного и того же набора гирек**, которые берут **только пинцетом**.

Сыпучие и жидкие вещества взвешивают в сухой таре, которой могут служить **часовые стекла** (рис. 15), **химические стаканы** (рис. 17), **бюксы** (рис. 16) и др. Летучие и гигроскопичные вещества нужно взвешивать в закрытых сосудах (бюксах, пикнометрах).

- **При взвешивании необходимо избегать раскачивания чашек весов.**
- **Во время взвешивания нельзя облакачиваться на весы и консоль, на которой они установлены!**
- **Нельзя взвешивать предметы, имеющие температуру, отличную от температуры помещения, в котором находятся весы!**
- **Необходимо следить за чистотой разновесов и чашек весов!**

На аналитических весах выполняют **точные** взвешивания предметов, примерная масса которых уже известна. Поэтому

предварительно проводят **приближенное** взвешивание на технических весах с точностью до **0,01 г**. Для исключения влияния неблагоприятных факторов (сквозняки, влажность, резкие колебания температуры и др.) аналитические весы всегда размещают в специальном застекленном футляре-шкафе с дверцами.

- **Добавлять или убавлять взвешиваемое вещество следует вне шкафа весов.**
- **При взвешивании дверцы футляра аналитических весов должны быть закрыты!**

Для получения правильных результатов необходимо соблюдать следующий **порядок взвешивания на механических аналитических весах**:

- 1) включить весы в электрическую сеть;
- 2) установить нулевую точку;
- 3) поместить взвешиваемый предмет на левую чашку аналитических весов;
- 4) поместить **с помощью пинцета** гирьки-разновесы на правую чашку аналитических весов (при этом суммарная масса гирь должна быть равна целой части массы, определенной предварительно с помощью технических весов);
- 5) закрыть дверцы футляра аналитических весов;
- 6) установить с помощью соответствующей ручки десятые доли массы взвешиваемого предмета;
- 7) включить весы поворотом ручки арретира, установив ее в верхнее положение (**плавно и медленно!**);
- 8) установить сотые и тысячные доли массы; при этом необходимо, чтобы риска, соответствующая числу, **ближе** всего расположенного **к знаку (=)**, нанесенному на стекло индикатора нагрузки, была установлена **между** линиями этого знака;
- 9) записать измеренную массу с точностью **четыре цифры после запятой**;
- 10) по окончании взвешивания весы арретировать, разновесы убрать в футляр, нагрузку на весах привести к нулю, дверцы футляра весов закрыть;
- 11) выключить электропитание весов.

## 1.6.2. Взвешивание на электронных весах

### 1.6.2.1. Весы лабораторные тип JW-1 (технические)

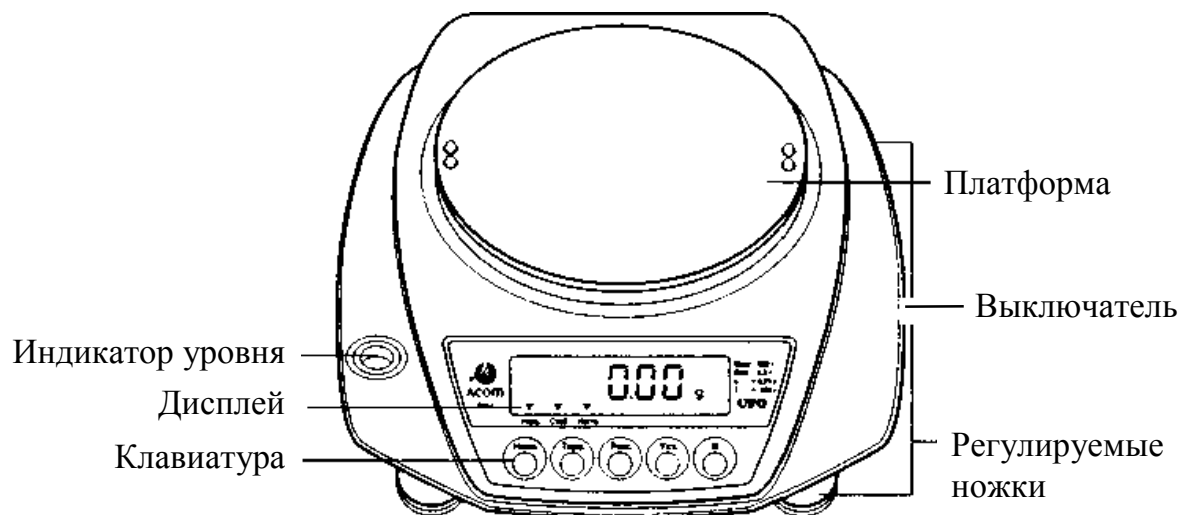


Рис. 23

#### Клавиатура

“ноль” – ручная установка нуля;

“тара” – учёт массы тары;

“реж.” – выбор режима взвешивания

#### Дисплей

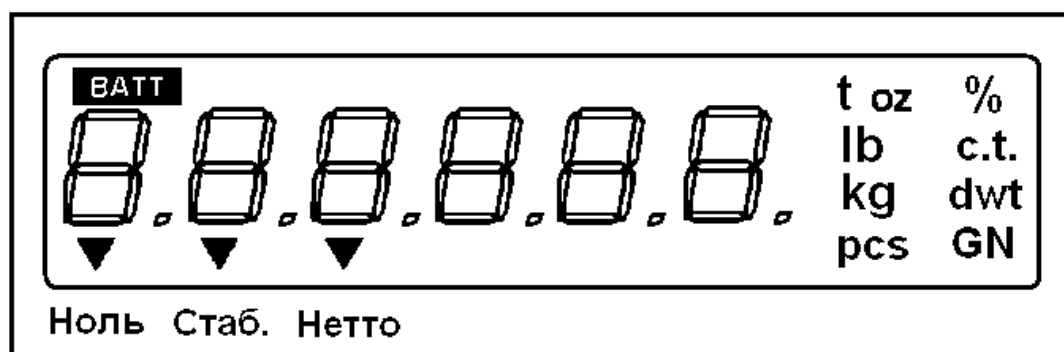


Рис. 24

**Ноль** – “ноль” установлен;

**Стаб.** – масса стабильна;

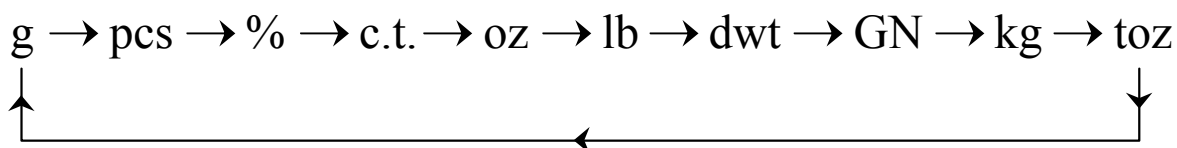
**Нетто** – масса тары учтена.

## Меры предосторожности

- Весы устанавливаются на плоскую и твёрдую поверхность вдали от прямого солнечного света и источников электромагнитных волн.
- На весы не должна попадать вода и другие жидкости.
- Нельзя использовать растворители для чистки весов.
- Весы необходимо предохранять от резких внезапных ударов.

## Работа с весами

1. С помощью индикатора уровня и регулируемых ножек выровнять весы. Для этого, вращая ножки весов, установить пузырёк воздуха в индикаторе уровня в центр круга (рис. 23).
2. Перевести выключатель в положение “**on**” (см. рис. 23). Весы запускают режим самопроверки дисплея (рис. 24), по окончании которой на нём установится нулевое значение.
3. Весы необходимо прогреть в течение 30 минут.
4. При необходимости весы перед началом работы подвергаются калибровке (см. руководство по эксплуатации весов).
5. Выберите необходимый режим взвешивания, нажимая кнопку клавиатуры “**реж.**”. Схема переключения режимов следующая:



g – масса измеряется в г;

kg – масса измеряется в кг.

Обозначения остальных режимов взвешивания объясняются в руководстве по эксплуатации весов.

6. При взвешивании необходимо учитывать технические возможности весов:
  - максимальная масса нагрузки – 300 г;
  - минимальная масса нагрузки – 0,2 г;
  - погрешность  $\pm 0,01$  г.

### Взвешивание без тары

1. Удостоверьтесь, что на дисплее (рис. 24) светятся индикаторы **“Ноль”** и **“Стаб”**.
2. Поместите образец на платформу весов (рис. 23).
3. После стабилизации массы считайте её значение на дисплее и запишите результат.
4. Удалите образец с платформы.

### Учёт массы тары

1. Удостоверьтесь, что на дисплее (рис. 24) светятся индикаторы **“Ноль”** и **“Стаб”**.
2. Поместите контейнер, используемый в качестве тары, на платформу (рис. 24).
3. После стабилизации массы нажмите на клавиатуре кнопку **“тара”**.
4. На дисплее значение должно быть нулевым, а индикаторы **“Ноль”**, **“Стаб”** и **“Нетто”** включены.

### Удаление тары

1. Удостоверьтесь, что на дисплее (рис. 24) светятся индикаторы **“Ноль”**, **“Стаб”** и **“Нетто”**.
2. Удалите тару с платформы (рис. 23).
3. Дисплей (рис. 24) должен показать отрицательное значение массы, индикаторы **“Стаб”** и **“Нетто”** включены.
4. На клавиатуре нажмите кнопку **“тара”**.
5. Дисплей должен показывать нулевое значение, индикаторы **“Ноль”** и **“Стаб”** включены.

### Взвешивание с использованием тары

1. Удостоверьтесь, что на дисплее (рис. 24) светятся индикаторы **“Ноль”** и **“Стаб”**.
2. Выполните инструкцию для учёта массы тары (см. выше).
3. Поместите образец в контейнер, используемый в качестве тары.

**Нельзя добавлять образец в тару, находящуюся на платформе весов!**

4. Поместите тару с образцом на платформу весов (рис. 23).
5. После стабилизации массы считайте на дисплее её значение и запишите результат.
6. Удалите тару с образцом с платформы.
7. Для продолжения взвешивания с той же тарой вернитесь к п. 3.
8. Выполните инструкцию для удаления тары (см. выше).
9. Выключите весы, переведя выключатель (рис. 23) в положение “off”.

#### 1.6.2.2. Весы лабораторные электронные тип НТ, НТР (аналитические)

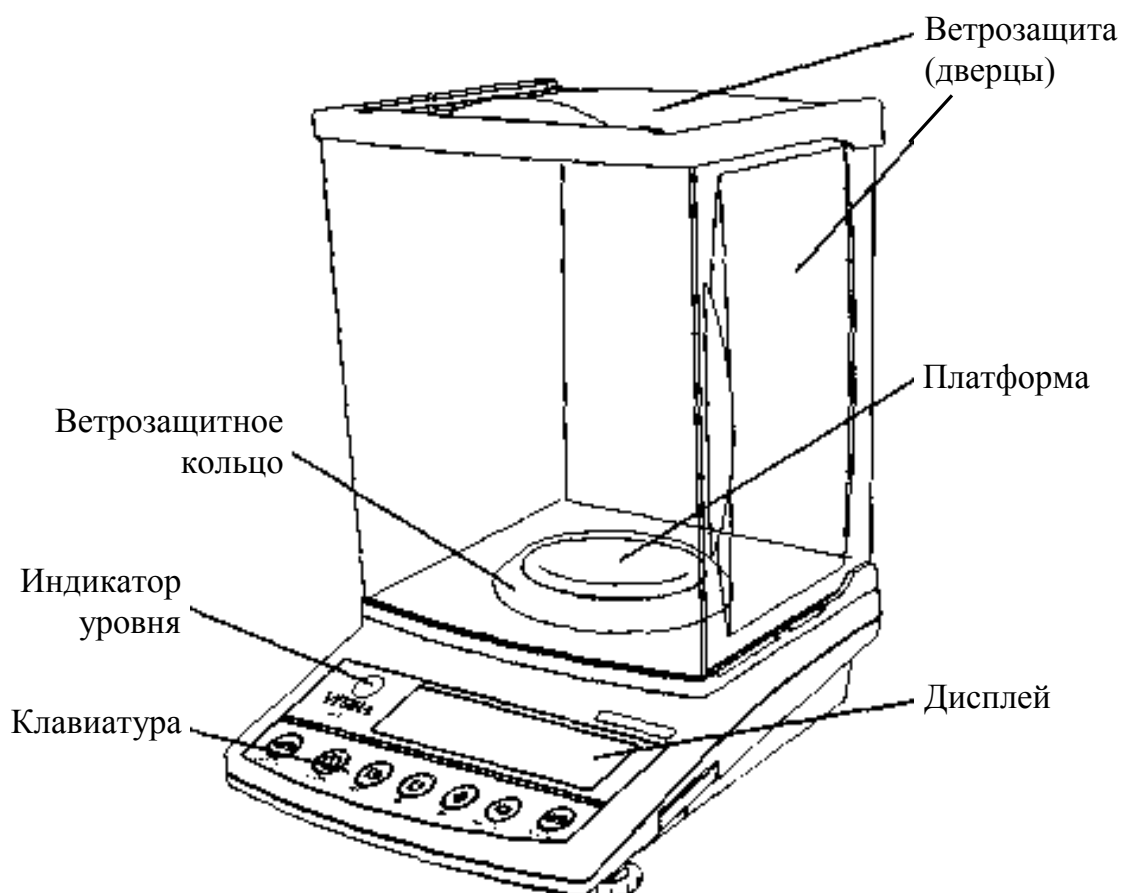


Рис. 25

## Клавиатура

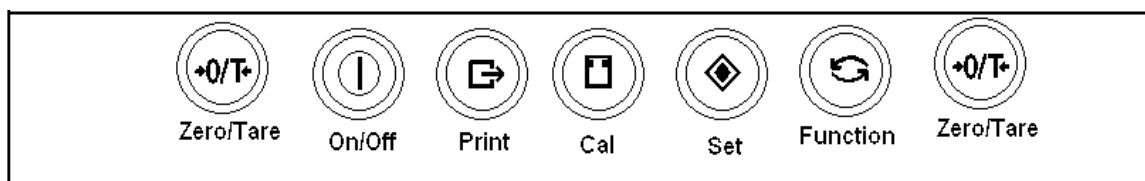


Рис. 26

“On/Off” – включение и выключение весов;

“Zero/Tare” – установка “нуля” или учёт массы тары.

## Дисплей

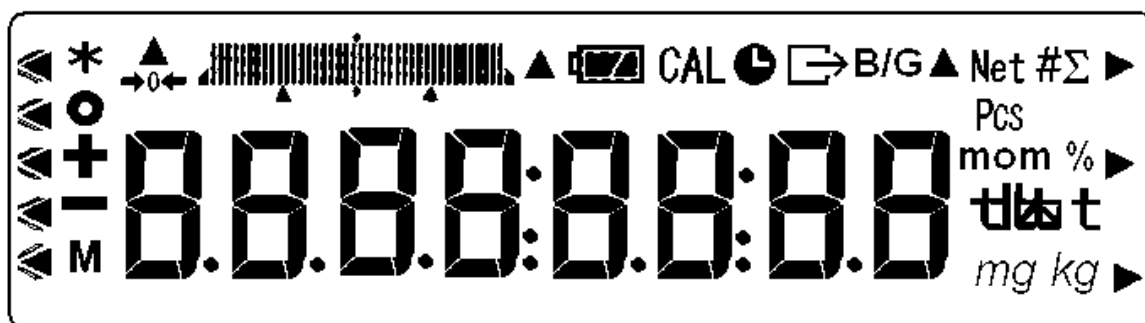


Рис. 27

“\*” – режим ожидания;

“M” – память;

“→0←” – ноль;

“Net” – тара.

## Меры предосторожности

Меры предосторожности при работе с весами данного типа аналогичны указанным для весов лабораторных типа JW-1 (см. выше).

## Установка уровня весов

Вращая ножки весов, установите пузырёк воздуха в индикаторе уровня (рис. 25) в центре круга.

## Работа с весами

1. Нажмите кнопку “**On/Off**”, чтобы включить (выключить) весы. В режиме ожидания на дисплее (рис. 27) весов отображается символ “\*”.
2. Установите ноль:
  - а) нажмите кнопку *Zero/Tare* на клавиатуре;
  - б) подождите, пока весы стабилизируются (символ “**M**” на дисплее мигает) и установится “ноль”. После установки нулевой точки на дисплее (рис. 27) появится символ “→**0**←”.
3. При взвешивании учитывайте технические возможности весов:  
максимальная масса нагрузки – 200 г;  
минимальная масса нагрузки – 0,01 г;  
погрешность ±0,0001 г.

## Взвешивание без тары

Поместите образец на платформу весов и закройте дверцы ветрозащиты (рис. 26). При стабильных показаниях на дисплее появится символ “→**0**←”.

**Снимайте показания только при наличии этого символа!**

## Взвешивание с тарой

1. Поместите тару на платформу весов и закройте дверцы ветрозащиты (рис. 25);
2. Нажмите на клавиатуре (рис. 26) кнопку “**Zero/Tare**”. После стабилизации на дисплее (рис. 27) появится символ “→**0**←”. Данная операция называется “учёт массы тары”. Во время её выполнения на дисплее отображается символ “**Net**”. *После выполнения этой операции на дисплее всегда будет отображаться только масса образца (нетто).*
3. Поместите взвешиваемый образец в тару.

**Нельзя добавлять образец в тару, находящуюся на платформе весов!**



4. Тару с образцом установите на платформу весов и закройте дверцы ветрозащиты. Не следует оставлять взвешиваемый объект на платформе в течение длительного времени, так как это может привести к увеличению погрешности взвешивания.
5. Значение массы образца, показываемое на дисплее, запишите в тетрадь.
6. После завершения взвешивания выключите весы, нажав кнопку “On/Off”.

### **1.7. Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории**

1. В химической лаборатории следует работать в халате. Запрещается находиться в лаборатории в верхней одежде или хранить ее там.
2. На лабораторных столах должны находиться только предметы, относящиеся к лабораторной работе; нельзя располагать сумки, портфели и другие посторонние предметы.
3. Методические пособия, рабочие тетради и другую необходимую учебную литературу следует оберегать от попадания на них воды и химических реактивов.
4. Проводить опыты следует с разрешения преподавателя и только те, которые предусмотрены планом лабораторных работ.
5. Необходимо внимательно читать надписи на этикетках, перед тем как взять какой-либо химический реактив.
6. Вещества нельзя брать руками, пробовать на вкус. Твердые реактивы берут шпателем или специальной ложечкой, жидкие – пипетками.
7. Наливать или насыпать реактивы следует только над лабораторным столом. Пролитые или рассыпанные реактивы немедленно удаляют по указанию преподавателя.

8. Нельзя оставлять открытыми склянки с жидкостями и сухими реактивами. Пробки, закрывающие склянки с растворами, нельзя класть на лабораторный стол.
9. Для опыта необходимо брать вещество или его раствор в количествах, указанных в методических указаниях или преподавателем. Оставшиеся вещества нельзя сыпать или сливать в сосуд, из которого они были взяты, а следует собирать в предназначенную для этого посуду.
10. Реактивы общего пользования нельзя уносить на свое рабочее место.
11. Определяя вещество по запаху, нельзя делать глубокий вдох; осторожно направляйте к себе газ или пар рукой.
12. Необходимо правильно пользоваться нагревательными приборами и строго соблюдать правила безопасности при нагревании:
  - а) нагревайте жидкости только в небольшом объеме (не более  $1/3$  объема сосуда);
  - б) отверстие открытого сосуда при нагревании в нем жидкости направляйте в сторону от себя и всех остальных, находящихся в лаборатории; не наклоняйтесь над нагреваемым сосудом;
  - в) после нагревания немедленно гасите пламя.
13. После выполнения опытов необходимо убрать свое рабочее место и сдать его дежурному по группе.
14. **В химической лаборатории запрещается употреблять пищевые продукты**
15. Участки кожи, на которые попал реактив, сначала **тщательно** промойте водой, затем обработайте нейтрализующим веществом:
  - после **кислоты** – раствором пищевой соды (3–5% раствор  $\text{NaHCO}_3$ );
  - после **щелочи** – раствором уксусной кислоты (2–3% раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )
16. При термических ожогах промыть место ожога раствором перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  (10%) и наложить компресс из спиртового раствора танина.

17. **Берегите глаза от попадания химических реактивов!** При попадании химического реактива в глаза следует их промыть большим количеством воды и немедленно обратиться к врачу.
18. Места *порезов стеклом* промывают сильной струей воды, удаляют остатки стекла, обрабатывают рану спиртовым раствором йода или раствором пероксида водорода  $H_2O_2$  (3%) и перевязывают стерильным бинтом.
19. **После оказания первой помощи пострадавшему необходимо немедленно обратиться в медицинское учреждение.**

### 1.8. Математическая обработка результатов химического анализа

#### 1.8.1. Точность числовых величин

*Точностью измерений* называют качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины.

Числа бывают точными и приближенными.

*Точное число* является результатом вычислений, в которых использовали только точные числа.

В частности, к точным числам относятся: число выполненных измерений, порядковый номер элемента в периодической системе элементов, валентность элемента, соотношение между кратными единицами измерений (например, 1 л = 1000 мл) и др. Точные числа встречаются сравнительно редко.

*Приближенное число* выражает данную величину не точно, а с некоторой погрешностью.

К приближенным числам можно отнести результаты любого измерения, например массы, объема, температуры и др.

**Результаты анализа записывают так, чтобы только одна последняя цифра была недостоверной.**

**Пример 1.**

Масса равна 3,6 г – точность определения массы до 0,1 г. Последняя цифра “6” является недостоверной.

Масса равна 3,5725 г – точность определения массы до 0,0001 г. Последняя цифра “5” является недостоверной.

Точность результата, полученного путем вычислений с приближенными числами, зависит от точности этих чисел.

**Результат не может быть более точным, чем наименее точное число, участвующее в вычислении.**

Нет смысла вычислять конечный результат с большей точностью, чем это позволяют исходные данные. При необходимости получения более точных результатов следует использовать более точные методы анализа.

Если приближенное вычисление выполняется с большой степенью точности, то перед результатом ставится знак “равно” (=); в случае малой точности результата (при его округлении) ставится знак “приблизительно равно” ( $\approx$ ).

**Пример 2.**

Вычислить относительную молекулярную массу ( $M_r$ ) железного купороса  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ .

$$M_r(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = M_r(FeSO_4) + 7 \cdot M_r(H_2O)$$

В периодической системе найдем значения относительных атомных масс ( $A_r$ ):

$$\begin{aligned} A_r(Fe) &= 55,847; & A_r(S) &= 32,066; \\ A_r(O) &= 15,9994; & A_r(H) &= 1,00794. \end{aligned}$$

Наименее точными являются  $A_r(Fe)$  и  $A_r(S)$ , измеренные до 0,001. Поэтому в рассчитанном значении  $M_r(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$  следует оставить лишь три десятичных знака после запятой:

$$\begin{aligned} M_r(FeSO_4 \cdot 7H_2O) &= 55,847 + 32,066 + 4 \cdot 15,9994 + \\ &+ 7 \cdot (2 \cdot 1,00794 + 15,9994) = 278,01756 \approx 278,018 \end{aligned}$$

### 1.8.2. Значащие цифры и правила округления чисел

Результаты анализа следует выражать числами с обоснованным количеством значащих цифр.

**Значащими** являются все цифры десятичной записи числа, начиная с первой ненулевой слева.<sup>\*)</sup>

Таким образом, **предшествующие нули**, то есть стоящие левее первой цифры, отличной от нуля, не являются значащими.

#### **Пример 3.**

Сколько значащих цифр содержат следующие числа:

0,0015; 0,001542?

**Ответ.** Первое число содержит две, а второе – четыре значащие цифры.

#### **Пример 4.**

Какие цифры являются значащими, а какие достоверными в следующих числах:

302; 3,02; 0,302;  $3,02 \cdot 10^{-2}$ ?

**Ответ.** Каждое из приведенных чисел содержит три значащих цифры. Цифры 3 и 0 в каждом числе достоверны, последняя цифра (2) – недостоверна.

Особого внимания заслуживает обращение с **нулями**.

**Если нули расположены между значащими цифрами, то они также являются значащими.**

#### **Пример 5.**

150,008 – число содержит шесть значащих цифр.

**Последующие нули** (т.е. стоящие в конце числа) могут быть значащими или незначащими.

Для целых чисел количество значащих **последующих нулей** можно определить только при экспоненциальной форме записи.

---

<sup>\*)</sup> Иногда применяют более узкое понятие: значащими называют все достоверные цифры приближенного числа и первую из недостоверных.

**Пример 6.**

Определить количество значащих цифр при различных способах записи числа 300.

Ответ.

$300,0$  – 4 значащие цифры;

$300$  – количество значащих цифр неизвестно; значащими могут быть одна (3), две (30) или все три (300) цифры.

$3 \cdot 10^2$  – 1 значащая цифра;

$3,0 \cdot 10^2$  – 2 значащие цифры;

$3,00 \cdot 10^2$  – 3 значащие цифры.

При **умножении или делении** приближенных чисел окончательный результат должен иметь столько значащих цифр, сколько их имеет наименее точное число, участвующее в вычислении.

При **сложении или вычитании** приближенных чисел младший разряд результата должен соответствовать младшему разряду наименее точного числа, участвующего в вычислении.

**Окончательный результат округляют до первой недостоверной цифры.**

Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех математических действий.

**Правила округления приближенных чисел:**

1) последнюю сохраняемую цифру **увеличивают на единицу**, если ближайшая отбрасываемая цифра больше или равна 5 (*округление с увеличением*):

$$2,387 \approx 2,39$$

2) последнюю сохраняемую цифру **не изменяют**, если ближайшая отбрасываемая цифра меньше 5 (*округление с уменьшением*):

$$2,383 \approx 2,38$$

Для упрощения вычислений можно использовать предварительное округление **до одинаковой точности**. В этом случае

перед вычислением исходные числа желательно округлить по правилу “*запасной цифры*”, то есть таким образом, чтобы в них оставалось на одну значащую (“запасную”) цифру *больше*, чем в *наименее* точном числе. Это требуется для того, чтобы уменьшить накопление погрешностей округления при проведении расчетов.

### 1.8.3. Классификация погрешностей

Результаты аналитических определений всегда содержат некоторую погрешность. Оценка погрешности является составной частью химического анализа.

Необходимо уметь оценивать погрешности измерений, а также результатов, полученных на основе выполненных измерений. Только при этом условии можно делать правильные выводы из результатов химического анализа.

***Погрешностью измерения* называют отклонение результата измерения от истинного значения определяемой величины.**

По способу вычисления различают *абсолютную* и *относительную* погрешность.

***Абсолютная погрешность* ( $\Delta x_i$ ) – это разность между результатом измерения ( $x_i$ ) и истинным значением измеряемой величины ( $\mu$ )**

$$\Delta x_i = x_i - \mu. \quad (1.2)$$

Абсолютную погрешность выражают в единицах измеряемой величины. Абсолютная погрешность имеет знак “+” или “–”, указывающий на завышение или занижение результата измерения.

***Относительная погрешность* ( $\delta_i$ ) – отношение абсолютной погрешности к истинному значению измеряемой величины**

$$\delta_i = \frac{\Delta x_i}{\mu}. \quad (1.3)$$

Это безразмерная величина, и ее обычно выражают в процентах

$$\delta_{i,\%} = \frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100\%. \quad (1.4)$$

Относительная погрешность сохраняет знак абсолютной погрешности и позволяет оценить точность проведенных измерений.

Истинное значение измеряемой величины всегда неизвестно, так как любое практическое измерение дает лишь приближенное значение. Вместо истинного значения на практике обычно используют *среднее арифметическое* ( $\bar{x}$ ) нескольких измерений, вычисляя его по формуле

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (1.5)$$

где  $x_1, x_2, \dots, x_n$  – результаты отдельных измерений определяемой величины,  $n$  – число измерений.

В зависимости от характера причин, вызывающих неточность измерения, различают *грубые*, *систематические* и *случайные* погрешности.

***Грубая погрешность*** (или *промах*) – погрешность, существенно превышающая ожидаемую при данных условиях величину.

Результат, содержащий грубую погрешность, резко отличается по значению от остальных измерений. Промахи обусловлены несоблюдением методики анализа и являются следствием грубых просчетов при его выполнении из-за небрежности или некомпетентности экспериментатора. Предсказать грубые погрешности невозможно. Они устраняются при повторном проведении измерений с соблюдением всех условий, предусмотренных методикой анализа.

***Систематическая погрешность*** – это погрешность, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется.



## **ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

---

Знак систематической погрешности от опыта к опыту остается постоянным, то есть систематическая погрешность только завышает или только занижает результат.

Систематические погрешности обусловлены постоянно действующими причинами, которые могут быть выявлены и устранены. Исключить систематические ошибки можно при проведении анализа в других условиях: например, поменять химические реактивы, измерительные приборы и т. п.

***Случайная погрешность* – это погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом.**

Знак случайной погрешности в серии измерений не остается постоянным, он также изменяется случайным образом.

Случайные погрешности появляются в результате небольших изменений в условиях (температура, давление) и в ходе эксперимента. Эти изменения не контролируются экспериментатором вследствие ограниченной точности используемых приборов, несовершенства органов чувств экспериментатора и т. п. Поэтому появление таких погрешностей обычно рассматривается как случайное событие. Снизить величину случайной погрешности можно за счет увеличения числа измерений и последующей обработки результатов методами математической статистики.

На практике получают результаты, содержащие одновременно и случайные, и систематические погрешности, сумма которых является общей погрешностью анализа.

### **1.8.4. Метрологическая оценка результатов химического анализа**

Важнейшим разделом аналитической химии является *метрология*<sup>\*)</sup> – наука об измерениях. Метрологический контроль и обработка результатов анализа являются необходимыми этапами при проведении *количественного* анализа.

Основными метрологическими характеристиками являются *правильность* и *воспроизводимость* результатов анализа.

---

<sup>\*)</sup> От греч. μέτρον [мётрон] – мера и λόγος [логос] – слово, учение.

**Правильность** отражает степень близости результатов измерений к истинному значению измеряемой величины и характеризует *систематическую* погрешность.

**Воспроизводимость** измерений характеризует качество измерений, отражает степень близости друг к другу результатов измерений выполненных в различных условиях и характеризует *случайные* погрешности.

Правильность и воспроизводимость определяют **точность** анализа, являющуюся собирательной характеристикой метода или методики. Точность анализа часто характеризуют *относительной погрешностью определения*.

Количественной мерой воспроизводимости является **стандартное отклонение** ( $S$ ), которое рассчитывают следующим образом:

$$S = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (1.6)$$

Стандартное отклонение учитывает отклонение отдельных результатов от среднего как в меньшую ( $x_i < \bar{x}$ ), так и в большую ( $x_i > \bar{x}$ ) сторону, и одновременно усредняет их по всем результатам.

Относительное стандартное отклонение  $S_r$  – это отношение стандартного отклонения  $S$  к среднему арифметическому  $\bar{x}$

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}. \quad (1.7)$$

Чем меньше  $S_r$ , тем лучше воспроизводимость анализа.

Поскольку истинное значение результата не может быть определено, находят пределы, в которых измеряемая величина может находиться с данной степенью вероятности, так называемый **доверительный интервал**

$$\bar{x} \pm t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}. \quad (1.8)$$

где  $t_{P,f}$  – коэффициент нормированных отклонений (критерий Стьюдента), величина которого зависит от *числа степеней сво-*

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

боды  $f = n - 1$  и доверительной вероятности  $P$ ;  $S$  – стандартное отклонение,  $n$  – число измерений.

Таким образом, истинное значение  $\mu$  находится в пределах интервала

$$\bar{x} - t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}. \quad (1.9)$$

**Величина доверительной вероятности  $P$  показывает вероятность нахождения действительного значения измеряемой величины в пределах заданного доверительного интервала.**

В аналитической химии доверительная вероятность, характеризующая надежность величины погрешности, принята равной **0,95 (или 95%)**.

Из выражения (1.8) следует: **чем больше число измерений ( $n$ ), тем меньше ширина доверительного интервала при данной доверительной вероятности, и тем выше точность анализа.**

В табл. 1 приведены численные значения коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности  $P = 0,95$  для разных величин  $n$  и  $f$ .

**Таблица 1. Коэффициенты Стьюдента ( $t_{P,f}$ )**

Число измерений, $n$	Число степеней свободы, $f$	Коэффициент Стьюдента $t_{0,95,f}$
2	1	12,71
3	2	4,30
4	3	3,18
5	4	2,78
6	5	2,57
7	6	2,45
8	7	2,36

Как следует из табл. 1, с возрастанием числа степеней свободы величина коэффициентов Стьюдента уменьшается. Однако при величинах  $f > 5$  уменьшение значений  $t_{P,f}$  становится все менее выраженным. Следовательно, увеличение числа параллельных опытов свыше 4–5 не будет приводить к существенному сужению доверительного интервала.

Поэтому **в аналитической химии число параллельных измерений, приводящих к получению сходящихся результатов, обычно не превышает трех.**

Большее число измерений выполняют только в специальных случаях, например, в арбитражных анализах.

### 1.8.5. Обнаружение промахов

Перед обработкой данных с применением методов математической статистики необходимо выявить *грубые ошибки (промахи)* и исключить их из числа рассматриваемых результатов.

Для этого применяют различные статистические критерии. Например, при небольшом числе параллельных измерений часто используют *Q-критерий*

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}. \quad (1.10)$$

где  $x_1$  - сомнительное значение,  $x_2$  - соседнее (т. е. ближайшее к нему по величине) значение,  $R = x_{\max} - x_{\min}$  (*размах варьирования*),  $x_{\max}$  и  $x_{\min}$  - максимальное и минимальное значение в совокупности параллельных измерений  $x$  (*выборке*).

Рассчитанные величины  $Q$  сравнивают с табличными значениями (табл. 2) при данных  $P$  и  $f$ . Если рассчитанная величина  $Q$  *больше* табличной  $Q_{\text{табл}}$ , то подозреваемый результат является *грубой ошибкой (промахом)* и его следует *исключить* из расчета среднего арифметического.

Если величина  $Q$  близка к  $Q_{\text{табл}}$ , следует оставить значение в выборке или обратиться к более точным критериям. В частности, широко используется так называемый *3S-критерий* (или *правило трех сигм*):

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

---

если сомнительный результат отличается от среднего арифметического на величину более утроенного стандартного отклонения, то он является промахом и его следует отбросить

$$|x_i - \bar{x}| > 3S = 3 \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} . \quad (1.11)$$

Таблица 2. Значения  $Q$ -критерия

Число измерений, $n$	Число степеней свободы, $f$	$Q$ -критерий (при $P = 0,95$ )
3	2	0,94
4	3	0,77
5	4	0,64
6	5	0,56
7	6	0,51
8	7	0,48
9	8	0,46
10	9	0,44

$3S$ -критерий применяют, предварительно находя  $S$  для выборки без сомнительной величины. Если принимается решение оставить эту величину в выборке, то вычисление  $S$  проводят повторно.

В любом случае не допускается отбрасывание сомнительного значения только на основании интуитивных соображений.

## Контрольные вопросы

1. Что изучает аналитическая химия? Каковы ее основные задачи?
2. Что называют химическим анализом? Каковы его основные задачи и цели?
3. В чем состоит различие между методом и методикой химического анализа?
4. Каковы задачи качественного и количественного анализа?
5. Приведите классификацию методов аналитической химии.
6. Каковы основные стадии аналитического определения?
7. Что такое аналитический сигнал, и какие факторы влияют на него?
8. Какая химическая посуда относится к мерной, и каковы правила работы с ней? Что такое калибровка мерной посуды, и с какой целью она проводится?
9. В чем заключается подготовка химической посуды к лабораторной работе? Как контролируется чистота химической посуды?
10. Какие рецепты моющих средств для лабораторной посуды вы можете привести?
11. Что такое дистиллированная и деионизированная вода? Для чего такая вода используется?
12. Как классифицируются химические реактивы по степени чистоты? Какие условные обозначения применяются для этого?
13. Какие типы лабораторных весов вы знаете? Каково их назначение?
14. Каковы основные правила работы с химическими реактивами в лаборатории?
15. Как поступают с веществами или их растворами, если они случайно рассыпаны или разлиты?

## **ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

---

16. Какую посуду следует использовать при нагревании растворов на плитке или газовой горелке?
17. Что называют точностью числовых величин, значащими цифрами и «недостовойной» цифрой?
18. Перечислите виды погрешностей и охарактеризуйте их.
19. Что такое правильность и воспроизводимость и какие типы ошибок они характеризуют?
20. Что называют средним арифметическим и как его вычисляют?
21. Как вычислить стандартное отклонение среднего результата?
22. Что характеризует критерий Стьюдента и от каких факторов он зависит?
23. Что такое доверительная вероятность?
24. Чему равен доверительный интервал и что он характеризует?
25. Какое число параллельных измерений следует проводить для получения среднего результата с заданной погрешностью?
26. Что такое Q-критерий и для чего его используют?
27. Каковы области применения аналитической химии?

# Глава 2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ТИТРИМЕТРИЯ)

## 2.1. Сущность титриметрии

*Титриметрический анализ (титриметрия)*, являющийся разделом количественного анализа, **основан на точном измерении количества реагента<sup>\*)</sup>, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.**

*Титрованием* называют постепенное добавление реактива к анализируемому веществу.

Метод разработан французским химиком Гей-Люссак (1778-1850 г). Ранее этот вид анализа называли *объемным*, поскольку в практике анализа наиболее распространенным способом измерения количества реагента являлось определение объема раствора, израсходованного на реакцию. В настоящее время наряду с измерением объема широко используется измерение и других величин (массы, концентрации, окислительно-восстановительного потенциала и др.).

В основе титриметрического анализа лежит **закон химических эквивалентов**: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, соответствующих их химическим эквивалентам:

$$v_1 = v_2, \quad (2.1)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – число молей эквивалентов реагирующих веществ 1 и 2.

Так как  $v(\text{в-ва}) = c_{\text{н}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})$ , где  $c_{\text{н}}$  – молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация),  $V$  – объем, то для растворов двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение:

$$c_{\text{н}}(\text{в-ва 1}) \cdot V(\text{р-ра 1}) = c_{\text{н}}(\text{в-ва 2}) \cdot V(\text{р-ра 2}). \quad (2.2)$$

---

<sup>\*)</sup> Под *реагентом* подразумевают твердое, жидкое или газообразное вещество, вступающее в реакцию с определяемым веществом



## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

Чаще всего количество реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом, находят по объему использованного раствора, концентрация которого должна быть известна с высокой точностью. Такой раствор называется *титрованным или стандартным* раствором. Также его называют *титрантом* или рабочим раствором<sup>\*)</sup>.

**Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества называют *точкой эквивалентности (ТЭ)*, или *точкой стехиометричности*.**

Таким образом, ТЭ является моментом окончания реакции между взаимодействующими веществами.

**Главной целью титрования является как можно более точное установление ТЭ (момента окончания реакции)**

Для фиксирования момента окончания титрования применяют либо вспомогательные вещества – *индикаторы*, либо *физико-химические методы*, использующие соответствующие измерительные приборы.

**Индикаторы<sup>\*\*)</sup> – вспомогательные вещества, которые дают возможность с известной степенью достоверности установить КТТ по изменению их окраски или вызывают какой-либо другой наблюдаемый эффект.**

**Установленный на практике момент окончания реакции называют *конечной точкой титрования (КТТ)*.**

КТТ в принципе не совпадает с ТЭ вследствие наличия погрешностей в анализе.

В некоторых случаях КТТ устанавливают визуально по изменению окраски раствора одного из реагирующих веществ в момент окончания реакции, по появлению помутнения или по изменению окраски раствора, вызываемой образованием продукта реакции (*безиндикаторный метод*).

---

<sup>\*)</sup> Название “рабочий раствор” не совсем оправдано, так как в широком смысле слова все употребляемые растворы являются “рабочими”.

<sup>\*\*)</sup> От лат. *indicare* – показывать, обнаруживать.

При правильном выборе способа фиксации и условий титрования КТТ может приближаться к ТЭ. Чем больше разница между ТЭ и КТТ, тем больше погрешность титрования.

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать *следующим требованиям*:

- 1) быть строго стехиометричными;
- 2) протекать с высокой скоростью;
- 3) протекать количественно, то есть константа равновесия должна иметь большие значения;
- 4) должен существовать способ установления КТТ;
- 5) должны отсутствовать побочные реакции;
- 6) посторонние вещества, присутствующие в растворе, не должны мешать основной реакции.

К достоинствам титриметрического анализа относятся:

- высокая точность (**относительная погрешность титриметрического метода 0,1–0,5%**);
- быстрота выполнения;
- возможность определения как больших, так и сравнительно малых количеств веществ (концентрация определяемого вещества составляет 0,001–0,1 н.);
- возможность автоматизации процесса титрования.

## 2.2. Растворы в титриметрии

### 2.2.1. Классификация растворов

*Растворы* – это однородные системы переменного состава, образованные из двух или более веществ (компонентов).

Компонент, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора, называется *растворителем*. Если таких компонентов несколько, то растворителем считается преобладающий компонент. В количественном анализе обычно используют растворы, в которых растворителем является вода (*водные растворы*).

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

В титриметрии различают два типа рабочих растворов: *стандартные* и *стандартизированные*.

**Стандартные** (*приготовленные, титрованные*) **растворы** имеют точно известную концентрацию сразу после приготовления.

Их получают растворением точно известной массы (*навески*) реагента с последующим добавлением растворителя до определенного объема, а также из **фиксаналов** (*стандарт-титров*) (см. раздел 2.2.3).

Для приготовления стандартных растворов могут быть использованы только те вещества, которые:

- 1) являются химически чистыми;
- 2) имеют состав, строго соответствующий химической формуле;
- 3) устойчивы при хранении как в твердом виде, так и в растворе;
- 4) достаточно хорошо растворяются;
- 5) обладают по возможности большой молекулярной массой для уменьшения влияния погрешности взвешивания.

**Стандартизированные** (*установленные*) **растворы** имеют сразу после приготовления приблизительную, неточную концентрацию, которую затем уточняют дополнительно.

Их обычно готовят из навески вещества, взятой на технических весах, или разбавлением более концентрированных растворов. Точную концентрацию стандартизированного раствора устанавливают титрованием с помощью соответствующего стандартного раствора, то есть проводят **стандартизацию** раствора.

### 2.2.2. Способы выражения состава раствора

1. **Массовая доля** ( $\omega$ ) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega_{(в-ва)} = \frac{m_{(в-ва)}}{m_{(р-ра)}} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где  $m(\text{в-ва})$  – масса растворенного вещества;  $m(\text{р-ра})$  – масса раствора.

Учитывая соотношение между массой и объемом  $d = m/V$ , где  $d$  – плотность, из формулы (2.3) получим

$$\omega(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{d(\text{р-ра}) \cdot V(\text{р-ра})} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

где  $V(\text{р-ра})$  – объем раствора<sup>\*)</sup>.

2. **Объемная доля** ( $\varphi$ ) – отношение объема растворенного вещества к объему раствора:

$$\varphi(\text{в-ва}) = \frac{V(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

где  $V(\text{в-ва})$  – объем растворенного вещества.

3. **Молярная концентрация** ( $c_M$ ) – отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к объему этого раствора:

$$c_M(\text{в-ва}) = \frac{\nu(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})}, \text{ моль/л}; \quad (2.6)$$

где  $\nu(\text{в-ва})$  – количество растворенного вещества.

Учитывая, что  $\nu(\text{в-ва}) = m(\text{в-ва})/M(\text{в-ва})$ , из (2.6) получим

$$c_M(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})}, \quad (2.7)$$

где  $M(\text{в-ва})$  – молярная масса растворенного вещества.

Для молярной концентрации обычно используют специальную сокращенную форму записи (обозначения), например:

1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – одномолярный раствор серной кислоты;

0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – децимолярный раствор серной кислоты;

0,01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сантимольярный раствор серной кислоты;

0,001 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – миллимолярный раствор серной кислоты.

<sup>\*)</sup> Необходимо помнить, что  $1 \text{ см}^3 = 1 \text{ мл}$ ;  $1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$ .

4. **Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) ( $c_n$ )** – отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему этого раствора:

$$c_n(\text{в-ва}) = \frac{v_{\text{Э}}(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})}, \text{ моль/л}^*); \quad (2.8)$$

где  $v_{\text{Э}}(\text{в-ва})$  – количество вещества эквивалента.

Поскольку

$$v_{\text{Э}}(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{M_{\text{Э}}(\text{в-ва})},$$

где  $M_{\text{Э}}(\text{в-ва})$  – молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) растворенного вещества, то формулу (2.8) можно записать следующим образом:

$$c_n(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{M_{\text{Э}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})}. \quad (2.9)$$

**Химическим эквивалентом** называют реальную или условную частицу вещества, которая в данной реакции соединяется с одним ионом водорода, замещает или высвобождает его. В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент – это условная частица вещества, которая в данной реакции присоединяет или отдает один электрон.

**Молярная масса эквивалента ( $M_{\text{Э}}$ )** (г/моль) – масса одного моля химических эквивалентов данного вещества.

Величина  $M_{\text{Э}}$  составляет некоторую долю от величины молярной массы  $M$  и определяется из соотношения:

$$M_{\text{Э}}(\text{в-ва}) = f \cdot M(\text{в-ва}), \text{ г/моль}; \quad (2.10)$$

где  $f = 1/n$  – **фактор эквивалентности**,  $n = 1, 2, 3, \dots$  – целое положительное число.

**Фактор эквивалентности** – безразмерная величина, показывающее какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной реакции ионного обмена или

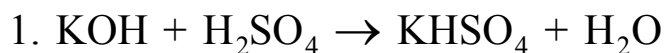
---

\*) Ранее вместо единицы измерения моль/л использовалась единица измерения г-экв/л

одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

**Эквивалент и фактор эквивалентности для одного и того же вещества могут изменяться в зависимости от типа и условий реакции, в которой участвует это вещество.**

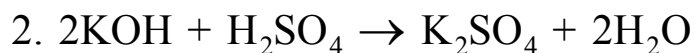
**Примеры:**



Одному иону водорода  $\text{H}^+$  эквивалентна реальная частица  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, следовательно,

$$f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1;$$

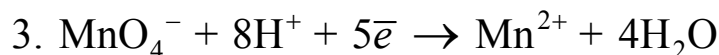
$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ г/моль.}$$



В данном случае одному иону водорода  $\text{H}^+$  соответствует условная частица  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$  и, следовательно,

$$f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2;$$

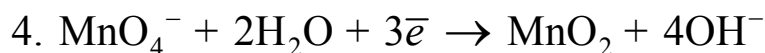
$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98,08}{2} = 49,04 \text{ г/моль.}$$



В этой полуреакции эквивалентом является условная частица  $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ , поэтому

$$f(\text{KMnO}_4) = 1/5;$$

$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}M(\text{KMnO}_4) = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г/моль.}$$



Здесь эквивалентом является условная частица  $\frac{1}{3}\text{KMnO}_4$ .

Таким образом,

$$f(\text{KMnO}_4) = 1/3;$$

$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{3}M(\text{KMnO}_4) = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ г/моль.}$$

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора, называют **одномолярным раствором эквивалента** этого вещества или **однонормальным** раствором. Наряду с обозначением единицы измерения молярной концентрации эквивалента “моль/л” допускается сокращение “н.”: запись “0.1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>” означает “ $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 0.1$  моль/л”.

Сокращенная форма записи молярной концентрации эквивалента (нормальной концентрации), на примере растворов серной кислоты:

1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – однонормальный раствор серной кислоты;

0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – децинормальный раствор серной кислоты;

0,01 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – сантинормальный раствор серной кислоты;

0,001 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – миллинормальный раствор серной кислоты.

Связь между молярной и нормальной концентрациями выражается следующим образом:

$$c_{\text{н}}(\text{в-ва}) = \frac{c_{\text{м}}(\text{в-ва}) \cdot M(\text{в-ва})}{M_{\text{э}}(\text{в-ва})} = \frac{c_{\text{м}}(\text{в-ва})}{f}. \quad (2.11)$$

$$c_{\text{м}}(\text{в-ва}) = \frac{c_{\text{н}}(\text{в-ва}) \cdot M_{\text{э}}(\text{в-ва})}{M(\text{в-ва})} = c_{\text{н}}(\text{в-ва}) \cdot f. \quad (2.12)$$

5. **Титр**<sup>\*)</sup> (**T**) – отношение массы растворенного вещества к объему раствора.

$$T(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{V(\text{р-ра})}, \text{ г/мл.} \quad (2.13)$$

Связь между **титром** и **нормальной концентрацией** определяется выражением:

$$T(\text{в-ва}) = \frac{c_{\text{н}}(\text{в-ва}) \cdot M_{\text{э}}(\text{в-ва})}{1000}, \text{ г/мл.} \quad (2.14)$$

6. **Титр по определяемому веществу** (**T(в-ва 1 / в-ву 2)**) показывает, сколько граммов определяемого вещества 2 реагирует с 1 мл стандартного раствора вещества 1.

<sup>\*)</sup> От термина “титр” происходит название классического метода анализа: **титриметрический** метод.

$$T(\text{в-ва 1} / \text{в-ву 2}) = \frac{T(\text{в-ва 1}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{в-ва 2})}{M_{\text{Э}}(\text{в-ва 1})}, \text{ г/мл.} \quad (2.15)$$

Фактически, величина  $T(\text{в-ва 1} / \text{в-ву 2})$  показывает, какая масса определяемого вещества *эквивалентна (равноценна)* количеству вещества реактива, содержащегося в 1 мл его стандартного раствора.

**Пример:**

Запись “ $T(\text{AgNO}_3) = 0,01700 \text{ г/мл}$ ” означает, что в 1 мл стандартного раствора нитрата серебра содержится 0,01700 г  $\text{AgNO}_3$ .

Запись “ $T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}) = 0,005844 \text{ г/мл}$ ” означает, что 1 мл стандартного раствора нитрата серебра эквивалентен 0,005844 г  $\text{NaCl}$ .

Титр по определяемому веществу применяют для расчета массы определяемого компонента в анализируемой пробе:

$$m(\text{в-ва 2}) = T(\text{в-ва 1} / \text{в-ву 2}) \cdot V(\text{р-ра 1}), \text{ г/мл,} \quad (2.16)$$

где  $V(\text{р-ра 1})$  – объем стандартного раствора вещества 1 с известным титром  $T(\text{в-ва 1} / \text{в-ву 2})$ .

Использование титра по определяемому веществу является удобным при проведении массовых титрований растворов одинаковых веществ, поскольку сокращаются и упрощаются вычисления результатов анализа.

### 2.2.3. Приготовление растворов

#### 1. Приготовление стандартных растворов.

**А. По точной навеске** вещества, взятой на аналитических весах.

Раствор готовят в *мерной колбе* (см. рис. 2).

Мерную колбу берут *за верхнюю часть горла*, избегая прикасаться руками к ее выпуклой части. От тепла, сообщаемого руками стенкам колбы, ее емкость и, следовательно, объем вмещаемой жидкости увеличиваются. Мерную колбу ставят



## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

на ровную, хорошо освещаемую поверхность стола. В горло мерной колбы вставляют **воронку**, отросток которой входит в него **свободно**. Диаметр воронки должен быть **больше** диаметра часового стекла, на котором находится навеска.

Навеску, находящуюся на часовом стекле (или в бюксе), с помощью **промывалки** (см. рис. 19) **количественно** переносят через воронку в мерную колбу. Для этого тщательно обмывают часовое стекло над воронкой струей дистиллированной воды из промывалки, а затем и внутреннюю поверхность воронки (круговыми движениями, начиная от края воронки). После ополаскивания часового стекла и воронки объем жидкости в мерной колбе должен составлять примерно **половину** ее объема.

Вынимают воронку из горла мерной колбы. Не закрывая горло колбы пробкой, плавными вращательными движениями осторожно перемешивают содержимое колбы до **полного** растворения вещества.

Затем в мерную колбу доливают дистиллированную воду, немного не доводя ее уровень до кольцевой метки. Последние порции (~1–2 мл) дистиллированной воды прибавляют по каплям при помощи **капельной пипетки** (см. рис. 4) до тех пор, пока вогнутый мениск своей **нижней** частью не совпадет с линией метки на колбе. После добавления каждой капли колбу поднимают перед собой за верхнюю часть ее горла (**выше метки**) так, чтобы метка находилась на уровне глаз (см. рис. 3).

**Если воды будет добавлено больше, чем следует, то отливать ее из мерной колбы нельзя, а нужно повторить заново весь процесс приготовления раствора!**

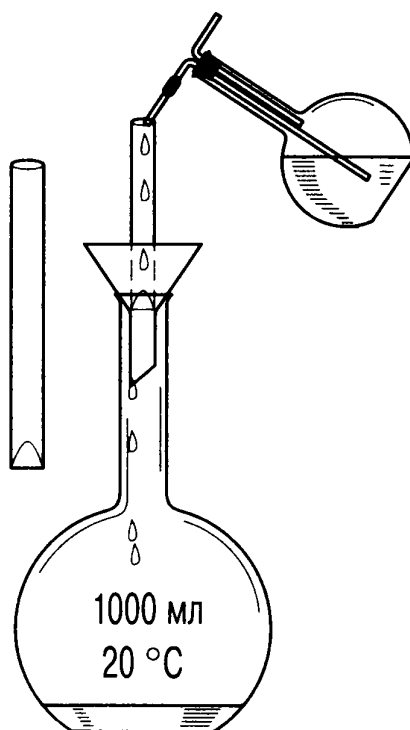
Закрывают отверстие колбы пробкой подходящего размера и тщательно перемешивают раствор, перевертывая колбу **вверх-вниз** (15–20 раз).

Приготовленный раствор переносят в склянку для хранения (см. рис. 18). Для этого чистую склянку предварительно **ополаскивают 2–3 раза** небольшими объемами приготовленного раствора для удаления остатков дистиллированной воды. Затем приготовленный раствор переливают в склянку (**не используя воронку!**). К склянке прикрепляют этикетку. Склянку с приготовленным раствором ставят на полку для хранения.

**Б. Из фиксанала (стандарт – титра).**

Фиксанал – это запаянная стеклянная ампула (рис. 24), содержащая вещество (твердое или в виде раствора) в количестве, необходимом для приготовления 1 л точно 0,1 н. или 0,01 н. раствора (указывается надписью на фиксанале). Использование фиксаналов позволяет значительно ускорить приготовление стандартных растворов и исключить ошибки взвешивания.

К фиксаналам, упакованным в коробку по 10 штук, прилагаются два стеклянных бойка с острыми концами для перенесения содержимого фиксанала в *мерную колбу*.

**Рис. 28**

Содержимое ампулы *количественно* переносят в мерную колбу. Для этого предварительно с фиксанала удаляют надпись (или этикетку), обмывая его водопроводной, а затем дистиллированной водой, и помещают на фильтровальную бумагу. Вымытые стеклянные бойки также помещают на фильтровальную бумагу. В мерную колбу объемом 1 л вставляют воронку, а в нее – стеклянный боек с утолщением коротким концом вверх, о который осторожным ударом и разбивают тонкое дно ампулы. За-

тем вторым бойком пробивают углубление в верхней части ампулы и дают ее содержимому высыпаться (вытечь) в мерную колбу. Второй боек обмывают дистиллированной водой из *промывалки*, держа его над воронкой.

Через образовавшееся отверстие содержимое ампулы тщательно вымывают струей дистиллированной водой из промывалки в мерную колбу. Для этого рекомендуется употребить не менее, чем шестикратный (относительно объема ампулы) объем дистиллированной воды. Затем тщательно обмывают наружную поверхность ампулы, внутреннюю поверхность воронки с бойком и вынимают ее из мерной колбы.

Вращательными движениями перемешивают содержимое колбы до полного растворения вещества. Затем доводят объем раствора дистиллированной водой до *кольцевой метки*, нанесенной на горлышке колбы (см. рис. 3), снова перемешивают его и переносят в склянку для хранения, как это описано выше (в пункте А).

Вычисление состава приготовленного стандартного раствора проводят по соответствующим формулам (раздел 2.2.2).

Стандартные растворы являются *титрованными* и обычно несколько месяцев не изменяют свою концентрацию. Однако концентрацию растворов неустойчивых веществ (щелочи, перманганат калия, йод и др.) необходимо периодически проверять.

### 2. Приготовление стандартизированных растворов.

Для приготовления стандартизированных растворов используют *мерные цилиндры, мерные стаканы, мензурки* (см. рис. 13).

Взвешенную на *технических весах* навеску твердого вещества или определенный объем раствора данного вещества переносят в мерную посуду, добавляют небольшой объем дистиллированной воды до полного растворения этого вещества. Затем объем жидкости доводят дистиллированной водой до метки, нанесенной на мерной посуде. Готовый раствор переносят в склянку для хранения, которую снабжают соответствующей этикеткой. При этом предварительно ополаскивать приготовленным раствором склянку *не требуется*.

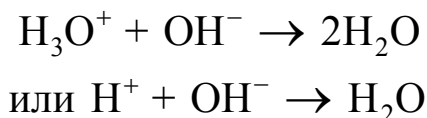
Затем проводят *стандартизацию* приготовленного раствора, то есть устанавливают его *точную концентрацию* титрованием с помощью соответствующего стандартного раствора.

### 2.3. Методы титриметрического анализа

Титриметрические методы можно классифицировать по *типу химических реакций*, применяемых для определения веществ, и по *способам (приемам) титрования*.

В зависимости от *типа реакции*, используемой в титриметрическом анализе, различают следующие методы:

1. **Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)**, основанное на реакции нейтрализации:



Этим методом определяют количество кислот, оснований, гидролизующихся солей, их смесей, а также решают ряд других практических задач, связанных с реакцией нейтрализации.

2. **Комплексометрическое титрование (комплексометрия)**, основанное на реакциях образования малодиссоциированных комплексов.

Этим методом количественно определяют различные катионы ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др.) и анионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и др.), способные вступать в реакции комплексообразования.

Особое место в комплексометрическом титровании занимает *комплексометрическое титрование (комплексометрия, или хелатометрия)*, основанное на применении органических реагентов – *комплексонов*. Последние представляют собой аминокислоты и их производные и способны образовывать устойчивые комплексы с определяемыми ионами. Наиболее важным является применение комплексонов для титриметрического определения катионов металлов.

3. **Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)**, основанное на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Данный вид титрования используют для количественного определения различных окислителей ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}_2$  и др.) и восстановителей ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и др.). К числу наиболее применяемых методов окислительно-восстановительного титрования относятся:

а) *перманганатометрическое титрование (перманганометрия)*, использующее в качестве титранта раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ , выполняющего роль окислителя;

б) *иодометрическое титрование (иодометрия)*, основанное на свойствах свободного иода  $\text{I}_2$  как окислителя и иодида-иона  $\text{I}^-$  как восстановителя.

4. **Осадительное титрование**, основанное на реакциях образования малорастворимых соединений (осадков).

Наиболее широко применяют *аргентометрию*, основанную на применении стандартного раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ , образующего малорастворимые соединения с определяемыми ионами. В частности, титрованием раствором  $\text{AgNO}_3$  проводят количественное определение  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  (метод Мора),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  (метод Фольгарда).

Каждый из указанных выше методов титрования имеет свои особенности, связанные с приготовлением и свойствами используемых растворов, погрешностями определения, способами фиксации КТТ и практическим применением, которые рассматриваются в соответствующих разделах.

В зависимости *от способа (приема) титрования* различают:

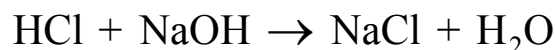
1. **Прямое титрование**, при котором титрованный раствор (титрант) *непосредственно* приливают (по каплям) к раствору определяемого вещества.

Данный способ используют, если между реагентом в тит-

рованном растворе и определяемым веществом непосредственно протекает химическая реакция, отвечающая требованиям к аналитическим реакциям для титриметрии (см. п. 2.1).

**Пример:**

*Определение содержания HCl с помощью реагента NaOH*



**2. Обратное титрование (титрование по остатку)**, заключающееся в титровании не самого определяемого вещества, а *остатка* прореагировавшего с ним реактива.

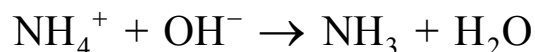
В этом случае используют два титрованных раствора разных реагентов. Сначала к исследуемому раствору добавляют *точно измеренный* объем раствора первого реагента, взятого заведомо в избытке, и реагирующего с определяемым веществом в эквивалентном количестве. Остаток (не вступившую в реакцию часть) первого реагента оттитровывают стандартным раствором второго реагента.

Обратное титрование используют, когда прямое титрование по каким-либо причинам затруднено или невозможно. В частности, если мала скорость реакции определяемого вещества с реагентом, имеются побочные процессы, невозможно подобрать соответствующий индикатор, или титрант непосредственно не взаимодействует с определяемым веществом.

**Пример:**

*Определение содержания катиона аммония в растворе, содержащем хлорид аммония NH<sub>4</sub>Cl.*

К раствору добавляют точно известный объем стандартного раствора щелочи (NaOH), взятого в избытке



Остаток не вступившей в реакцию щелочи оттитровывают стандартным раствором кислоты (HCl)



3. **Заместительное титрование** (титрование заместителя), основанное на образовании *продукта* стехиометрической реакции между определяемым веществом и вспомогательным реагентом.

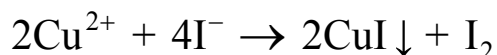
При этом концентрация вспомогательного вещества особого значения не имеет. Получающийся в результате в *эквивалентном* количестве продукт оттитровывают стандартным раствором подходящего реагента.

Титрование заместителя используют, если непосредственная реакция определяемого вещества с титрантом нестехиометрична, протекает медленно, определяемое вещество неустойчиво, трудно установить КТТ и т. д.

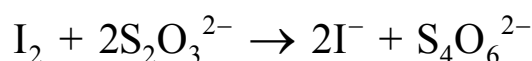
**Пример:**

*Определение содержания меди в растворе с помощью вспомогательного реагента KI.*

К определяемому раствору добавляют иодид калия



Выделившийся в эквивалентном количестве иод  $\text{I}_2$  оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



При выполнении анализов титрование проводят *методом пипетирования* и *методом отдельных навесок*.

В **методе пипетирования** титрованию подвергают определенный объем (*аликвоту*) приготовленного в мерной колбе исследуемого раствора, который помещают в титровальную колбу.

В **методе отдельных навесок** титрованию подвергают раствор, в котором растворена *точная навеска* исследуемого вещества, рассчитанная на *одно* титрование.

По сравнению с методом пипетирования метод отдельных навесок более трудоемкий, так как требует постоянных взвешиваний вещества, но и более точный вследствие отсутствия ошибок, связанных с измерением объема.

## 2.4. Кривые титрования

Важной характеристикой титриметрических методов являются **кривые титрования**, представляющие собой графическую зависимость какого-либо свойства раствора (связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта реакции) и изменяющегося в ходе титрования, от состава раствора. Различают **теоретические** кривые титрования и **экспериментальные**.

**Теоретический** расчет кривых титрования проводят по данным о константах равновесия реакций, протекающих при титровании, и об исходных концентрациях реагирующих веществ. На основании кривой титрования, построенной теоретически, судят о возможности проведения титрования с заданной точностью.

**Экспериментальные кривые** титрования получают, строя график зависимости какого-либо свойства системы ( $pH$ , оптическая плотность, диффузионный ток и т.д.), измеряемого в ходе титрования, от объема добавленного титранта.

По оси ординат обычно откладывают параметр системы, связанный с концентрацией вещества и меняющийся в ходе титрования. По оси абсцисс откладывают объем добавленного титранта или **степень оттитрованности**, то есть отношение количества оттитрованного в данный момент вещества к исходному количеству этого вещества.

Кривые титрования помогают выбрать **индикатор**, наглядно проследить за **ходом титрования**, оценить **погрешность**. Кривые титрования можно строить либо в величинах непосредственно измеряемых физико-химических параметров, либо в их логарифмических зависимостях.

**Кривая титрования является важнейшей количественной характеристикой процесса титрования.**



### 2.5. Условия титрования

Получение надежных результатов титриметрического анализа обеспечивается при строгом соблюдении *определенных условий* титрования:

- Место проведения титрования должно быть тщательно подготовлено и хорошо освещено.
- Используемая химическая посуда должна быть тщательно вымыта, а приборы точно откалиброваны перед началом титрования.
- Применяемые химические реактивы, дистиллированная или деионизированная вода должны удовлетворять предъявляемым к ним требованиям во избежание получения искаженных результатов анализа.
- Процесс титрования должен сопровождаться тщательным и непрерывным перемешиванием титруемого раствора (вручную или с помощью специальных мешалок).
- Титрование должно завершаться быстро (в течение 5–10 минут) и протекать в строго контролируемых условиях (температура,  $pH$  и др.).
- Выбранный способ (индикаторный или инструментальный) должен обеспечивать как можно более четкую и надежную фиксацию КТТ.
- Титры применяемых стандартных растворов должны быть тщательно установлены или проверены перед титрованием.
- При титровании следует применять тот же индикатор, что и при стандартизации рабочего раствора.
- При использовании индикатора следует титровать до появления одного и того же оттенка окраски раствора.
- Все параллельные титрования необходимо заканчивать в течение одного рабочего дня. Переносить параллельные титрования на следующий день возможно только при условии, что титры стандартных растворов не изменятся. В противном случае следует заново проверить титры этих растворов.

### Контрольные вопросы

1. Какой стехиометрический закон лежит в основе титриметрического анализа?
2. Какие типы реакций используют в титриметрическом анализе и каковы требования к ним?
3. Что называют титрованием, титрантом, аликвотой?
4. Что такое точка эквивалентности и конечная точка титрования? Каковы методы определения КТТ?
5. Какие типы растворов используют в титриметрическом анализе? Как их приготавливают?
6. Какой раствор называют титрованным? В чем заключается процедура стандартизации раствора?
7. Какие требования предъявляются к веществам, используемым для приготовления стандартных растворов?
8. Как выражают концентрацию растворов в титриметрическом анализе? Сколько значащих цифр должны содержать численные значения этих концентраций?
9. Что называют эквивалентом, фактором эквивалентности, молярной массой эквивалента? Как определяют эти величины в реакциях кислотно-основного взаимодействия и в реакциях окисления-восстановления?
10. Какую величину называют “титром по определяемому веществу” и для чего ее используют? Как связан титр по определяемому веществу с молярной концентрацией эквивалента (нормальной концентрацией)?
11. Что такое прямое, обратное и заместительное титрование? Что определяет выбор приема (способа) титрования?
12. Что называется кривой титрования? Для какой цели строят кривые титрования?
13. Перечислите основные условия, необходимые для проведения титрования.

# Глава 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

## 3.1. Сущность кислотно-основного титрования

*Кислотно-основное титрование основано на реакции нейтрализации*, сопровождающейся образованием малодиссоциированных молекул воды:



или



В кислотно-основном методе различают *ацидиметрию* и *алкалиметрию*.

*Ацидиметрия* – определение содержания веществ в растворе путем титрования раствором кислоты (титрование от “щелочи к кислоте”).

*Алкалиметрия* – определение содержания веществ в растворе путем титрования раствором щелочи (от “кислоты к щелочи”).

Конечную точку титрования устанавливают либо индикаторными, либо физико-химическими (инструментальными) методами. Инструментальные методы приобретают важное значение при титровании сильноокрашенных или мутных растворов.

## 3.2. Кислотно-основные индикаторы (*pH*-индикаторы)

Для *визуального* определения КТТ используют *кислотно-основные индикаторы* (или *pH-индикаторы*), изменяющие свою окраску в зависимости от *pH* раствора. Известно более 200 кислотно-основных индикаторов. Все они являются органическими соединениями, проявляющими свойства слабых кислот

или слабых оснований. Если индикатор-кислоту обозначить как  $HInd$ , то равновесие между его молекулярной ( $HInd$ ) и ионной ( $Ind^-$ ) формами будет соответствовать следующему уравнению:



Для индикатора-основания  $IndOH$  аналогичное равновесие имеет вид



Ионная и молекулярная формы индикатора имеют различную окраску. Различают **одноцветные** и **двухцветные** кислотно-основные индикаторы. У двухцветных обе формы окрашены, а у одноцветных – только одна. В табл. 3 приведены окраски различных форм некоторых индикаторов.

**Таблица 3.** Окраска некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Молекулярная форма	Анионная форма
метилоранжевый	красная	желтая
метилкрасный	красная	желтая
фенолфталеин	бесцветная	малиново-красная
тимолфталеин	бесцветная	синяя

Изменение окраски индикатора при изменении  $pH$  **ионная теория индикаторов**, предложенная Оствальдом, связывает со сдвигом равновесий диссоциации (3.1) и (3.2), направление которого определяется в соответствии с принципом Ле Шателье. С понижением  $pH$ , то есть с увеличением концентрации ионов  $H^+$ , равновесие (3.1) смещается **влево** и раствор приобретает окраску, свойственную молекулярной форме индикатора  $HInd$ . При повышении  $pH$ , то есть при уменьшении кислотности, воз-

растает концентрация ионной формы индикатора  $Ind^-$  и равновесие (3.1) смещается *вправо*. При этом окраска раствора изменяется.

Например, для индикатора фенолфталеина (см. табл.3) молекулярная форма – бесцветна, а ионная форма – окрашена в малиново-красный цвет. Индикатор меняет свою окраску в определенном интервале значений  $pH$ .

**Область значений  $pH$ , в которой индикатор меняет свою окраску, называют областью (интервалом) перехода окраски индикатора.**

Принято считать, что изменение окраски индикатора становится визуально различимым при *десятикратном превышении концентрации* одной из форм индикатора над другой. В соответствии с этим условием интервал перехода окраски двухцветного индикатора можно оценить по формуле:

$$pH_{пер} = pK_{HInd} \pm 1, \quad (3.3)$$

где  $pK_{HInd} = -\lg K_{HInd}$  – показатель константы диссоциации индикатора ( $K_{HInd}$ ).

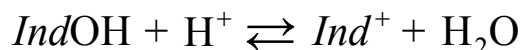
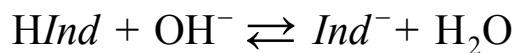
Согласно формуле (3.3), ширина интервала перехода любого индикатора составляет две единицы  $pH$ . В действительности эта величина может отличаться как в большую, так и в меньшую сторону. **Чем уже интервал перехода, тем ценнее индикатор.** В табл. 4 приведены реальные значения области перехода важнейших индикаторов и их окраска в пределах этой области.

Изменение окраски индикаторов связано с изменением их структуры. Согласно *хромофорной теории* окраска индикатора обусловлена наличием в его молекуле *хромофорных групп* ( $-NO_2$ ,  $-N=N-$ ,  $=C=O$  и др.), которая усиливается присутствием *ауксохромных групп* ( $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR$  и др.).

В настоящее время две упомянутые теории индикаторов объединены в общую *ионно-хромофорную теорию*. Согласно этой теории, изменение окраски кислотно-основных индикаторов под влиянием  $pH$  обусловлено не только процессами диссоциации молекул индикаторов, но и внутримолекулярными перегруппировками, что приводит к одновременному равновесно-

му существованию нескольких форм индикатора с различным химическим строением.

В результате смещения кислотно-основных равновесий происходит присоединение к молекуле индикатора ионов водорода при действии кислот и отщепление ионов водорода при действии оснований:



Кислотно-основные свойства индикатора характеризует величина константы диссоциации. Например, для метилового оранжевого константа диссоциации по кислотному типу составляет  $K_a \approx 10^{-4}$ , а для фенолфталеина  $K_a \approx 10^{-9}$ . Следовательно, фенолфталеин является более слабой органической кислотой, чем метиловый оранжевый.

Титрование с индикатором проводят до отчетливого изменения окраски, которому соответствует определенное значение  $pH$ , лежащее внутри области перехода данного индикатора.

**Величину  $pH$ , при которой заканчивают титрование с данным индикатором, называют показателем титрования и обозначают символом  $pT$ .**

**Таблица 4.** Области перехода и показатели титрования некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Область перехода		Показатель титрования, $pT$
	$pH_{пер}$	Окраска	
метиловый оранжевый	3,1–4,4	оранжевый	4,0
метиловый красный	4,4–6,2	оранжевый	5,5
фенолфталеин	8,0–10,0	розовый	9,0
тимолфталеин	9,4–10,6	голубой	10,0

Титрование с метиловым оранжевым и метиловым красным заканчивают в кислой среде, с фенолфталеином и тимолфталеином в щелочной среде (см. табл. 4). Показатель титрования обычно равен показателю константы диссоциации индикатора и соответствует середине интервала перехода индикатора. Поэтому соотношение (3.3) может быть записано иначе

$$pH_{\text{пер}} = pT \pm 1. \quad (3.4)$$

Для целей кислотно-основного титрования обычно применяют сильно разбавленные водные, спиртовые, водно-спиртовые растворы индикаторов с массовой долей последних от 0,01 до 0,1%. Могут быть использованы и другие растворители.

В практике химического анализа используют также **смешанные индикаторы**, представляющие собой смесь двух индикаторов или смесь индикатора и нейтрального красителя. Смешанные индикаторы дают возможность сделать переход окраски более отчетливым в относительно узких пределах  $pH$ , что увеличивает точность результатов титрования.

### 3.3. Кривые титрования и выбор индикатора

Процесс кислотно-основного титрования характеризуют **кривой титрования**, изображающей изменение величины  $pH$  титруемого раствора по мере приливания к нему раствора титранта (кислоты или щелочи).

**Кривые титрования в методе нейтрализации дают возможность проследить изменение  $pH$  раствора в различные моменты титрования, сделать правильный выбор индикатора, установить момент окончания титрования.**

В методах, основанных на реакциях кислотно-основного взаимодействия, кривые титрования обычно строят в координатах  $pH$  – **объем добавленного титранта**. Кривая титрования может быть получена экспериментально, с помощью специального прибора ( $pH$ -метра), или рассчитана теоретически. Для построения теоретической кривой титрования вычисляют величины  $pH$  растворов, соответствующие различным моментам

титрования. При этом используют формулы, выражающие значения концентраций ионов водорода в нейтральной среде, в растворах кислот, оснований, гидролизующихся солей и в буферных смесях.

Пример подобных вычислений приведен в Приложении А, где рис. А.1 показана теоретическая кривая титрования сильной кислоты щелочью<sup>\*)</sup>, построенная по соотношениям (А.1)–(А.4).

Легко заметить, что кривая титрования имеет **три характерных участка**:

1. От момента начала титрования и вплоть до прибавления 99,9% (99,9 мл) щелочи – **пологий участок** постепенного увеличения  $pH$  раствора, примерно от 1 до 4 (то есть всего на 3 единицы).

2. Добавлению щелочи от 99,9% (99,9 мл) до 100,1% (100,1 мл) соответствует **вертикальный участок** резкого изменения  $pH$  от 4 до 10.

3. От момента добавления 100,1% (100,1 мл) щелочи и далее – **второй пологий участок** постепенного замедления роста  $pH$ , где вся кислота уже оттитрована и реакция завершена.

Момент полной нейтрализации кислоты при добавлении 100% (100 мл) щелочи представляет собой ТЭ и соответствует, в данном случае,  $pH = 7$ . Таким образом, особенно резкое изменение  $pH$  (на 6 единиц) наблюдается вблизи ТЭ. Точнее, на втором участке кривой титрования – от момента, когда раствор недотитрован на 0,1% (избыток кислоты составляет 0,1%), до момента, когда он перетитрован на 0,1% (избыток щелочи составляет 0,1%).

**Резкое изменение  $pH$  раствора в области точки эквивалентности называют скачком титрования.**

Величину скачка титрования (скачка  $pH$ ) измеряют высотой вертикального участка кривой титрования. Чем больше величина скачка  $pH$ , тем точнее можно оттитровать определяемое вещество.

---

<sup>\*)</sup> Зеркальное отражение этой кривой относительно линии нейтральности является кривой титрования щелочи сильной кислотой.



На величину скачка титрования влияют:

- **Концентрация** титруемого раствора и титранта.

*Чем выше концентрация этих растворов, тем больше скачок титрования.*

Не следует прибегать к титрованию растворов с концентрацией более 0,1 н., поскольку скачок титрования для них достаточно выражен, а при дальнейшем повышении концентрации увеличивается ошибка титрования. Концентрации растворов титранта и определяемого вещества должны быть близки друг к другу. Практически невозможно оттитровать сильные электролиты, молярная концентрация эквивалента которых менее  $10^{-3}$  моль/л, а слабые – если  $c_{\text{н}} < 10^{-2}$  моль/л.

- **Константа равновесия** аналитической реакции.

*Чем больше константа равновесия, тем больше величина скачка титрования.*

Чем больше константа диссоциации слабой кислоты или слабого основания, тем больше скачок титрования. Слабые кислоты и слабые основания с константами диссоциации менее  $10^{-6} \dots 10^{-7}$  титровать нецелесообразно.

- **Температура**, поскольку последняя оказывает влияние на величину ионного произведения воды.

*При повышении температуры увеличивается ионное произведение воды, в результате чего уменьшается скачок титрования.*

Таким образом, до точки эквивалентности  $pH$  раствора определяется концентрацией неоттитрованной кислоты, а после точки эквивалентности – концентрацией добавленной щелочи.

Наиболее важным участком кривой титрования является скачок титрования, так как по нему проводится *выбор индикатора*.

Для данного титрования пригодны только те индикаторы, показатели титрования которых входят в область скачка титрования.

Например, для титрования сильной кислоты сильным основанием (и наоборот) пригодны метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин, так как величины  $pT$  этих индикаторов (см. табл. 4) входят в область скачка титрования (Приложение Г, рис. Г.1 и Г.2)

На графике кривой титрования также выделяют:

- **линию нейтральности** – прямую, параллельную оси абсцисс и пересекающую ось ординат при  $pH = 7$ ;
- **линию эквивалентности** – прямую, параллельную оси ординат и пересекающую ось абсцисс при значении объема титранта, соответствующем полной нейтрализации титруемого вещества.

**Точкой эквивалентности** является точка пересечения кривой титрования с линией эквивалентности.

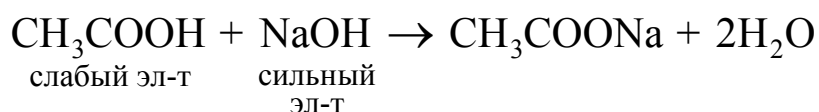
Точку пересечения кривой титрования с линией нейтральности называют **точкой нейтральности** (ТН).

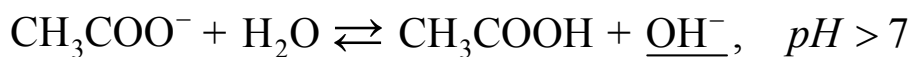
При титровании сильной кислоты сильным основанием ТЭ и ТН совпадают.

**Вид кривой титрования** в кислотно-основном методе определяется силой титруемых электролитов, так как в качестве титранта всегда используется сильный электролит.

При титровании **слабых кислот сильными основаниями** происходит смещение скачка титрования и ТЭ в **щелочную** область ( $pH > 7$ ) (см. Приложение Г, рис. Г.3). Причиной является **гидролиз** соли, образующейся в результате титрования, который приводит к возникновению в растворе щелочной среды.

**Пример:**

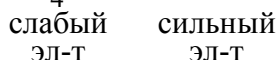
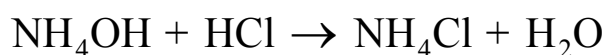




Для подобных титрований пригодны индикаторы, у которых величины  $pT$  находятся в щелочной области в пределах скачка титрования. В частности, фенолфталеин и тимолфталеин (см. табл. 4).

При титровании *слабого основания сильной кислотой* скачок титрования, как и ТЭ, смещаются в *кислую* область ( $pH < 7$ ) (см. Приложение Г, рис. Г.4), что обусловлено гидролизом соли, образующейся при взаимодействии электролитов данных типов.

**Пример:**



В таких случаях для титрования пригодны те индикаторы, у которых значения  $pT$  находятся в *кислой* области внутри интервала скачка титрования.

Титрование *слабой кислоты слабым основанием* не представляется практического интереса, так как кривая титрования не имеет выраженного скачка титрования.

Титрование *многоосновных кислот*, как и *многокислотных оснований* характеризуется кривыми титрования, имеющими **несколько скачков титрования** (в соответствии со ступенями диссоциации электролитов такого типа).

Разделение и выраженность этих скачков титрования на кривых титрования зависят от величин констант последовательной диссоциации титруемых электролитов и их концентраций в растворе. Если константы последовательной ступенчатой диссоциации различаются не менее чем в  $10^4$  раз, а  $pK$ , соответственно, различаются не менее, чем на 4 единицы, то скачки тит-

рования на кривой титрования будут разделяться. В противном случае эти скачки титрования могут слиться в один даже при относительно высоких концентрациях титруемого раствора и титранта. Чаще всего скачки титрования многоосновных кислот и многокислотных оснований недостаточно четки, особенно, в области второй и третьей ТЭ. Поэтому полностью оттитровать такие электролиты не представляется возможным без принятия определенных мер.

Например, для трехосновной ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  константы диссоциации равны:

$$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-2} \quad (pK_1 = 2,15),$$

$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} \quad (pK_2 = 7,21),$$

$$K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13} \quad (pK_3 = 12,3).$$

Различия в константах ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты достаточны, чтобы скачки титрования разделились. Однако из-за малых величин  $K_2$  и  $K_3$  второй скачок титрования проявляется менее отчетливо, чем первый, а третий скачок титрования практически отсутствует. Таким образом, ортофосфорная кислота при титровании ведет себя как двухосновная, при этом первая точка эквивалентности соответствует  $pH = 4,5$ , а вторая  $pH = 9,7$ . Следовательно,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  может быть оттитрована с метиловым оранжевым ( $pT = 4,4$ ) как одноосновная кислота, а с фенолфталеином ( $pT = 9,0$ ) – как двухосновная. Кривая титрования ортофосфорной кислоты раствором щелочи приведена на рис. Г.5 (см. Приложение Г).

Для кривых титрования *солей слабых многоосновных кислот* также характерно наличие несколько скачков. В частности, при титровании карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  хлороводородной (соляной) кислотой  $\text{HCl}$  наблюдаются два скачка титрования (см. Приложение Г, рис. Г.6):

- **1-й скачок** титрования – при добавлении *половины* объема раствора соляной кислоты, необходимого для полной нейтрализации всего количества карбоната натрия (1 моль

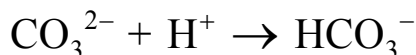
## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

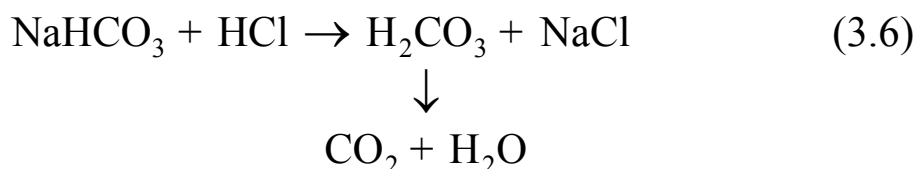
HCl на 1 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); при этом образуется кислая соль – гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$



или в ионной форме



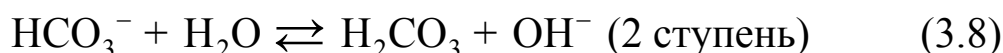
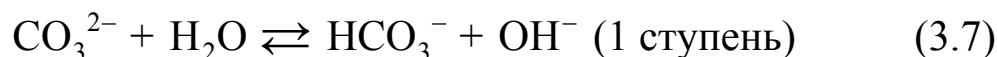
- **2-ой скачок** титрования при добавлении *всего* объема раствора соляной кислоты, необходимого для полной нейтрализации карбоната натрия (то есть 2 моль HCl на 1 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); при этом получается угольная кислота, разлагающаяся на оксид углерода (VI) (углекислый газ) и воду



или в ионной форме



Карбонат натрия, являясь солью слабой кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и сильного основания ( $\text{NaOH}$ ), гидролизуеться согласно уравнениям:



Накопление  $\text{OH}^-$ -ионов в результате гидролиза соли указывает на щелочную среду ( $pH > 7$ ) ее раствора. Угольная кислота диссоциирует по двум ступеням:



Константы диссоциации угольной кислоты по обеим ступеням равны:

$$K_1 = K(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,13 \cdot 10^{-7}, \quad (3.9)$$

$$K_2 = K(\text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,61 \cdot 10^{-11}. \quad (3.10)$$

Из сравнения величин  $K_1$  (3.9) и  $K_2$  (3.10) и их сопоставления с уравнениями гидролиза (3.7) и (3.8) следует, что первая ступень гидролиза сопровождается образованием очень слабой кислоты  $\text{HCO}_3^-$ , а вторая – менее слабой  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Соответственно, гидролиз с образованием гидрокарбонат-иона протекает в большей степени. Таким образом, щелочная реакция среды раствора карбоната натрия обусловлена преимущественно *первой ступенью гидролиза*, которой соответствует *последняя ступень диссоциации* угольной кислоты, с константой  $K_2$  (3.10). Поэтому при расчете  $pH$  водного раствора карбоната натрия второй ступенью гидролиза можно пренебречь.

**При вычислении  $pH$  водных растворов средних солей слабых многоосновных кислот достаточно принимать в расчет только константу диссоциации данной кислоты по последней ступени.**

Расчеты показывают, что для 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 1-ой точке эквивалентности  $pH$  составляет 8,35, а во 2-ой – 3,85. Другими словами, когда в процессе титрования карбонат натрия превратится в гидрокарбонат, раствор станет слабощелочным. Этот момент титрования может быть зафиксирован с помощью фенолфталеина, переход окраски которого лежит в интервале  $pH = 8,0 - 10,0$  (см. табл. 4).

После достижения 2-ой точки эквивалентности раствор станет слабокислым. Этот момент титрования можно установить с помощью метилового оранжевого, переход окраски которого лежит в диапазоне  $pH = 3,1 - 4,4$  (см. табл. 4).

### 3.4. Погрешности кислотно-основного титрования

Результаты кислотно-основного титрования вследствие неизбежных ошибок всегда несколько отличаются от истинного содержания определяемого компонента в пробе.

Основными причинами этих ошибок являются:

#### 1. Неточность измерения объема растворов.

Максимальная случайная относительная погрешность измерения объема титранта равна

$$\delta_{i,1} = \pm \frac{\Delta V_6}{V_{\text{т-та}}} \cdot 100\%, \quad (3.11)$$

где  $\Delta V_6$  – абсолютная погрешность измерения объема раствора с помощью бюретки (для бюреток вместимостью 25 мл 1-го класса точности составляет 0,03–0,05 мл),  $V_{\text{т-та}}$  – объем титранта в конечной точке титрования, измеренный с помощью бюретки.

Согласно формуле (3.11), при уменьшении объема титранта величина погрешности  $\delta_{i,1}$  возрастает. Поэтому при проведении титрования рекомендуется брать такие аликвоты определяемого раствора, чтобы объем титранта в КТТ приближался к вместимости бюретки.

При титровании раствор обычно слегка перетитровывают, то есть прибавляют одну избыточную каплю титранта. Относительная погрешность, связанная с таким перетитровыванием, равна

$$\delta_{i,2} = \pm \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{т-та}}} \cdot 100\%, \quad (3.13)$$

где  $V_{\text{к}}$  – объем одной капли раствора, прибавленного из бюретки. Объем одной капли раствора, прибавленного из бюретки, составляет в среднем 0,05 мл<sup>\*)</sup>.

---

<sup>\*)</sup> При необходимости данную величину нетрудно уточнить – отсчитать определенное число капель из бюретки и разделить на это число соответствующий измеренный объем вылитого титранта.

Суммарная максимальная относительная погрешность измерения объема титранта составляет

$$\delta_i = \delta_{i,1} + \delta_{i,2}. \quad (3.14)$$

Погрешности, обусловленные неточностью измерения объема растворов, присущи всем методам титриметрического анализа.

## 2. Индикаторные ошибки.

Относятся к систематическим погрешностям и обусловлены несовпадением значений  $pH$  титруемого раствора в точке эквивалентности и  $pT$  индикатора, используемого для титрования. Чем меньше различие между этими величинами, тем меньше величина индикаторной ошибки.

Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования подразделяют на:

а) **водородную ошибку**  $X_{H^+}$ , вызванную присутствием избытка ионов водорода  $H^+$  в КТТ вследствие **недотитрования** раствора сильной кислоты (отрицательная ошибка) или **перетитрования** раствора основания раствором сильной кислоты (положительная ошибка):

$$X_{H^+} = \pm \frac{v_3(H^+)}{v_3(\text{к-ты})} \cdot 100\%, \quad (3.15)$$

где  $v_3(H^+)$  и  $v_3(\text{к-ты})$  – соответственно количество эквивалентов избыточных ионов водорода в КТТ и общее количество эквивалентов сильной кислоты, введенной в раствор.

б) **гидроксидную ошибку**  $X_{OH^-}$ , вызванную наличием избытка гидроксид-ионов  $OH^-$  в КТТ вследствие **недотитрования** раствора сильного основания кислотой (отрицательная ошибка) или **перетитрования** раствора кислоты раствором сильного основания (положительная ошибка):

$$X_{OH^-} = \pm \frac{v_3(OH^-)}{v_3(\text{осн.})} \cdot 100\%, \quad (3.16)$$



## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

где  $v_3(\text{OH}^-)$  и  $v_3(\text{осн.})$  – соответственно количество эквивалентов избыточных гидроксид-ионов в КТТ и общее количество эквивалентов сильного основания, введенного в раствор.

в) **кислотную ошибку**  $X_a$ , вызванную присутствием некоторого количества недотитрованной слабой кислоты в КТТ:

$$X_a = \frac{v'_3(\text{к-ты})}{v_3(\text{к-ты})} \cdot 100\%, \quad (3.17)$$

где  $v'_3(\text{к-ты})$  и  $v_3(\text{к-ты})$  – соответственно количество эквивалентов недотитрованной слабой кислоты и общее количество ее эквивалентов в определяемом растворе.

г) **основную ошибку**  $X_b$ , вызванную присутствием некоторого количества недотитрованного слабого основания в КТТ:

$$X_b = \frac{v'_3(\text{осн.})}{v_3(\text{осн.})} \cdot 100\%, \quad (3.18)$$

где  $v'_3(\text{к-ты})$  и  $v_3(\text{к-ты})$  – соответственно количество эквивалентов недотитрованного слабого основания и общее количество его эквивалентов в определяемом растворе.

К другим источникам ошибок кислотно-основного титрования относят **концентрационную индикаторную ошибку**, обусловленную количеством индикатора в титруемом растворе. Поскольку индикатор обладает кислотно-основными свойствами и взаимодействует с титрантом, следует прибавлять минимальное количество индикатора, которое обеспечивает надежную фиксацию КТТ.

### 3.5. Порядок титрования

**Главной целью титрования является как можно более точное определение конечной точки титрования.**

При визуальной фиксации КТТ точность результата зависит как от выбора **индикатора**, так и от **порядка титрования**, то есть порядка сливания растворов.

Так, в методе кислотно-основного титрования порядок сливания растворов обуславливает выбор подходящего индикатора – такого, переход окраски которого от последней капли титранта будет улавливаться глазом как можно точнее.

В связи с этим в методе *ацидиметрии* лучше выбрать индикатор метиловый оранжевый, так как от избыточной капли кислоты окраска индикатора изменяется *из желтой в оранжевую*, и этот переход воспринимается более отчетливо, чем обесцвечивание малинового раствора при титровании с фенолфталеином. Напротив, в методе *алкалиметрии* следует титровать с фенолфталеином, так как при этом *бесцветный раствор* в конце титрования приобретет *бледно-розовый* цвет, и такое изменение окраски визуально определяется точнее, чем от красной к оранжевой при использовании метилового оранжевого.

Правильное определение КТТ зависит от количества добавленного индикатора. Опытным путем найдено, что на *аликвоту* анализируемого раствора объемом **10-15** мл следует брать *одну каплю* индикатора, а на **20-25** мл – *две капли*.

### 3.6. Лабораторные работы

#### *Работа 1*

#### Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

##### Реактивы:

- Щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

##### Посуда:

- Часовое стекло.
- Мерная колба (250 мл).
- Воронка.
- Промывалка.

##### *Выполнение работы.*

##### 1. Расчет навески.

Массу щавелевой кислоты, необходимой для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора, рассчитывают, исходя из формулы

$$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{р-ра})}, \text{ моль/л,}$$

где  $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  – масса щавелевой кислоты, г;

$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  – молярная масса эквивалента щавелевой кислоты, г/моль;

$V(\text{р-ра})$  – объем раствора, л.

Молярная масса эквивалента щавелевой кислоты равна

$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}), \text{ г/моль,}$$

где  $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  – молярная масса щавелевой кислоты, г/моль.

Таким образом, конечное выражение для массы навески щавелевой кислоты

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} c_{\text{H}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{p-ра}), \text{ г.}$$

## 2. Взвешивание навески.

Щавелевую кислоту взвешивают на часовом стекле, применяя для приблизительного измерения массы *технические*, а для точного – *аналитические* весы. Итоговая масса навески может отличаться от рассчитанной в п.1, но не более, чем на 0,05 г.

*Порядок взвешивания с использованием теххимических (рис. 21, а) и аналитических типа АДВ-200 (рис. 21, б) весов:*

- а) масса часового стекла  
на технических весах.....Г
- б) масса часового стекла  
на аналитических весах ( $m_1$ ) .....Г
- в) масса часового стекла с навеской щавелевой кислоты  
на технических весах.....Г
- г) масса часового стекла с навеской щавелевой кислоты  
на аналитических весах ( $m_2$ ) .....Г
- д) масса навески щавелевой кислоты,  
 $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = m_2 - m_1$  .....Г

**Измерение массы на *технических* весах проводят с точностью до 0,01 г, а на *аналитических* весах до 0,0001 г.**

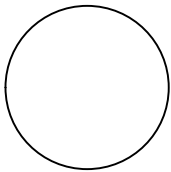
*Порядок взвешивания с использованием электронных технических весов типа JW-1 (рис. 23) и аналитических типа НТ, НТР (рис. 25):*

- а) масса часового стекла  
на технических весах.....Г
- б) масса часового стекла  
на аналитических весах.....Г
- в) масса навески щавелевой кислоты  
на технических весах.....Г
- г) масса навески щавелевой кислоты  $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$   
на аналитических весах.....Г

### 3. Приготовление раствора.

Перед приготовлением раствора вся используемая посуда должна быть тщательно вымыта (см. п. 1.4.1)

- В мерную колбу вставить воронку. Диаметр воронки должен быть *больше* диаметра часового стекла.
- Осторожно ссыпать навеску с часового стекла через воронку в мерную колбу (можно слегка постукивать стеклом о внутреннюю поверхность воронки). С помощью промывалки тщательно обмыть часовое стекло над воронкой дистиллированной водой из промывалки, а затем поверхность воронки, начиная с ее краев.
- Долить в мерную колбу дистиллированной воды приблизительно до половины ее объема.
- Содержимое мерной колбы осторожно перемешать круговыми движениями до полного растворения щавелевой кислоты.
- Добавить в мерную колбу дистиллированной воды до кольцевой метки. Последние порции воды прибавлять капельной пипеткой до тех пор, пока *нижняя* поверхность вогнутого мениска не сольется с линией кольцевой метки, нанесенной на мерную колбу. При этом мерную колбу следует держать за верхнюю часть горла (*выше кольцевой метки*) так, чтобы метка находилась на уровне глаз (рис. 3). Если воды будет прилито больше, чем следует, то нужно вновь повторить весь процесс приготовления раствора.
- Отверстие мерной колбы закрыть чистой пробкой и тщательно перемешать приготовленный раствор, переворачивая колбу *вверх-вниз* (не менее 10 раз).
- Слянку для хранения раствора *дважды* ополоснуть небольшим количеством приготовленного раствора щавелевой кислоты, перелить его в склянку (*без использования воронки!*), закрыть пробкой и надеть на горлышко склянки этикетку:



*линия сгиба*

---

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1н.

Фамилия И.О.

Факультет, курс,  
подгруппа

Дата

#### 4. Вычисления.

По результатам взвешивания проводят расчет титра и молярной концентрации эквивалента стандартного раствора щавелевой кислоты:

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V(\text{p-ра})}, \text{ г/мл};$$

$$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль/л.}$$

Значения титра и молярной концентрации эквивалента (нормальной концентрации) должны быть вычислены с точностью до **четырёх значащих цифр**.

## *Работа 2*

### **Приготовление раствора гидроксида натрия NaOH с концентрацией приблизительно 0,1 н.**

#### **Реактивы:**

- Раствор гидроксида натрия (исходный).

#### **Приборы:**

- Ареометр.

#### **Посуда:**

- Мерные цилиндры (25 мл, 250 мл).

#### *Выполнение работы.*

##### **1. Расчет объема исходного раствора.**

- Расчет массы гидроксида натрия, необходимого для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора (**р-р 2**), проводят аналогично расчету в п. 1 работы 1:

$$m(\text{NaOH}) = c_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{р-ра 2}), \text{ г},$$

где  $m(\text{NaOH})$  – масса гидроксида натрия, г;

$M_{\text{э}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})$  – молярная масса эквивалента гидроксида натрия, г/моль;

$V(\text{р-ра 2})$  – расчетный объем приготовленного раствора, л.

- Для дальнейших вычислений нужно определить плотность *исходного раствора (р-р 1)* гидроксида натрия с помощью ареометра. Для этого в мерный цилиндр объемом 250 мл наливают исходный раствор гидроксида натрия и опускают в него ареометр. Записывают измеренную величину плотности исходного раствора. Затем по таблице плотностей (Приложение Б, табл. Б.1) находят массовую долю гидроксида натрия в исходном растворе.

- Вычисляют массу исходного раствора гидроксида натрия, который содержит расчетную массу гидроксида натрия

$$m(\text{р-ра } 1) = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100\%}{\omega(\text{NaOH})}, \text{ г,}$$

где  $m(\text{р-ра } 1)$  – масса исходного раствора гидроксида натрия;

$\omega(\text{NaOH})$  – массовая доля гидроксида натрия в исходном растворе, %.

- Пересчитывают массу исходного раствора на его объем

$$V(\text{р-ра } 1) = \frac{m(\text{р-ра } 1)}{d(\text{р-ра } 1)}, \text{ мл,}$$

где  $V(\text{р-ра } 1)$  – объем исходного раствора гидроксида натрия;

$d(\text{р-ра } 1)$  – плотность исходного раствора гидроксида натрия, г/см<sup>3</sup>.

## 2. Приготовление раствора NaOH.

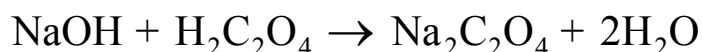
С помощью мерного цилиндра объемом 25 мл отмерить рассчитанный объем исходного раствора  $V(\text{р-ра } 1)$  и перенести его в мерный цилиндр объемом 250 мл. Долить в этот цилиндр дистиллированную воду до метки и перелить приготовленный раствор в склянку для хранения, прикрепив на нее соответствующую этикетку. Этикетка должна быть надписана аналогично этикетке для щавелевой кислоты (см. п. 3 работы 1).



### *Работа 3*

#### **Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте**

Стандартизация раствора гидроксида натрия основана на титровании точного объема (аликвоты) стандартного раствора щавелевой кислоты раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина в соответствии с уравнением реакции



#### **Реактивы:**

- Стандартный раствор  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
- *Стандартизуемый* раствор NaOH.
- Фенолфталеин, 0,1%-й спиртовой раствор.

#### **Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (10 мл).
- Колба коническая (100 мл).

#### ***Выполнение работы.***

##### **1. Титрование.**

- Заполнить бюретку раствором щелочи. Установить “нулевую” точку.
- Отобрать *пипеткой* аликвоту стандартного раствора щавелевой кислоты и перенести ее в коническую колбу для титрования. Добавить в колбу 1–2 капли фенолфталеина.
- Провести титрование. По мере приближения к КТТ замедлять титрование и закончить его при появлении *бледно-розовой окраски* раствора, не исчезающей в течение 15–20 секунд (при постоянном перемешивании). Отсчет объема титранта производить с точностью до **0,01** мл. Титрование повторять *до получения не менее трех сходящихся результатов* измерения объема титранта (**разница между наибольшим и наименьшим значениями не должна превышать 0,1 мл**).

- Все результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , мл	Объем титранта $V(\text{NaOH})$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема титранта как среднее арифметическое из **сходящихся** результатов титрования

$$V_{\text{cp}}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}, \text{ мл},$$

где  $V_{\text{cp}}(\text{NaOH})$  – средний объем титранта;

$V_1, V_2, \dots, V_n$  – сходящиеся результаты измерения объема титранта;

$n$  – общее число сходящихся результатов.

- Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (нормальную концентрацию) раствора гидроксида натрия

$$c_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{cp}}(\text{NaOH})}, \text{ моль/л},$$

где  $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  – объем аликвоты раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  – нормальная концентрация р-ра  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , рассчитанная в работе 1.

- Рассчитать титр раствора гидроксида натрия

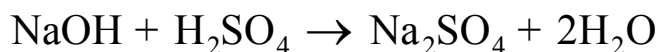
$$T(\text{NaOH}) = \frac{M_{\text{э}}(\text{NaOH}) \cdot c_{\text{н}}(\text{NaOH})}{1000}, \text{ г/мл},$$

где  $M_{\text{э}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})$  – молярная масса эквивалента гидроксида натрия, г/моль.

## Работа 4

### Определение серной кислоты в растворе (контрольная задача)

Определение серной кислоты производят с помощью титрования стандартизированным (в работе 3) раствором гидроксида натрия



**Цель работы** – определение *массы* серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исследуемом растворе.

#### Реактивы:

- Гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , стандартизированный раствор.
- Фенолфталеин, 0,1%-й спиртовой раствор.

#### Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Колба коническая (100 мл).

#### Выполнение работы.

##### 1. Титрование.

- Заполнить бюретку раствором гидроксида натрия.
- Получить у преподавателя аликвоту раствора серной кислоты, к которой добавить 1–2 капли фенолфталеина.
- Провести титрование раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 20–30 секунд. Титрование повторить до получения *трех сходящихся* величин объема титранта.
- **Все** результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта $V(\text{NaOH})$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема титранта из сходящихся результатов титрования

$$V_{\text{cp}}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}, \text{ мл.}$$

- Расчет массы серной кислоты проводят, рассчитав предварительно молярную массу эквивалента серной кислоты  $M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$  для данной реакции. Массу серной кислоты в аликвоте исследуемого раствора вычисляют по формуле

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{V_{\text{cp}}(\text{NaOH}) \cdot T(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{Э}}(\text{NaOH})}, \text{ г,}$$

где  $T(\text{NaOH})$  – титр раствора NaOH (г/мл), определенный в работе 3.

## 3. Расчет относительной погрешности.

Относительную погрешность определения массы серной кислоты в растворе вычисляют по формуле

$$\delta_{\%} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) - \mu}{\mu} \cdot 100\%,$$

где  $\mu$  – истинное значение массы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в полученной аликвоте (указывается преподавателем).

### Работа 5

#### Приготовление раствора хлороводородной (соляной) кислоты HCl с концентрацией приблизительно 0,1 н.

##### Реактивы:

- Раствор хлороводородной (соляной) кислоты (исходный).

##### Приборы:

- Ареометр.

##### Посуда:

- Мерные цилиндры (25 мл, 250 мл).

##### Выполнение работы.

##### 1. Расчет объема исходного раствора.

- Расчет массы хлороводорода, необходимого для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора (**р-р 2**), провести аналогично расчету в п. 1 работы 2:

$$m(\text{HCl}) = c_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{р-ра 2}), \text{ г},$$

где  $m(\text{HCl})$  – масса хлороводорода, г;

$M_{\text{э}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl})$  – молярная масса эквивалента соляной кислоты, г/моль;

$V(\text{р-ра 2})$  – расчетный объем приготовленного раствора, л.

- Определить плотность *исходного раствора (р-р 1)* соляной кислоты с помощью ареометра. Для этого в мерный цилиндр объемом 250 мл налить исходный раствор и опустить в него ареометр. Записать измеренную величину плотности. По таблице плотностей (см. Приложение Б, табл. Б.1) найти массовую долю хлороводорода в исходном растворе.
- Вычислить массу исходного раствора соляной кислоты, который содержит расчетную массу хлороводорода

$$m(\text{р-ра } 1) = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 100\%}{\omega(\text{HCl})}, \text{ г,}$$

где  $m(\text{р-ра } 1)$  – масса исходного раствора HCl;  
 $\omega(\text{HCl})$  – массовая доля HCl в исходном растворе, %.

- Пересчитать массу исходного раствора на его объем

$$V(\text{р-ра } 1) = \frac{m(\text{р-ра } 1)}{d(\text{р-ра } 1)}, \text{ мл,}$$

где  $V(\text{р-ра } 1)$  – объем исходного раствора HCl;  
 $d(\text{р-ра } 1)$  – плотность исходного раствора HCl, г/см<sup>3</sup>.

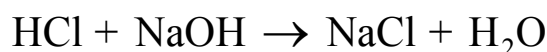
## 2. Приготовление раствора.

С помощью мерного цилиндра объемом 25 мл отмерить рассчитанный объем исходного раствора  $V(\text{р-ра } 1)$  и перенести его в мерный цилиндр объемом 250 мл. Долить в этот цилиндр дистиллированную воду до метки и перелить приготовленный раствор в склянку для хранения, прикрепив на нее соответствующую этикетку (см. п. 3 работы 1).

### *Работа 6*

#### **Стандартизация раствора хлороводородной кислоты**

Стандартизация раствора соляной кислоты производится титрованием аликвоты стандартного раствора гидроксида натрия раствором HCl в присутствии метилового оранжевого (метилоранжа) в соответствии с уравнением реакции



#### **Реактивы:**

- Стандартный (стандартизированный) раствор NaOH.
- *Стандартизируемый* раствор HCl.
- Метилоранжевый, 0,1%-й водный раствор.

#### **Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (10 мл).
- Колба коническая (100 мл).

#### ***Выполнение работы.***

##### **1. Титрование.**

- Бюретку заполнить раствором хлороводородной кислоты. Установить “нулевую” точку.
- Отобрать пипеткой аликвоту стандартного раствора гидроксида натрия и перенести ее в коническую колбу для титрования объемом 100 мл. Добавить 1 каплю раствора индикатора – метилового оранжевого.
- Титрование проводить до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Для повышения точности можно применять титрование со “свидетелем”. Титрование повторить до получения трех сходящихся результатов.
- Все результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{NaOH})$ , мл	Объем титранта $V(\text{HCl})$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема титранта из сходящихся результатов титрования

$$V_{\text{cp}}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{n}, \text{ мл.}$$

- Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора соляной кислоты

$$c_{\text{н}}(\text{HCl}) = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot c_{\text{н}}(\text{NaOH})}{V_{\text{cp}}(\text{HCl})}, \text{ моль/л,}$$

где  $V(\text{NaOH})$  – объем аликвоты раствора NaOH;  
 $c_{\text{н}}(\text{NaOH})$  – нормальная концентрация стандартного раствора NaOH.

- Вычислить титр раствора соляной кислоты

$$T(\text{HCl}) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{HCl}) \cdot c_{\text{н}}(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл,}$$

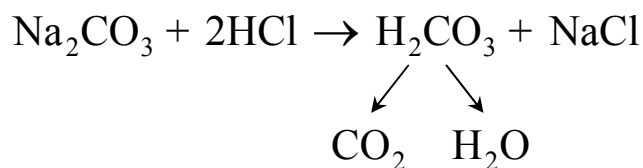
где  $M_{\text{Э}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl})$  – молярная масса эквивалента соляной кислоты, г/моль.



## *Работа 7*

### **Определение карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в растворе (контрольная задача)**

Определение карбоната натрия производят путем титрования стандартизированным (в работе 6) раствором соляной кислоты



**Цель работы** – определение *массы* карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исследуемом растворе.

#### **Реактивы:**

- Хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , стандартизированный раствор.
- Метилоранжевый, 0,1%-й водный раствор.

#### **Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (10 мл).
- Колба коническая (100 мл).

#### ***Выполнение работы.***

##### **1. Титрование.**

- Заполнить бюретку стандартизированным раствором соляной кислоты.
- Получить у преподавателя аликвоту раствора карбоната натрия и добавить к ней 1 каплю индикатора – метилового оранжевого.
- Титрование проводить до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Титрование повторить до получения трех сходящихся результатов.

- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта $V(\text{HCl})$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема титранта из сходящихся результатов титрования.
- Рассчитать молярную массу эквивалента  $M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  для данной реакции. Массу карбоната натрия в аликвоте исследуемого раствора вычислить по формуле

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{V_{\text{ср}}(\text{HCl}) \cdot T(\text{HCl}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M_{\text{э}}(\text{HCl})}, \text{ г,}$$

где  $T(\text{HCl})$  – титр раствора соляной кислоты, определенный в работе 6.

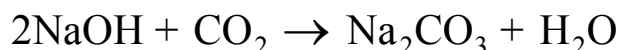
## 3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы карбоната натрия в полученной аликвоте проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

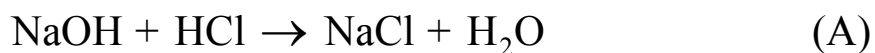
*Работа 8*

**Определение гидроксида натрия и карбоната натрия при совместном присутствии в растворе (контрольная задача)**

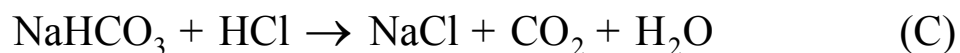
Гидроксид натрия, как и все щелочи, поглощает из воздуха оксид углерода (IV) и частично превращается в карбонат натрия



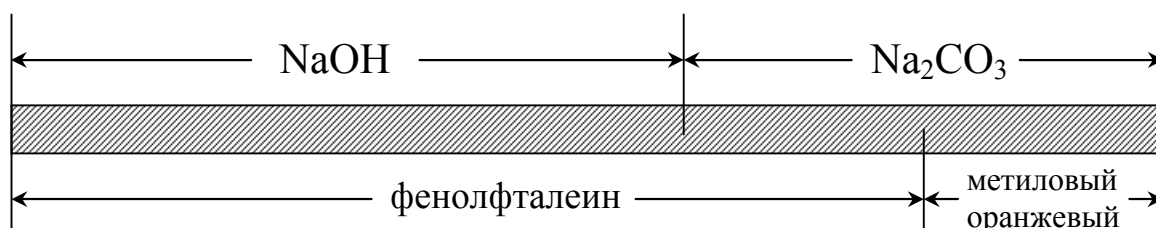
Поэтому нередко требуется определить содержание NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при совместном присутствии их в растворе. Титрование соляной кислотой раствора, содержащего эти вещества, происходит в две стадии. На первой стадии параллельно протекают реакции:



На второй стадии происходит нейтрализации кислой соли



Первая стадия завершается при  $pH = 8,31$ , а вторая – при  $pH = 3,84$ . Поэтому целесообразно использование двух индикаторов – фенолфталеина с  $pT = 9,0$  (для титрования по первой ступени) и метилового оранжевого с  $pT = 4,1$  (для титрования по второй ступени). Обесцвечивание фенолфталеина указывает на то, что реакции (A) и (B) завершились полностью. Изменение окраски метилоранжа из желтой в оранжевую указывает на полное завершение реакции (C). Следовательно, с фенолфталеином оттитровывается весь гидроксид натрия NaOH и половина карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Вторую половину карбоната натрия дотитровывают с метиловым оранжевым:



Данное определение, основанное на установлении двух КТТ, имеет точность около 1%. Снижение точности обусловлено частичным поглощением  $\text{CO}_2$  из воздуха гидроксидом натрия, находящимся в растворе, а также сравнительно большим количеством фенолфталеина, берущегося для титрования, так как малые количества индикатора могут обесцвечиваться под действием углекислого газа воздуха еще до достижения КТТ.

При титровании с фенолфталеином кислоту в конце титрования прибавляют *медленно* во избежание образования угольной кислоты вместо гидрокарбоната натрия, а также избегают сильного перемешивания раствора, способствующего поглощению  $\text{CO}_2$  из воздуха.

**Цель работы** – определение массы гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  и массы карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при совместном присутствии в исследуемом растворе.

**Реактивы:**

- Хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , стандартизированный раствор.
- Фенолфталеин, 0,1%-й спиртовой раствор.
- Метилловый оранжевый, 0,1%-й водный раствор.

**Посуда:**

- Бюретка (25 мл)
- Колба коническая (100 мл)

**Выполнение работы.**

**1. Титрование.**

- Заполнить бюретку стандартизированным раствором соляной кислоты.
- Получить у преподавателя исследуемый раствор (1-я порция), прибавить 3–4 капли фенолфталеина и быстро титровать раствором соляной кислоты. В конце титрования добавлять титрант по каплям до обесцвечивания раствора. Объем израсходованной на титрование кислоты ( $V_1$ ) записать в таблицу.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

- Получить у преподавателя исследуемый раствор (2-я порция), добавить 1–2 капли метилового оранжевого и титровать до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую. Произвести второй отсчет объема раствора титранта ( $V_2$ ) по бюретке и записать в таблицу.
- Титрование каждой порции повторить до получения трех сходящихся результатов.

№ опыта	Объем титранта $V_1(\text{HCl})$ , мл	Объем титранта $V_2(\text{HCl})$ , мл

### 2. Вычисления.

- Рассчитать величины средних объемов раствора титранта, израсходованного на титрование 1-ой порции  $V_{1, \text{cp}}(\text{HCl})$  и 2-ой порции  $V_{2, \text{cp}}(\text{HCl})$  исследуемого раствора.
- Расчет масс гидроксида натрия и карбоната натрия проводят в следующей последовательности:

- а) находят объем титранта  $V_3(\text{HCl})$ , затраченного на титрование половины  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$V_3(\text{HCl}) = V_{2, \text{cp}}(\text{HCl}) - V_{1, \text{cp}}(\text{HCl});$$

- б) находят объем раствора кислоты  $V_4(\text{HCl})$ , затраченной на титрование всего карбоната натрия

$$V_4(\text{HCl}) = 2 \cdot V_3(\text{HCl});$$

- в) находят объем раствора кислоты  $V_5(\text{HCl})$ , затраченной на титрование гидроксида натрия

$$V_5(\text{HCl}) = V_{2, \text{cp}}(\text{HCl}) - V_4(\text{HCl});$$

- г) вычисляют титр  $\text{HCl}$  по  $\text{NaOH}$

$$T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = \frac{c_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{NaOH})}{1000}, \text{ г/мл,}$$

где  $c_{\text{H}}(\text{HCl})$  – молярная концентрация эквивалента раствора HCl, определенная в работе 6

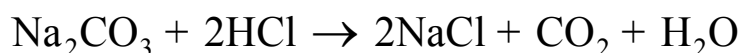
д) рассчитывают массу NaOH в исследуемом растворе

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{HCl}/\text{NaOH}) \cdot V_4(\text{HCl}), \text{ г};$$

е) находят титр HCl по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000}, \text{ г/мл},$$

где  $M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  – молярная масса эквивалента карбоната натрия, соответствующая реакции



ж) рассчитывают массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исследуемом растворе

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_5(\text{HCl}), \text{ г}.$$

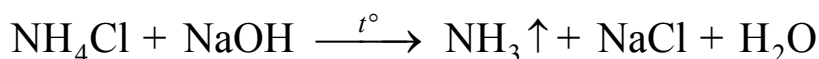
### 3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы карбоната натрия в исследуемом растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

## Работа 9

### Определение содержания аммиака $\text{NH}_3$ в солях аммония методом обратного титрования

К раствору соли аммония прибавляют точно отмеренный объем титрованного раствора гидроксида натрия, взятого в избытке. Смесь нагревают до полного удаления аммиака



Остаток гидроксида натрия, не вступившего в реакцию, титруют раствором  $\text{HCl}$  в присутствии метилового оранжевого. По разности между исходным и оттитрованным количеством щелочи вычисляют количество  $\text{NaOH}$ , вступившего в реакцию.

#### Реактивы:

- Хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , стандартизированный раствор.
- Гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , стандартизированный раствор.
- Метилоранжевый, 0,1%-й водный раствор.
- Лакмусовая бумага, красная.

#### Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Колба коническая (100 мл).

#### Выполнение работы.

##### 1. Титрование.

- Приготовить 0,1 н. раствор хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  объемом 250 мл.

Для этого:

- а) рассчитать массу  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , необходимого для приготовления раствора

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = c_{\text{н}}(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M_{\text{Э}}(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V(\text{р-ра}),$$

где  $c_n(\text{NH}_4\text{Cl})$  – молярная концентрация эквивалента раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , равная 0,1 моль/л;  
 $M_{\text{Э}}(\text{NH}_4\text{Cl})$  – молярная масса эквивалента  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , г/моль;  
 $V(\text{р-ра})$  – объем раствора, равный 250 мл (0,25 л);

б) взвесить навеску  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (см. работу 1, п. 2);

в) навеску хлорида аммония перенести количественно в мерную колбу объемом 250 мл и приготовить раствор (см. работу 1, п. 3).

- Бюретку заполнить стандартизированным раствором хлороводородной кислоты.
- Отобрать пипеткой аликвоту (10 мл) приготовленного раствора хлорида аммония, перенести его в коническую колбу для титрования и добавить 20 мл стандартизированного раствора гидроксида натрия (0,1 н.).
- Нагреть содержимое колбы на водяной бане до полного удаления аммиака. Проверяют полноту удаления с помощью влажной красной лакмусовой бумажки, внесенной в выделяющиеся пары (окраска лакмусовой бумаги не должна изменяться).
- Раствор охладить, добавить 1–2 капли метилового оранжевого и титровать раствором хлороводородной кислоты до появления оранжевой окраски.
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем NaOH, мл	Объем аликвоты $V(\text{NH}_4\text{Cl})$ , мл	Объем титранта $V(\text{HCl})$ , мл



## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

### 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора хлороводородной кислоты  $V_{\text{ср}}(\text{HCl})$ , пошедшей на титрование.
- Вычислить массовую долю аммиака в анализируемом растворе

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{c_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ср}}(\text{HCl})}{m(\text{NH}_3) \cdot 10} \cdot M_{\text{Э}}(\text{NH}_3),$$

где  $c_{\text{н}}(\text{NaOH})$  и  $c_{\text{н}}(\text{HCl})$  – нормальная концентрация растворов щелочи и кислоты соответственно, моль/л;

$V(\text{NaOH})$  и  $V_{\text{ср}}(\text{HCl})$  – объемы растворов щелочи и кислоты соответственно, затраченные на титрование, мл;

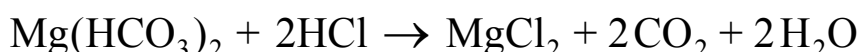
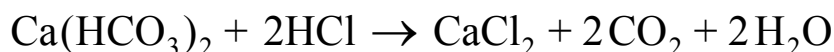
$m(\text{NH}_4\text{Cl})$  – масса навески хлорида аммония, г ;

$M_{\text{Э}}(\text{NH}_3)$  – молярная масса эквивалента аммиака, г/моль.

## Работа 10

### Определение карбонатной жесткости воды

Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых гидрокарбонатов, в основном кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Определение основано на реакциях



или в ионной форме



#### Реактивы:

- Хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , стандартизированный раствор.
- Метиловый оранжевый, 0,1%-й водный раствор.

#### Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Мерный цилиндр (100 мл).
- Колба коническая (250 мл).

#### Выполнение работы.

##### 1. Титрование.

- Бюретку заполнить стандартизированным раствором хлороводородной кислоты.
- Мерным цилиндром отмерить 100 мл *водопроводной* воды и перенести ее в коническую колбу для титрования *объемом 250 мл*, прибавить 3 капли метилового оранжевого.
- Титрование проводить до изменения желтой окраски раствора на оранжевую.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

- Результаты титрования занести в таблицу

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{воды})$ , мл	Объем титранта $V(\text{HCl})$ , мл

### 2. Вычисления.

- Рассчитать средний объем раствора соляной кислоты  $V_{\text{cp}}(\text{HCl})$ , пошедшей на титрование.
- Карбонатную жесткость воды вычислить по формуле

$$J_{\text{карб}} = \frac{c_{\text{H}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{cp}}(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{воды})}, \text{ ммоль/л.}$$

## Контрольные вопросы

1. В чем сущность кислотно-основного титрования?
2. Что представляет собой кривая кислотно-основного титрования и для чего ее используют?
3. Что такое кислотно-основные индикаторы и какова их химическая природа?
4. В чем заключается сущность ионно-хромофорной теории индикаторов? Что такое хромофоры и ауксохромы?
5. Что называют областью перехода и показателем титрования индикатора?
6. Что называют скачком титрования и какие факторы влияют на его величину?
7. Как выбирают индикатор в кислотно-основном титровании?
8. Почему при кислотно-основном титровании  $pH$  в точке эквивалентности не всегда равен 7?
9. Как влияет основность кислот на вид кривых титрования? Сколько скачков титрования должно быть на кривой титрования раствора  $H_3PO_4$  раствором  $NaOH$ ?
10. Охарактеризуйте кривую титрования карбоната натрия и выбор индикатора для титрования этой соли.
11. Какое количество кислотно-основного индикатора следует брать для титрования и почему?
12. Как влияет порядок сливания растворов на выбор индикатора в кислотно-основном титровании? Что такое титрование со “свидетелем” и для чего оно используется?
13. Какие из перечисленных растворов являются установленными, а какие – приготовленными:
  - а)  $NaOH$ ;
  - б)  $Na_2CO_3$ ;
  - в)  $HCl$ ;
  - г)  $H_2C_2O_4$ ?

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

---

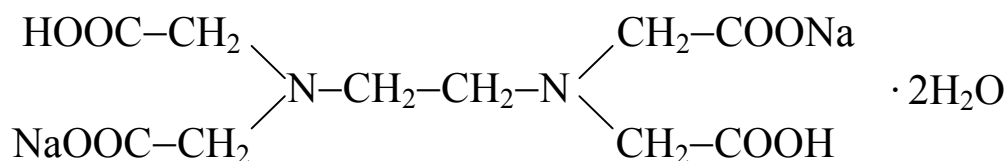
14. Какой вид имеет кривая титрования:
  - а) раствора NaOH раствором HCl;
  - б) раствора CH<sub>3</sub>COOH раствором NaOH?
15. Что такое временная жесткость воды и как она определяется?
16. Какие основные типы ошибок характерны для кислотно-основного титрования?

# Глава 4.

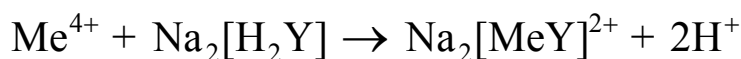
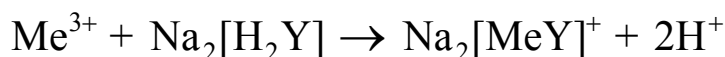
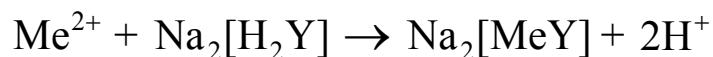
## КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ)

### 4.1. Сущность комплексонометрии

*Комплексонометрическое титрование (комплексонометрия, хелатометрия)* основано на реакциях образования прочных комплексных соединений между катионами металлов, являющихся комплексообразователями и хелатообразующими органическими соединениями, называемыми комплексономы. *Комплексоны* – это аминополикарбоновые кислоты и их соли. Важнейшим представителем комплексонов является *этилендиаминтетраацетат натрия* (комплексон III, трилон Б), сокращенно обозначаемый как *Na-ЭДТА* или  $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$ :



Комплексные соединения, образуемые при взаимодействии катионов металлов с комплексономы, называют комплексонатами. Комплексон III содержит шесть донорных атомов<sup>\*)</sup>, поэтому в комплексах проявляет себя как гексадентатный лиганд. При его взаимодействии с двух-, трех- и четырехзарядными катионами металлов, как правило, образуются соединения с эквимольным (1:1) отношением комплексообразователя и лиганда:




---

<sup>\*)</sup> Два третичных атома азота и четыре атома кислорода (по одному в каждой из четырех карбоксильных групп).

Более высокая прочность комплексонов по сравнению с комплексными соединениями, построенными с участием монодентатных лигандов, обусловлена тем, что катион металла входит в состав хелатных циклов.

### 4.2. Индикаторы в комплексонометрии

При комплексонометрическом титровании конечную точку титрования обычно устанавливают с помощью *металлоиндикаторов*, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения.

Наиболее применимы индикаторы, представляющие собой органические соединения с собственной окраской, которая обусловлена наличием в их молекулах хромофорных групп. При образовании комплексных соединений с катионами металлов такие индикаторы изменяют свою окраску и называются *металлохромными*. К числу наиболее распространенных металлохромных индикаторов относятся *хромоген черный специальный* (эриохром черный Т) и *мурексид*.

При титровании трилоном Б окрашенные комплексы катионов металлов с металлоиндикаторами разрушаются. Ионы металлов связываются трилоном Б в более устойчивые и неокрашенные комплексные соединения, а анионы индикатора переходят в раствор, сообщая ему собственную окраску.

*Хромоген черный* с катионами металлов образует комплексные соединения, главным образом, красного цвета. При разрушении их трилоном Б в щелочной среде высвобождается окрашенная в синий цвет анионная форма индикатора. Наиболее четкий переход окраски наблюдается при  $pH = 8 - 10$ , поэтому титрование проводят с добавлением аммиачного буфера.

*Мурексид* в щелочной среде с катионами металлов образует интенсивно окрашенные комплексы розового цвета (с ионами  $Ca^{2+}$ ) и желтого цвета (с ионами  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ). Анионы индикатора мурексида имеют сине-фиолетовую окраску.

Металлоиндикаторы используют в виде их твердой смеси с наполнителем ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ) в соотношении 1:100 (по массе), растертой до пылеобразного состояния.

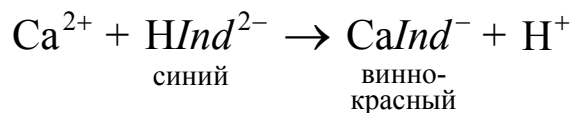
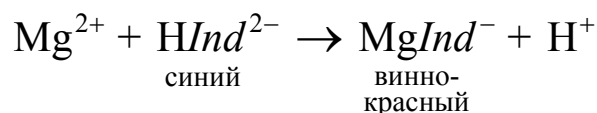
### 4.3. Лабораторные работы

#### Работа 11

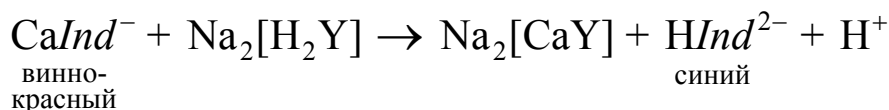
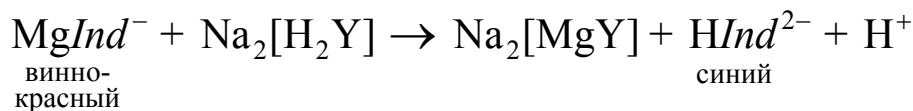
#### Определение общей жесткости воды

Общая жесткость воды в основном обусловлена наличием в ней солей кальция и магния: гидрокарбонатов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , сульфатов ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), хлоридов ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), нитратов ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ).

Комплексонометрическое определение общей жесткости проводят с индикатором *хромогеном черным*. Анион этого индикатора, обозначаемый как  $\text{HInd}^{2-}$ , имеет в щелочной среде *синюю* окраску. С катионами магния и кальция хромоген черный образует комплексы *винно-красного* цвета:



Константы устойчивости комплексов хромогена черного с катионами магния и кальция соответственно равны  $1 \cdot 10^7$  и  $2,6 \cdot 10^6$ . При титровании эти комплексы разрушаются и образуются более устойчивые бесцветные комплексы катионов магния и кальция с трилоном Б. Константы устойчивости комплексов катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с трилоном Б равны соответственно  $5 \cdot 10^8$  и  $3,7 \cdot 10^7$ . В точке эквивалентности *винно-красная* окраска раствора изменяется на *синюю* вследствие накопления анионов индикатора  $\text{HInd}^{2-}$ :





## КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Образование комплексов магния и кальция происходит в щелочной среде, поэтому титрование проводят в интервале  $pH = 9 - 10$ . Для поддержания данного значения  $pH$  используют аммиачный буферный раствор.

### Реактивы:

- Трилон Б, 0,05 н. раствор.
- Аммиачный буферный раствор.
- Хромоген черный.

### Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Колба коническая (250 мл).
- Мерные цилиндры (10 мл, 100 мл).

### Выполнение работы.

- Бюретку заполнить раствором трилона Б.
- Мерным цилиндром отмерить 100 мл водопроводной воды и перенести ее в титровальную колбу объемом 250 мл, добавить 6 мл аммиачного буферного раствора, также измеренного мерным цилиндром. Внести в титровальную колбу **хромоген черный** (на кончике шпателя). Тщательно размешать до полного растворения частиц индикатора.
- Титровать воду раствором трилона Б до изменения окраски из винно-красной в фиолетовую, а далее медленно по каплям (тщательно перемешивая) до перехода фиолетовой окраски в синюю. Титрование лучше проводить в присутствии “свидетеля”.
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V$ (воды), мл	Объем титранта $V$ (трилона Б), мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора титранта  $V_{\text{cp}}$  (трилона Б), пошедшего на титрование.
- Общую жесткость воды вычислить по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{c_{\text{н}} (\text{трилона Б}) \cdot V_{\text{cp}} (\text{трилона Б}) \cdot 1000}{V (\text{воды})}, \text{ ммоль/л.}$$

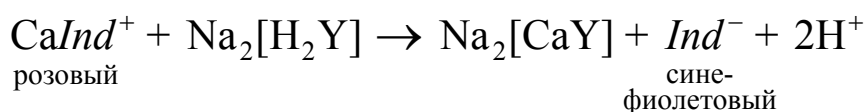
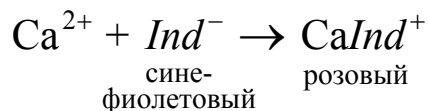
- Постоянную жесткость воды рассчитать как разность между общей и найденной ранее карбонатной жесткостью (см. работу 10)

$$J_{\text{пост}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{карб}}, \text{ ммоль/л.}$$

## Работа 12

### Определение кальция в воде

Определение кальция проводят в присутствии индикатора *мурексида* в сильнощелочной среде ( $pH > 12$ ). В основе определения лежат следующие реакции:



#### Реактивы:

- Трилон Б, 0,05 н. раствор.
- Гидроксид натрия NaOH, 2 н. раствор.
- Мурексид.

#### Посуда:

- Бюретка (25 мл)
- Колба коническая (250 мл)
- Мерные цилиндры (10 мл, 100 мл)

#### Выполнение работы.

- Бюретку заполнить раствором трилона Б.
- Мерным цилиндром отмерить 100 мл водопроводной воды и перенести в титровальную колбу, добавить 5 мл 2 н. раствора NaOH, также измеренного мерным цилиндром, и индикатор *мурексид* (на кончике шпателя). Тщательно размешать до полного растворения индикатора.
- Титровать воду раствором трилона Б до изменения окраски из розовой в сине-фиолетовую. Вблизи КТТ титрант добавлять медленно по каплям и тщательно перемешивать. Титрование лучше проводить в присутствии “свидетеля”.

- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{воды})$ , мл	Объем титранта $V(\text{трилона Б})$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора титранта  $V_{\text{ср}}$  (трилона Б), пошедшего на титрование.
- Содержание кальция в водопроводной воде вычислить по формуле

$$Ж_{\text{Ca}} = \frac{c_{\text{н}}(\text{трилона Б}) \cdot V_{\text{ср}}(\text{трилона Б}) \cdot 1000}{V(\text{воды})}, \text{ ммоль/л.}$$

### Контрольные вопросы

1. В чем сущность комплексонометрического титрования?
2. Какие соединения называют комплексными?
3. Какие равновесия имеют место в растворах комплексных соединений? Что такое константа устойчивости комплексного соединения?
4. Что такое дентатность лиганда и чем она определяется? Приведите примеры моно- и полидентатных лигандов.
5. Что такое комплексоны и для чего их применяют? Что такое хелатные комплексы?
6. Как устанавливают конечную точку титрования в комплексонометрии? Что такое металлоиндикаторы?
7. Почему в комплексонометрии большое значение имеет величина  $pH$  раствора?
8. Что такое трилон Б? Как приготовить раствор трилона Б и провести его стандартизацию?
9. В чем заключается метод определения общей жесткости воды с помощью комплексона III?
10. Как устанавливают конечную точку титрования в комплексонометрии? Что такое металлоиндикаторы?
11. От чего зависит величина скачка титрования в методах комплексонометрии?
12. С чем связано появление синей окраски раствора при комплексонометрическом определении с индикатором эриохромом черным Т в щелочной среде?

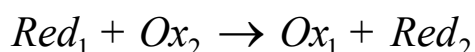
# Глава 5.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСМЕТРИЯ)

### 5.1. Сущность окислительно-восстановительного титрования

*Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)* основано на реакциях, сопровождающихся переходом электронов от вещества-восстановителя к веществу-окислителю.

Простейшую окислительно-восстановительную реакцию можно представить схемой



где  $Ox_1$ ,  $Red_1$ ,  $Ox_2$  и  $Red_2$  – соответственно окисленные и восстановленные формы первого и второго вещества.

Восстановленная форма первого вещества  $Red_1$ , отдавая электроны, переходит в окисленную форму того же вещества  $Ox_1$ . Обе эти формы образуют единую *окислительно-восстановительную пару (редокс-пару)*  $Ox_1/Red_1$ .

Окисленная форма второго вещества  $Ox_2$ , принимая электроны, переходит в восстановленную форму  $Red_2$  того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару  $Ox_2/Red_2$ . В любой окислительно-восстановительной реакции как минимум участвуют две редокс-пары.

Окислители и восстановители, а, следовательно, и окислительно-восстановительные пары различаются между собой по силе, то есть по химической активности. Сильные окислители обладают резко выраженным свойством присоединять электроны, которые они способны отнимать у восстановителей, в том числе и сравнительно слабых, то есть отдающих свои

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

электроны с трудом. У слабых окислителей способность присоединять электроны выражена значительно слабее. Поэтому такие окислители могут окислять только более сильные восстановители, то есть легко отдающие свои электроны.

Количественной характеристикой химической активности окислительно-восстановительных пар является величина **окислительно-восстановительного потенциала (редокс-потенциала)**. Редокс-потенциал ( $E$ ) равен электродвижущей силе (ЭДС) гальванического элемента, составленного из некоторого электрода сравнения и соответствующей редокс-пары.

Потенциал редокс-пары в стандартном состоянии<sup>\*)</sup>, измеренный по отношению к *стандартному водородному электроду*<sup>\*\*)</sup>, называют **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом** ( $E^\circ$ ). Потенциал стандартного водородного электрода принимают равным 0 В.

По величине  $E^\circ$  оценивают химическую активность окислительно-восстановительных пар: чем меньше стандартный редокс-потенциал данной пары, тем более сильным восстановителем является ее восстановленная форма и более слабым окислителем является ее окисленная форма. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых редокс-пар приведены в табл. Б.3 (см. Приложение Б).

**Окислители с большим потенциалом способны окислять любой из восстановителей с меньшим потенциалом. Точно также восстановители с меньшим потенциалом способны восстанавливать окислители с большим потенциалом.**

Отсюда следует, что **окислительно-восстановительные реакции протекают в направлении образования менее активных окислителей и восстановителей по сравнению с исходными.**

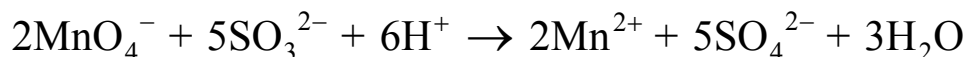
---

<sup>\*)</sup> Для реакций в растворах это состояние, когда концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л.

<sup>\*\*)</sup> Представляет собой редокс-пару  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  при стандартных условиях:  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л,  $p(\text{H}_2) = 101,3$  кПа,  $T = 298$  К.

**Пример.**

Из табл. Б.3 Приложения Б следует, что в кислой среде  $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,52$  В и  $E^\circ(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) = 0,17$  В. Следовательно, ионы  $\text{MnO}_4^-$  может окислять ионы  $\text{SO}_3^{2-}$  в соответствии с уравнением реакции, идущей в направлении



В процессе окислительно-восстановительного титрования происходит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы за счет изменения соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

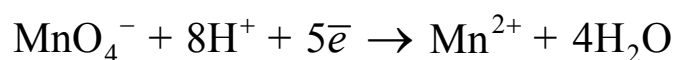
Для обнаружения конечной точки титрования в редоксметрии используют:

- безиндикаторное титрование – визуально, по исчезновению или появлению собственной окраски титранта или титруемого вещества;
- окислительно-восстановительные или специфические индикаторы;
- инструментальные методы.

## 5.2. Методы окислительно-восстановительного титрования

### 5.2.1. Перманганатометрическое титрование (перманганатометрия)

Перманганатометрический метод основан на реакции перманганата калия с восстановителями, преимущественно в кислой среде:



Рабочие растворы перманганата калия готовят из кристаллического  $\text{KMnO}_4$ . Стандартизацию проводят по стандартному

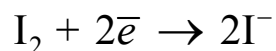


## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

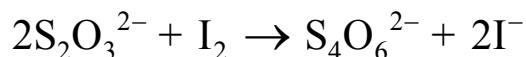
раствору щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или ее соли – оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

### 5.2.2. Иодометрическое титрование (иодометрия)

В основе иодометрического титрования лежит полуреакция



В титриметрических методах используют окислительные свойства свободного молекулярного иода  $\text{I}_2$  и восстановительные – иодид-иона  $\text{I}^-$ . Свободный иод титруют раствором восстановителя – тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в соответствии с уравнением реакции



КТТ устанавливают с помощью индикатора – *раствора крахмала* – по исчезновению синей окраски, принадлежащей соединению, образуемому крахмалом со свободным иодом.

## 5.3. Лабораторные работы

### *Работа 13*

#### **Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты путем разбавления**

Стандартный  $\sim 0,01$  н. раствор щавелевой кислоты готовят из ранее приготовленного (в работе 1) стандартного  $\sim 0,1$  н. раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (исходный раствор).

#### **Реактивы:**

- Щавелевая кислота, стандартный  $\sim 0,01$  н. раствор.

#### **Посуда:**

- Мерная колба (100 мл).
- Пипетка (10 мл).

#### ***Выполнение работы.***

- В мерную колбу объемом 100 мл с помощью пипетки отобрать аликвоту (10 мл) исходного раствора щавелевой кислоты.
- Довести объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешать.
- Приготовленный раствор перелить в склянку, предварительно ополоснув ее дважды небольшими количествами приготовленного раствора щавелевой кислоты.
- Снабдить склянку соответствующей этикеткой.

#### **2. Вычисления.**

Рассчитать:

- а) молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора щавелевой кислоты

$$c_{\text{H}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{V(\text{аликвоты})}{V(\text{колбы})} \cdot c_{\text{H}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{исх}}, \text{ моль/л,}$$

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

где  $V$ (аликвоты) – объем аликвоты исходного раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,

$V$ (колбы) – объем мерной колбы,

$c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{исх}}$  – нормальная концентрация исходного раствора щавелевой кислоты.

б) титр приготовленного раствора щавелевой кислоты

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000}, \text{ г/мл},$$

где  $M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  – молярная масса эквивалента щавелевой кислоты (совпадает с вычисленной в работе 1).

## Работа 14

### Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте

Стандартизацию раствора перманганата калия производят титрованием стандартного раствора щавелевой кислоты раствором  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде по схеме



#### **Задание:**

*Подобрать стехиометрические коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярную массу эквивалента перманганата калия  $M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4)$ .*

#### **Реактивы:**

- Щавелевая кислота, стандартный ~0,01 н. раствор.
- Перманганат калия, стандартизируемый раствор.
- Серная кислота, 20% раствор (разбавление 1:4).

#### **Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (10 мл).
- Мерный цилиндр (10 мл).
- Колба коническая термостойкая (100 мл).

#### **Выполнение работы.**

- Заполнить бюретку раствором перманганата калия.
- Пипеткой взять аликвоту стандартного раствора щавелевой кислоты (приготовленного в работе 13) и поместить в колбу для титрования. Отмерить мерным цилиндром 4 мл раствора серной кислоты (1:4) и добавить в титровальную колбу.
- Содержимое колбы нагреть до температуры 70–80°C до выделения паров (**но не кипятить!**).

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

- Титровать **горячий** раствор щавелевой кислоты раствором перманганата калия до появления **бледно-розовой** окраски, не исчезающей в течение 1–2 минут.
- Объем раствора титранта отсчитывать по **верхнему** краю мениска, если его нижняя поверхность видна плохо.
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , мл	Объем титранта $V(\text{KMnO}_4)$ , мл

### 2. Вычисления.

- Рассчитать средний объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование.
- Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора перманганата калия:

$$c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4)}, \text{ моль/л};$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4)}{1000}, \text{ г/мл},$$

где  $M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4)$  – молярная масса эквивалента перманганата калия в кислой среде.

## Работа 15

### Определение железа в растворе соли Мора (контрольная задача)

Соль Мора представляет собой двойную соль состава  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Определение железа в растворе соли Мора основано на окислении ионов  $\text{Fe}^{2+}$  перманганат-ионами. Реакция с  $\text{KMnO}_4$  протекает по схеме



#### **Задание:**

*Подобрать стехиометрические коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярные массы эквивалента перманганата калия  $M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4)$  и железа  $M_{\text{э}}(\text{Fe})$ .*

**Цель работы** – определение массы железа в исследуемом растворе соли Мора.

#### **Реактивы:**

- Перманганат калия, стандартизированный раствор.
- Серная кислота, 20% раствор (разбавление 1:4).

#### **Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Мерный цилиндр (10 мл).
- Колба коническая (100 мл).

#### **Выполнение работы.**

- Бюретку заполнить стандартизированным раствором перманганата калия (работа 14).
- Получить у преподавателя аликвоту раствора соли Мора, добавить с помощью мерного цилиндра 4 мл раствора серной кислоты (1:4) и титровать раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления бледно-розовой окраски.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта $V(\text{KMnO}_4)$ , мл

### 2. Вычисления.

- Вычислить средний объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование.
- Массу железа в растворе соли Мора рассчитать двумя способами:
  - 1) рассчитав предварительно молярные массы эквивалента перманганата калия  $M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)$  и железа  $M_{\text{Э}}(\text{Fe})$  для данной реакции

$$m(\text{Fe}) = \frac{V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4) \cdot T(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe})}{M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}, \text{ г},$$

где  $T(\text{KMnO}_4)$  – титр раствора перманганата калия, определенный в работе 14;

- 2) предварительно рассчитав титр раствора перманганата калия по определяемому веществу  $T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe})$ :

$$T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}) = \frac{T(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe})}{M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)}, \text{ г/мл};$$

$$m(\text{Fe}) = T(\text{KMnO}_4 / \text{Fe}) \cdot V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4), \text{ г}.$$

### 3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы железа в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

## Работа 16

### Определение нитрит-ионов $\text{NO}_2^-$

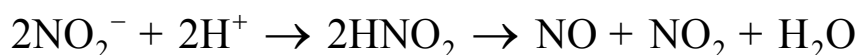
При титровании нитрита натрия перманганатом калия схема реакции имеет вид



#### **Задание:**

*Подобрать стехиометрические коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярные массы эквивалента перманганата калия  $M_{\text{э}}(\text{KMnO}_4)$  и нитрита натрия  $M_{\text{э}}(\text{NaNO}_2)$ .*

Во избежание разложения нитрит-ионов в кислой среде по реакции



следует производить подкисление раствора перманганата калия и титровать его раствором нитрита натрия.

#### **Реактивы:**

- Перманганат калия, стандартизированный раствор.
- Нитрит натрия, определяемый раствор.
- Серная кислота, 20% раствор (1:4).

#### **Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (10 мл).
- Колба коническая (250 мл).
- Мерные цилиндры (10 мл, 100 мл).

#### **Выполнение работы.**

- Бюретку заполнить определяемым раствором нитрита натрия.
- Пипеткой отобрать аликвоту раствора перманганата калия и поместить в колбу для титрования; прибавить 10 мл рас-



## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

твора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и 100 мл дистиллированной воды, отмеренных мерными цилиндрами.

- Содержимое колбы слегка подогреть ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) и медленно титровать (*особенно вблизи КТТ*) раствором нитрита натрия до обесцвечивания раствора в колбе от одной капли титранта.
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{KMnO}_4)$ , мл	Объем титранта $V(\text{NaNO}_2)$ , мл

### 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора нитрита натрия, пошедшего на титрование.
- Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора нитрита натрия:

$$c_{\text{н}}(\text{NaNO}_2) = \frac{c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{сп}}(\text{NaNO}_2)}, \text{ моль/л};$$

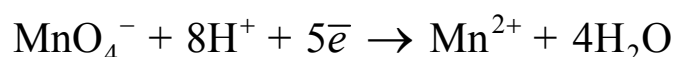
$$T(\text{NaNO}_2) = \frac{c_{\text{н}}(\text{NaNO}_2) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaNO}_2)}{1000}, \text{ г/мл.}$$

## Работа 17

### Определение общей окисляемости воды

Окисляемость воды характеризуется наличием в ней органических и легко окисляющихся неорганических примесей ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.). Окисляемость воды выражают числом миллиграммов кислорода  $\text{O}_2$ , затраченного на окисление примесей, содержащихся в 1 л воды (мг  $\text{O}_2/\text{л}$ ). Вода считается пригодной для хозяйственно-питьевых нужд, если окисляемость ее не превышает 3 мг  $\text{O}_2/\text{л}$ .

Окисляемость воды определяют методом перманганатометрии. Органические вещества, содержащиеся в исследуемой воде, при кипячении в *сильнокислой* среде окисляются перманганатом калия, который при этом восстанавливается в соответствии с уравнением



После кипячения исследуемой пробы воды добавленный в нее избыток перманганата калия восстанавливают титрованным раствором щавелевой кислоты в соответствии со схемой реакции (см. работу 14)



Перманганатометрический метод определения окисляемости воды является менее точным, например, по сравнению с дихроматным (окислитель –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), так как в указанных условиях перманганатом калия окисляются не все органические вещества, а только легкоокисляющиеся примеси.

Для повышения точности определения используют *метод обратного титрования*. Для этого к прокипяченной пробе воды приливают избыток раствора щавелевой кислоты. При этом часть щавелевой кислоты окисляется перманганатом калия, не вступившим в реакцию, а оставшееся количество щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

#### Реактивы:

- Перманганат калия, стандартизированный раствор.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

- Щавелевая кислота, стандартный 0,01 н. раствор.
- Серная кислота, 40% раствор (разбавление 1:2).

### Посуда:

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (20 мл).
- Колба коническая термостойкая (250 мл).
- Мерные цилиндры (10, 25, 100 мл).

### Выполнение работы.

- Бюретку заполнить раствором перманганата калия.
- Отмерить мерным цилиндром исследуемую воду объемом 100 мл (или меньший ее объем, доведенный до 100 мл дистиллированной водой, не содержащей окисляющихся веществ) и поместить в колбу для титрования. Прилить с помощью мерного цилиндра 20 мл 40% раствора серной кислоты, а из бюретки добавить точно 20 мл стандартизованного раствора перманганата калия.
- Титровальную колбу закрыть стеклянной воронкой, нагреть до закипания содержимого и кипятить в течение 10 минут. Для обеспечения равномерного кипения в колбу помещают 3–4 небольших стеклянных шариков или капилляров.
- К горячему окрашенному раствору прибавить отмеренный с помощью пипетки (20 мл) стандартный раствор щавелевой кислоты.
- Титровать горячий (80–90°C) обесцвеченный раствор стандартизованным раствором перманганата калия до появления бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 2–3 минут.
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V$ (воды), мл	Объем титранта $V$ (KMnO <sub>4</sub> ), мл

Если аликвота исследуемой воды разбавлялась перед титрованием, то необходимо провести холостой опыт с дистиллированной водой, используемой для разбавления. Для этого отмерить мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и провести ее анализ так же, как и исследуемой пробы. При этом расход титранта (перманганата калия) не должен превышать 0,2 мл. Для разбавления следует применять дистиллированную воду (бидистиллят), не содержащую окисляющихся веществ.

## 2. Вычисления.

- Окисляемость воды вычисляют по формуле

$$X = \frac{M_{\text{Э}}(\text{O}_2) \cdot 1000}{V(\text{воды})} \cdot (v_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) - v_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)), \text{ мг O}_2/\text{л},$$

где  $v_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = (V_1(\text{KMnO}_4) + V_{2\text{cp}}(\text{KMnO}_4)) \cdot c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4)$ ;

$V_1(\text{KMnO}_4)$  – объем раствора перманганата калия, добавленного к определяемой воде до кипячения;

$V_{2\text{cp}}(\text{KMnO}_4)$  – средний объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование избытка  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

$v_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c_{\text{н}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ;

$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  – объем раствора щавелевой кислоты, добавленного к определяемой воде для связывания избытка  $\text{KMnO}_4$ ;

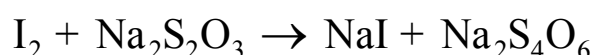
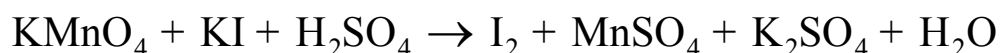
$M_{\text{Э}}(\text{O}_2)$  – молярная масса эквивалента молекулярного кислорода, равная  $M(\text{O}_2)/4$ .

- Полученные результаты округляют до **двух** значащих цифр.

**Работа 18**

**Стандартизация раствора тиосульфата натрия  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по перманганату калия**

Стандартизация раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  проводится по перманганату калия методом замещения, в основе которого лежат следующие реакции:



**Задание:**

*Подобрать коэффициенты к данным реакциям и рассчитать молярные массы эквивалента перманганата калия  $M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4)$  и тиосульфата натрия  $M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ .*

**Реактивы:**

- Перманганат калия, стандартизированный раствор.
- Тиосульфат натрия, стандартизируемый раствор.
- Иодид калия, 10% раствор.
- Серная кислота, 20% раствор (1:4).
- Крахмал, 5% водный раствор, свежеприготовленный.

**Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (20 мл).
- Мерные цилиндры (10 и 50 мл).
- Колба коническая (100 мл).
- Часовое стекло.

**Выполнение работы.**

- Бюретку заполнить раствором тиосульфата натрия.
- Отмерить пипеткой аликвоту раствора перманганата калия и поместить его в титровальную колбу. С помощью мерно-

го цилиндра отмерить 4 мл раствора (1:4) серной кислоты и 4 мл 10% раствора иодида калия и добавить их в колбу для титрования.

- Приготовленную в титровальной колбе смесь перемешать, накрыть отверстие колбы часовым стеклом и оставить на 5 минут в темном месте для завершения реакции. Затем с помощью мерного цилиндра добавить в титровальную колбу 25 мл дистиллированной воды и хорошо перемешать.
- Титрование проводить до перехода темно-бурой окраски раствора в *бледно-желтую*, после чего прибавить 10 капель раствора крахмала и *продолжить* титрование, пока *синяя* окраска раствора не исчезнет от одной капли титранта (окраска не должна появляться вновь в течение 1–2 минут).
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{KMnO}_4)$ , мл	Объем титранта $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.
- Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора тиосульфата натрия:

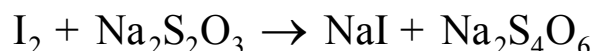
$$c_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{ср}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}, \text{ моль/л;}$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000}, \text{ г/мл.}$$

***Работа 19***

**Определение свободного иода  $I_2$  в растворе  
(контрольная задача)**

Титрование свободного иода в растворе основано на реакции, протекающей по схеме



***Задание:***

*Подобрать коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярные массы эквивалента молекулярного иода  $M_{\text{э}}(I_2)$  и тиосульфата натрия  $M_{\text{э}}(Na_2S_2O_3)$ .*

**Цель работы** – определение массы свободного иода в исследуемом растворе.

**Реактивы:**

- Тиосульфат натрия, стандартизированный раствор.
- Крахмал, 5% водный раствор, свежеприготовленный.

**Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Мерный цилиндр (50 мл).
- Колба коническая (100 мл).

***Выполнение работы.***

- Бюретку заполнить раствором тиосульфата натрия.
- Получить у преподавателя аликвоту раствора иода, добавить с помощью мерного цилиндра 25 мл дистиллированной воды, перемешать содержимое колбы.
- Титровать раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Затем в титровальную колбу добавить 10 капель раствора крахмала и продолжить титрование до исчезновения синей окраски (см. работу 18).

- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.
- Массу иода в растворе рассчитать двумя способами:
  - 1) рассчитав предварительно молярные массы эквивалента тиосульфата натрия  $M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  и молекулярного иода  $M_{\text{Э}}(\text{I}_2)$  для данной реакции

$$m(\text{I}_2) = \frac{V_{\text{ср}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{I}_2)}{M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}, \text{ г},$$

где  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – титр раствора тиосульфата натрия, определенный в работе 18;

- 2) предварительно рассчитав титр раствора тиосульфата натрия по определяемому веществу  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{I}_2)$ :

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{I}_2) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{I}_2)}{M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}, \text{ г/мл};$$

$$m(\text{I}_2) = T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{I}_2) \cdot V_{\text{ср}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{ г}.$$

## 3. Расчет относительной погрешности.

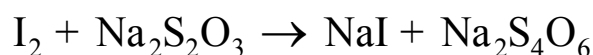
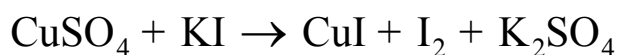
Расчет относительной погрешности определения массы иода в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.



**Работа 20**

**Определение меди в растворе сульфата меди (II)  
(контрольная задача)**

Определение меди в растворе сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4$  выполняется методом замещения, в основе которого лежат реакции:



**Задание:**

*Подобрать коэффициенты к данной реакции и рассчитать молярные массы эквивалента тиосульфата натрия  $M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  и меди  $M_{\text{э}}(\text{Cu})$ .*

**Цель работы** – определение массы меди в исследуемом растворе.

**Реактивы:**

- Тиосульфат натрия, стандартизированный раствор.
- Иодид калия, 10% раствор.
- Крахмал, 5% водный раствор, свежеприготовленный.

**Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Мерные цилиндры (10 и 50 мл).
- Колба коническая (100 мл).
- Часовое стекло.

**Выполнение работы.**

- Бюретку заполнить раствором тиосульфата натрия.
- Получить у преподавателя aliquоту раствора сульфата меди (II), добавить с помощью мерного цилиндра 4 мл 10% раствора KI, накрыть отверстие колбы часовым стеклом

и оставить на 5 минут в темном месте для завершения реакции. Затем добавить в колбу 25 мл дистиллированной воды и хорошо перемешать.

- Титровать раствором тиосульфата натрия до перехода темно-бурой окраски раствора в бледно-желтую, после чего прибавить 10 капель раствора крахмала и продолжить титрование, пока синяя окраска раствора не исчезнет от одной капли титранта (см. работу 18).
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование.
- Вычислить массу меди в растворе, предварительно рассчитав молярные массы эквивалента тиосульфата натрия  $M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  и меди  $M_{\text{Э}}(\text{Cu})$  для данной реакции

$$m(\text{Cu}) = \frac{V_{\text{ср}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Cu})}{M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}, \text{ г,}$$

где  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – титр раствора тиосульфата натрия, определенный в работе 18.

## 3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы меди в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое окислительно-восстановительное титрование?
2. Что называют перманганатометрией?
3. Почему растворы перманганата калия нельзя использовать сразу после приготовления? Что происходит с этими растворами при хранении? Привести уравнения соответствующих реакций.
4. Какие вещества используют для стандартизации растворов перманганата калия? Привести уравнения соответствующих химических реакций и определить молярную массу эквивалента перманганата калия.
5. Почему в химическом анализе реакции окисления перманганатом калия проводят, как правило, в кислой среде?
6. Как устанавливают конечную точку титрования в перманганатометрии?
7. Приведите примеры перманганатометрических титрований в кислой среде. Почему при перманганатометрическом титровании оксалат-ионов рекомендуется нагревать анализируемый раствор?
8. На чем основано иодометрическое титрование? Какой способ титрования используют в иодометрии?
9. Как устанавливают конечную точку титрования в иодометрии?
10. Перечислите условия, которые необходимо соблюдать при иодометрическом титровании.

# Глава 6. ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ ОСАЖДЕНИЯ (ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ)

## 6.1. Сущность осадительного титрования

*Осадительное титрование* основано на реакциях, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений (осадков).

К реакциям, применяемым в осадительном титровании, предъявляются следующие основные требования:

- 1) растворимость образующегося осадка должна быть достаточно мала;
- 2) осадок должен выпадать быстро, без образования пересыщенных растворов;
- 3) результаты титрования не должны искажаться выпадением в осадок вместе с осаждаемым соединением посторонних веществ;
- 4) реакция должна протекать строго стехиометрически;
- 5) должен существовать способ установления конечной точки титрования.

Характерный вид кривой осадительного титрования показан в Приложении Г (рис. Г.9).

Величина скачка титрования возрастает:

- с увеличением концентраций титранта и титруемого раствора;
- с уменьшением растворимости образующего при титровании малорастворимого соединения;
- с уменьшением температуры, поскольку растворимость большинства осадков при этом уменьшается.

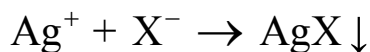
## 6.2. Методы осадительного титрования

### 6.2.1. Аргентометрическое титрование (аргентометрия)

*Аргентометрическое титрование* основано на образовании осадков малорастворимых соединений серебра, таких как галогениды, тиоцианат, оксалат, сульфид, фосфат и другие.

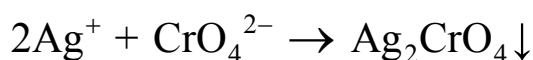
Варианты аргентометрии различаются способами фиксации КТТ, а также приемами титрования.

*Метод Мора* основан на реакции



где  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , выполняемой в присутствии индикатора – раствора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Титрантом служит стандартный раствор нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . Конечную точку титрования устанавливают по появлению кирпично-красного осадка хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , образующегося в результате взаимодействия избыточных ионов серебра  $\text{Ag}^+$  с хромат-ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$  индикатора

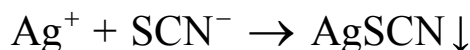


Осадок хромата серебра появляется лишь после полного осаждения хлорид- и бромид-ионов. Это обусловлено гораздо большей растворимостью  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $0,65 \cdot 10^{-4}$  моль/л) по сравнению с  $\text{AgCl}$  ( $1,25 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и  $\text{AgBr}$  ( $8,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л). Концентрация хромат-ионов в титруемом растворе должна составлять приблизительно 0,01–0,005 моль/л.

Титрование по методу Мора проводят в нейтральной или слабощелочной среде ( $pH = 6,5 - 10,5$ ). В кислой среде возможен переход хромат-иона в дихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , что снижает чувствительность метода, а в щелочной среде возможно образование осадка оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

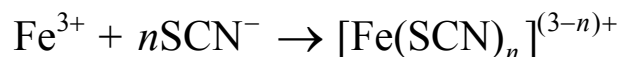
## 6.2.2. Тиоцианатометрическое титрование (тиоцианатометрия)

*Тиоцианатометрическое титрование* (или *метод Фольгарда*) является вариантом аргентометрического титрования, основанным на реакции образования тиоцианата серебра



проводимой в присутствии индикатора – ионов железа (III)  $\text{Fe}^{3+}$ .

Выполняют титрование раствора ионов серебра  $\text{Ag}^+$  раствором соли тиоцианата. КТТ устанавливают по появлению кроваво-красного окрашивания тиоцианатных комплексов железа (III) в результате реакции



Концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в титруемом растворе должна составлять примерно 0,01 моль/л. Титрование проводят в кислой среде ( $\text{pH} \approx 1$ ) для подавления гидролиза железа (III), так как продукты гидролиза также окрашены.

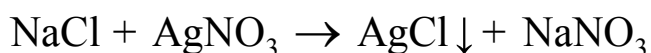
Данный метод применяется также для определения других анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), при этом используют обратное титрование.

## **6.3. Лабораторные работы**

### ***Работа 21***

#### **Стандартизация раствора нитрата серебра**

Стандартизацию раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  проводят методом Мора по стандартному раствору хлорида натрия  $\text{NaCl}$  в соответствии с уравнением реакции



#### **Реактивы:**

- Нитрат серебра, стандартизируемый раствор.
- Хлорид натрия, стандартный раствор.
- Хромат калия, 5% раствор.

#### **Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Пипетка (10 мл).
- Колба коническая (100 мл).

#### ***Выполнение работы.***

- Бюретку заполнить раствором нитрата серебра.
- 2. К аликвоте раствора  $\text{NaCl}$ , отмеренного с помощью пипетки в титровальную колбу, добавить 10 капель 5% раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .
- Титровать раствором  $\text{AgNO}_3$  при интенсивном перемешивании содержимого титровальной колбы. Титрование закончить, когда осадок в колбе приобретет от последней капли титранта красноватый оттенок (начало выпадения  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ).

**После окончания титрования растворы, содержащие соединения серебра, необходимо выливать в специально предназначенную для этого посуду!**

Это правило относится ко всем аргентометрическим определениям.

- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{NaCl})$ , мл	Объем титранта $V(\text{AgNO}_3)$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование.
- Рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора нитрата серебра:

$$c_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) = \frac{c_{\text{н}}(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V_{\text{сп}}(\text{AgNO}_3)}, \text{ моль/л,}$$

где  $c_{\text{н}}(\text{NaCl})$  – нормальная концентрация раствора хлорида натрия;

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{c_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{э}}(\text{AgNO}_3)}{1000}, \text{ г/мл,}$$

где  $M_{\text{э}}(\text{AgNO}_3)$  – молярная масса эквивалента нитрата серебра.



## *Работа 22*

### **Определение хлорида натрия в растворе (контрольная задача)**

Определение содержания хлорида натрия в растворе проводят методом Мора (уравнение реакции см. в работе 21).

**Цель работы** – определение массы хлорида натрия в исследуемом растворе.

#### **Реактивы:**

- Нитрат серебра, стандартизированный раствор.
- Хромат калия, 5% раствор.

#### **Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Колба коническая (100 мл).

#### **Выполнение работы.**

- Бюретку заполнить раствором нитрата серебра.
- К полученной у преподавателя аликвоте раствора хлорида натрия добавить 10 капель 5% раствора  $K_2CrO_4$ .
- Титровать раствором  $AgNO_3$  до момента, когда осадок в колбе приобретет красноватый оттенок (начало выпадения  $Ag_2CrO_4$ ). **О правилах обращения с отходами серебра см. в работе 21.**
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем титранта $V(AgNO_3)$ , мл

## 2. Вычисления.

- Рассчитать величину среднего объема раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование.
- Массу хлорида натрия в растворе вычислить, предварительно рассчитав титр раствора нитрата серебра по определяемому веществу  $T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl})$ :

$$T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot M_{\text{э}}(\text{NaCl})}{M_{\text{э}}(\text{AgNO}_3)}, \text{ г/мл};$$

$$m(\text{NaCl}) = T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}) \cdot V_{\text{сп}}(\text{AgNO}_3), \text{ г.}$$

## 3. Расчет относительной погрешности.

Расчет относительной погрешности определения массы иода в растворе проводят по формуле, аналогичной приведенной в работе 4.

### *Работа 23*

#### **Определение содержания хлорид-ионов в воде**

Методика определения хлорид-ионов в воде аналогична описанной в работах 21 и 22.

#### **Реактивы:**

- Нитрат серебра, стандартизированный раствор.
- Хромат калия, 5% раствор.

#### **Посуда:**

- Бюретка (25 мл).
- Мерный цилиндр (100 мл).
- Колба коническая (250 мл).

#### ***Выполнение работы.***

- Бюретку заполнить раствором нитрата серебра.
- В колбу для титрования с помощью мерного цилиндра отмерить 100 мл исследуемой воды, добавить 10 капель 5% раствора  $K_2CrO_4$ .
- Титровать раствором  $AgNO_3$  при интенсивном перемешивании содержимого титровальной колбы. Титрование закончить, когда осадок приобретет от последней капли титранта слегка красноватый оттенок. **О правилах обращения с отходами серебра см . в работе 21.**
- Результаты титрования занести в таблицу:

№ опыта	Объем аликвоты $V(\text{воды}), \text{мл}$	Объем титранта $V(\text{AgNO}_3), \text{мл}$

**2. Вычисления.**

- Рассчитать величину среднего объема раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование.
- Содержание хлорид-ионов в исследуемой воде вычислить по формуле

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{ср}}(\text{AgNO}_3) \cdot 1000}{V(\text{воды})}, \text{ ммоль/л.}$$

### **Контрольные вопросы**

1. В чем заключается сущность осадительного титрования?
2. Что называют произведением растворимости (ПР) и растворимостью ?
3. Сформулируйте условия образования осадков, исходя из понятия “произведение растворимости”.
4. В каких случаях можно сравнивать растворимость соединений по величинам произведений растворимости?
5. Что называют аргентометрией? Приведите примеры аргентометрических титрований.
6. Как устанавливают КТТ в осадительном титровании по методу Мора?
7. Как влияет присутствие одноименных ионов и посторонних электролитов на растворимость осадков?
8. Какие требования предъявляют к реакциям, используемым в осадительном титровании?
9. Как зависит величина скачка титрования от произведения растворимости, концентрации растворов и температуры?
10. Охарактеризуйте метод Фольгарда.
11. Как следует поступать с отработанными растворами, содержащими соединения серебра, по окончании титриметрических определений?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цитович И. К. Курс аналитической химии. СПб.: Лань, 2004. 496 с.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. Кн.1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. М.: Дрофа, 2003. 368 с.
3. Основы аналитической химии. В 2-х кн. / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2004.  
Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. 361 с.  
Кн. 2. Методы химического анализа. 503 с.
4. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. М.: Высшая школа, 2003.  
Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. 615 с.  
Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. 559 с.
5. Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. А. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. М.: Дрофа, 2004. 416 с.
6. Систематические и случайные погрешности химического анализа / Под ред. М. С. Черновьянц. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 157 с.
7. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1973. 717 с.
8. Крешков
9. Алексеев

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение А. Построение теоретической кривой кислотно-основного титрования

Для построения кривой кислотно-основного титрования необходимо рассчитать значения  $pH$ :

- до точки эквивалентности;
- в точке эквивалентности;
- после точки эквивалентности.

В качестве примера рассмотрим кривую титрования *сильной кислоты* (0,1 н. HCl объемом 100,0 мл) *сильным основанием* (0,1 н. NaOH) при комнатной температуре. Для простоты расчета допустим, что объем раствора в ходе титрования не изменяется.

### 1. Расчет $pH$ исходного раствора HCl.

Соляная кислота в водном растворе диссоциирована полностью. Поэтому  $[H^+] = c_H(HCl) = 10^{-1}$  моль/л, тогда

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-1} = 1. \quad (A.1)$$

### 2. Расчет $pH$ титруемого раствора до ТЭ.

При добавлении щелочи к титруемому раствору концентрация  $H^+$  будет равна концентрации неоттитрованной кислоты.

Так как  $c_H(HCl) = c_H(NaOH)$ , то  $[H^+] = c_H(HCl) \cdot \left(1 - \frac{V(NaOH)}{V(HCl)}\right)$ ,

$$pH = -\lg c_H(HCl) - \lg \left(1 - \frac{V(NaOH)}{V(HCl)}\right), \quad (A.2)$$

где  $V(NaOH)$  – объем добавленного титранта;  $V(HCl)$  – объем соляной кислоты, взятой для титрования.

### 3. Расчет $pH$ титруемого раствора в ТЭ.

В точке эквивалентности  $V(NaOH) = V(HCl)$ , кислота полностью превращена в соответствующую соль. Поэтому  $pH$  рас-

творя будет определяться процессом гидролиза этой соли. В данном случае соль образована сильной кислотой и сильным основанием, следовательно, гидролизу не подвергается. Реакция среды нейтральная, то есть  $[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  моль/л,

$$pH = -\lg 10^{-7} = 7. \quad (A.3)$$

#### 4. Расчет $pH$ титруемого раствора после ТЭ.

При дальнейшем титровании в растворе накапливаются гидроксид-ионы в количестве, эквивалентном количеству добавленной после ТЭ щелочи. Поэтому  $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$ , тогда

$$pH = -\lg K_w + \lg c_n(\text{NaOH}) + \lg \left( \frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})} - 1 \right). \quad (A.4)$$

Результаты вычислений  $pH$  для некоторых моментов титрования приведены в табл. А.1. Полностью рассчитанная кривая титрования показана на рис. А.1.

**Таблица А.1.** Изменение  $pH$  при титровании 100,0 мл 0,1 н. HCl раствором NaOH (0,1 н.)

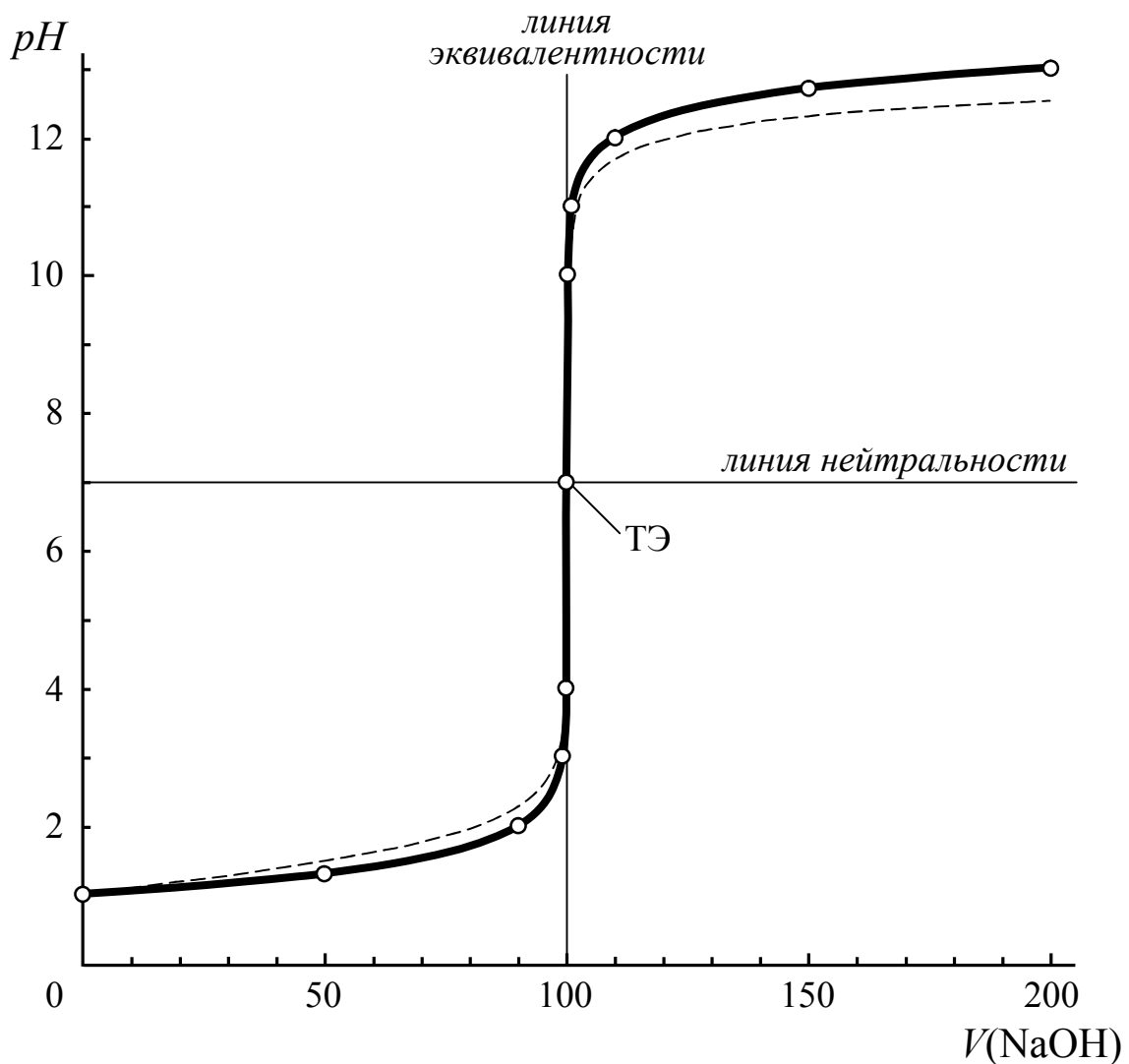
№ п.п.	Прибавлено NaOH		Осталось HCl		$[H^+]$ , моль/л	$pH$
	мл	%	мл	%		
1	0	0	100	100	$10^{-1}$	1,00
2	10	10	90	90	$9 \cdot 10^{-2}$	1,05
3	50	50	50	50	$5 \cdot 10^{-2}$	1,30
4	90	90	10	10	$10^{-2}$	2,00
5	99	99	1	1	$10^{-3}$	3,00
6	99,9	99,9	0,1	0,1	$10^{-4}$	4,00
7	<b>100 (ТЭ)</b>	<b>100</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b><math>10^{-7}</math></b>	<b>7,00</b>
8	100,1	100,1	0	0	$10^{-10}$	10,00
9	101,0	101,0	0	0	$10^{-11}$	11,00
10	110,0	110,0	0	0	$10^{-12}$	12,00
11	200,0	200,0	0	0	$10^{-13}$	13,00



Для учета изменения объема титруемого раствора концентрацию  $H^+$  следует умножить на  $\frac{V(HCl)}{V(HCl) + V(NaOH)}$ , тогда вместо выражений (А.2) и (А.4) получим соответственно:

$$pH = -\lg c_H(HCl) - \lg \left( \frac{V(HCl) - V(NaOH)}{V(HCl) + V(NaOH)} \right), \quad (A.2')$$

$$pH = -\lg K_w + \lg c_H(NaOH) + \lg \left( \frac{V(NaOH) - V(HCl)}{V(HCl) + V(NaOH)} \right). \quad (A.4')$$



**Рис. А.1.** Теоретическая кривая титрования сильной кислоты сильным основанием.

Светлыми кружками выделены данные табл. А.1. Пунктирная линия – расчет с учетом изменения объема титруемого раствора

Приложение Б. Таблицы справочных величин

**Таблица Б.1.** Плотность водных растворов кислот, щелочей и аммиака (при 20°C), г/см<sup>3</sup>

Массовая доля, %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
2	1,012	1,009	1,008	1,016	0,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,033	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,048	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,065	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,082	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,100	1,131	0,950
14	1,195	1,078	1,068	1,118	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,137	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,156	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,176	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,196	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,217	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,240	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,263	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,286	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,310	1,349	-
34	1,252	1,207	1,169	1,334	1,370	-
36	1,268	1,221	1,179	1,358	1,390	-
38	1,284	1,234	1,189	1,384	1,410	-
40	1,303	1,246	-	1,411	1,430	-
42	1,321	1,259	-	1,437	1,449	-
44	1,338	1,272	-	1,460	1,469	-
46	1,357	1,285	-	1,485	1,487	-
48	1,376	1,298	-	1,511	1,507	-
50	1,395	1,310	-	1,538	1,525	-
52	1,415	1,322	-	1,564	-	-
54	1,435	1,334	-	1,590	-	-
56	1,456	1,345	-	1,616	-	-
58	1,477	1,356	-	-	-	-
60	1,498	1,367	-	-	-	-
62	1,520	1,377	-	-	-	-
64	1,542	1,387	-	-	-	-
66	1,565	1,396	-	-	-	-
68	1,587	1,405	-	-	-	-
70	1,611	1,413	-	-	-	-
72	1,634	1,422	-	-	-	-
74	1,657	1,430	-	-	-	-
76	1,681	1,438	-	-	-	-

**Таблица Б.2.** Константы ( $K_d$ ) и показатели констант ( $pK_d$ ) диссоциации некоторых слабых электролитов (при 25°C)

Название	Формула	$K_d$	$pK_d$
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Ортоборная кислота	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Муравьиная кислота	$\text{HCOOH}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Пероксид водорода	$\text{H}_2\text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,91
		$K_2 = 6,6 \cdot 10^{-8}$	7,18
Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S}$	$K_1 = 9,5 \cdot 10^{-8}$	7,02
		$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-14}$	13,90
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
		$K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$	10,25
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
Ортофосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_1 = 7,51 \cdot 10^{-3}$	2,15
		$K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$	7,20
		$K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$	12,35
Циановодородная кислота	$\text{HCN}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

**Таблица Б.3.** Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Редокс-пара	Уравнение реакции	$E^\circ$ , В
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{NO}_3^- / \text{HNO}_2$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+0,77
$\text{I}_2 / 2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
<b><math>2\text{H}^+ / \text{H}_2</math></b>	<b><math>2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2</math></b>	<b><math>\pm 0,00</math></b>
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Li}^+ / \text{Li}$	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04

**Таблица Б.4.** Произведение растворимости (ПР) некоторых малорастворимых электролитов при 25°C

Формула	Название	ПР
AgBr	Бромид серебра	$5,3 \cdot 10^{-13}$
AgCl	Хлорид серебра	$1,8 \cdot 10^{-10}$
AgI	Иодид серебра	$8,3 \cdot 10^{-17}$
AgSCN	Тиоцианат серебра	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Хромат серебра	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Дихромат серебра	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Ag <sub>2</sub> S	Сульфид серебра	$6,3 \cdot 10^{-50}$
Al(OH) <sub>3</sub>	Гидроксид алюминия	$3,2 \cdot 10^{-34}$
BaCO <sub>3</sub>	Карбонат бария	$4,0 \cdot 10^{-10}$
BaCrO <sub>4</sub>	Хромат бария	$1,2 \cdot 10^{-10}$
BaSO <sub>4</sub>	Сульфат бария	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaCO <sub>3</sub>	Карбонат кальция	$3,8 \cdot 10^{-9}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Оксалат кальция	$2,3 \cdot 10^{-9}$
CaSO <sub>4</sub>	Сульфат кальция	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Co(OH) <sub>2</sub>	Гидроксид кобальта (II)	$1,6 \cdot 10^{-15}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	Гидроксид хрома (III)	$6,3 \cdot 10^{-31}$
CuI	Иодид меди (I)	$1,1 \cdot 10^{-12}$
CuS	Сульфид меди (II)	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	Гидроксид меди (II)	$8,3 \cdot 10^{-20}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	Гидроксид железа (II)	$7,1 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	Гидроксид железа (III)	$6,3 \cdot 10^{-38}$
MgCO <sub>3</sub>	Карбонат магния	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	Гидроксид магния	$6,0 \cdot 10^{-10}$
MnS	Сульфид марганца (II)	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ni(OH) <sub>2</sub>	Гидроксид никеля (II)	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Pb(OH) <sub>2</sub>	Гидроксид свинца (II)	$7,9 \cdot 10^{-16}$
PbI <sub>2</sub>	Иодид свинца (II)	$1,1 \cdot 10^{-9}$
PbSO <sub>4</sub>	Сульфат свинца (II)	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	Гидроксид цинка	$1,4 \cdot 10^{-17}$
ZnS	Сульфид цинка	$2,5 \cdot 10^{-22}$

## Приложение В. Расчет концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворах электролитов

Вычисления концентраций ионов водорода  $[H^+]$  и гидроксид-ионов  $[OH^-]$ , необходимых для расчета  $pH$  и  $pOH$ , в растворах кислот и оснований разной силы проводят следующим образом.

### 1. В растворах сильных электролитов:

#### Пример 1.

Вычислить  $[H^+]$  и  $pH$  0,1 н. раствора хлороводородной (соляной) кислоты  $HCl$ .

Решение:

$HCl$  – сильный электролит, поэтому

$$[H^+] = c(HCl) = 0,1 = 10^{-1} \text{ моль/л,}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-1} = 1.$$

#### Пример 2.

Вычислить  $[H^+]$  и  $pH$  0,05 М раствора хлороводородной (соляной) кислоты  $HCl$ .

Решение.

$[H^+] = C_{HCl} = 0,05 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, что можно представить следующим образом:

$$[H^+] = 10^{-2} \cdot 10^{\lg 5} = 10^{-2} \cdot 10^{0,7} = 10^{-1,3} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-1,3} = 1,3 \cdot \lg 10 = 1,3$$

или

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(\lg 5 + \lg 10^{-2}) = -(0,7-2) = 1,3$$

**Пример 3.** Вычислить  $[H^+]$  и  $pH$  0,1 М (а) и 0,1 н. (б) растворов серной кислоты.

Решение. Серная кислота  $H_2SO_4$  – сильный электролит. Уравнение диссоциации серной кислоты в водном растворе:



$$а) [H^+] = 2 \cdot C (H_2SO_4) = 2 \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-1} = \lg 10 - \lg 2 = 1 - 0,3 = 0,7$$

б) молярная концентрация серной кислоты равна  $\frac{0,1}{2}$  моль/л

$$= C(H_2SO_4)$$

$$[H^+] = 2 \cdot C(H_2SO_4) = 2 \cdot \frac{0,1}{2} = 0,1 = 10^{-1} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-1} = 1,0$$

**Пример 4.** Вычислить  $[OH^-]$ , рОН и рН 0,1 н. раствора гидроксида натрия NaOH.

Решение. NaOH – сильный электролит.

$$[OH^-] = C(NaOH) = 0,1 = 10^{-1} \text{ моль/л}$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-1} = 1$$

$$pH + pOH = 14, \text{ отсюда } pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13$$

**Пример 5.** Вычислить  $[OH^-]$ , рОН и рН 0,2 н. раствора гидроксида бария Ba(OH)<sub>2</sub>.

Решение. Ba(OH)<sub>2</sub> – сильный электролит.

Уравнение диссоциации гидроксида бария в водном растворе:



Молярная концентрация гидроксида бария равна  $\frac{0,2}{2}$  моль/л

$$= C(Ba(OH)_2)$$

$$[OH^-] = 2 \cdot C(Ba(OH)_2) = 2 \cdot \frac{0,2}{2} = 0,2 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 2 \cdot 10^{-1} = \lg 10 - \lg 2 = 1 - 0,3 = 0,7$$

$$pH + pOH = 14, \text{ отсюда } pH = 14 - pOH = 14 - 0,7 = 13,3$$

## 2. В растворах слабых электролитов:

**Пример 6.** Вычислить  $[H^+]$  и рН 0,1 М растворе уксусной кислоты CH<sub>3</sub>COOH.

Решение. CH<sub>3</sub>COOH – слабый электролит.

Уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Выражение константы диссоциации K<sub>d</sub> уксусной кислоты:

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

так как  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$ , то  $K_d = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

отсюда  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_d \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}$ , но  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(\text{CH}_3\text{COOH})$ .

Получим  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_d \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})}$ .

Если  $K_d = 1,82 \cdot 10^{-5}$  и  $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 = 10^{-1}$  моль/л, то следовательно,  $[\text{H}^+] = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,35 \cdot 10^{-3}$  моль/л

**Пример 7.** Вычислить  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{H}^+]$  и pH 0,1 н. растворе гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Решение.  $\text{NH}_4\text{OH}$  – слабый электролит.

Уравнение диссоциации гидроксида аммония:



Выражение константы диссоциации  $K_d$  гидроксида аммония:

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

так как  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ , то  $K_d = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$

отсюда  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_d \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}$ , но  $[\text{NH}_4\text{OH}] = C(\text{NH}_4\text{OH})$ .

Получим  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_d \cdot C(\text{NH}_4\text{OH})}$ .

Если  $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$  и  $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1 = 10^{-1}$  моль/л,

то, следовательно,  $[\text{OH}^-] = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Из выражения для ионного произведения воды  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$  находим  $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,34 \cdot 10^{-3}} = 0,75 \cdot 10^{-11}$  моль/л.

Находим величину  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,75 \cdot 10^{-11} = -(\lg 0,75 + \lg 10^{-11}) = 11,12$



Приложение Г. Кривые титрования

1. Кислотно-основное титрование

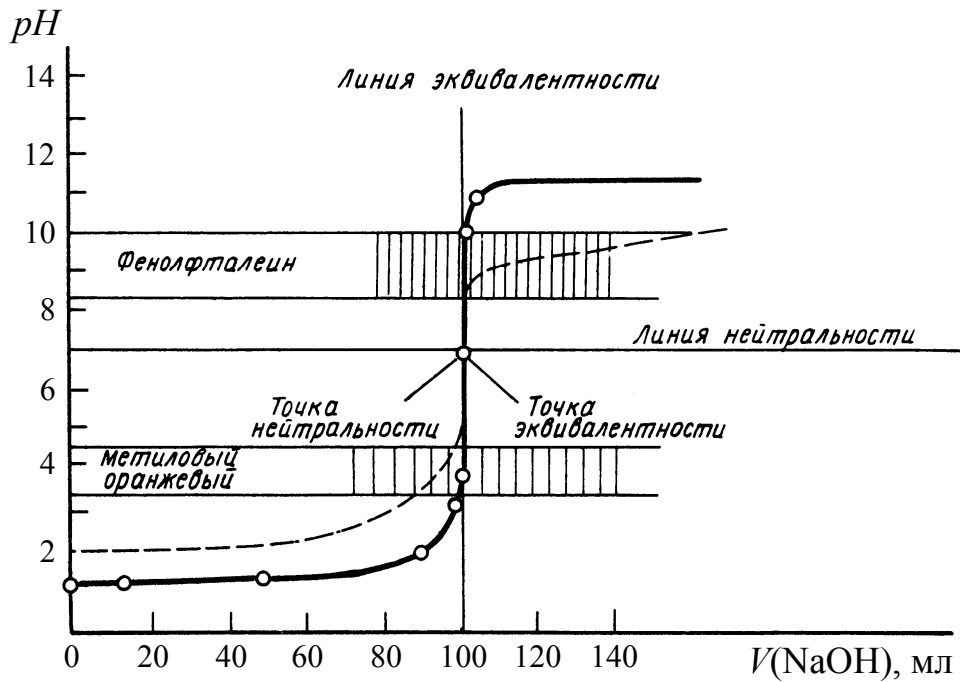


Рис. Г.1. Кривая титрования сильной кислоты (HCl) сильным основанием (NaOH).

Сплошная линия соответствует концентрациям HCl и NaOH 0,1 моль/л, пунктирная линия – концентрациям 0,01 моль/л.

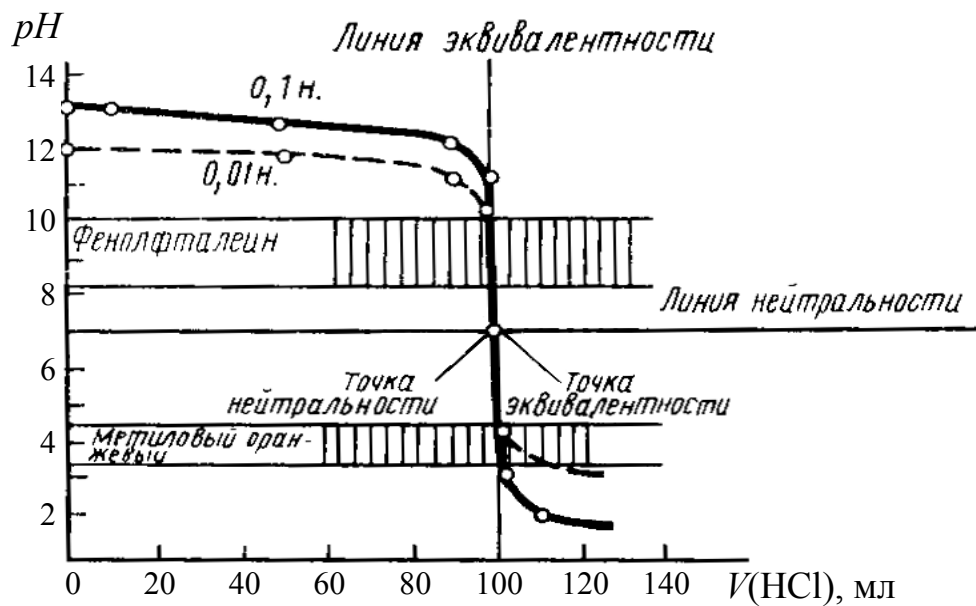


Рис. Г.2. Кривая титрования сильного основания (NaOH) сильной кислотой (HCl)

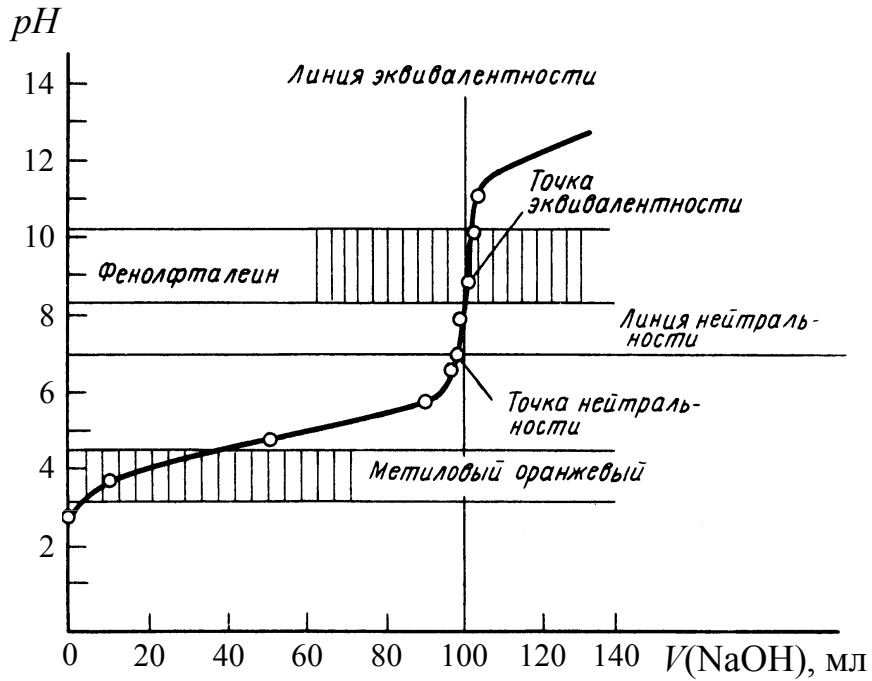


Рис. Г.3. Кривая титрования слабой кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) сильным основанием ( $\text{NaOH}$ )

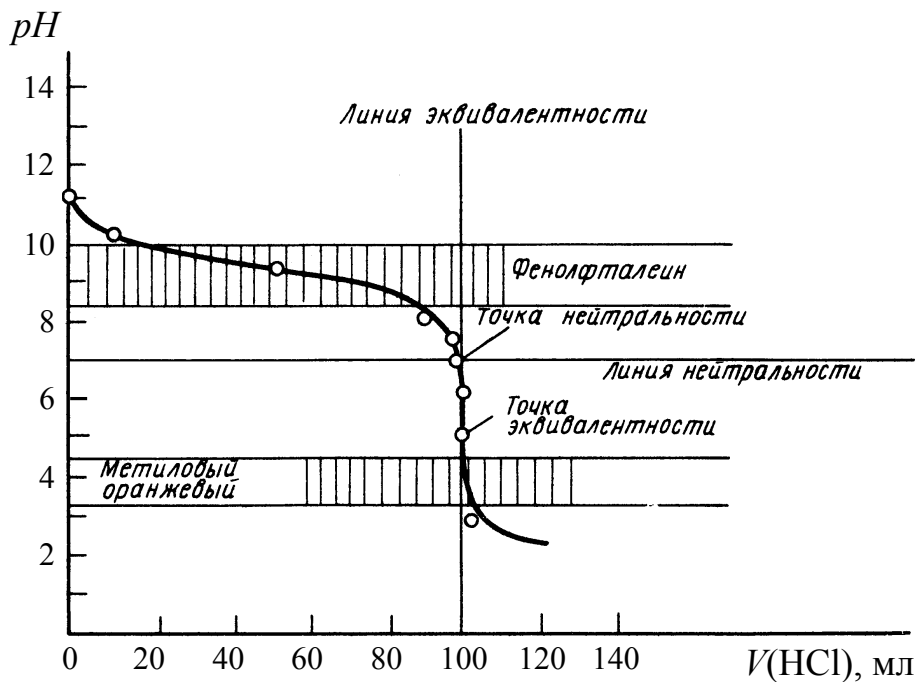
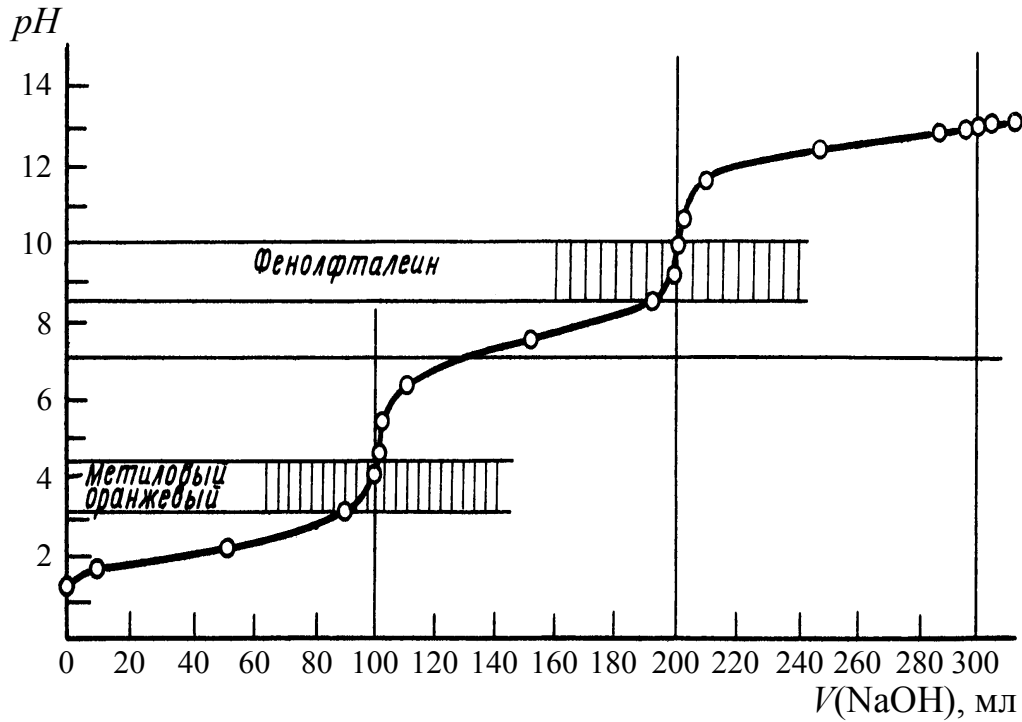
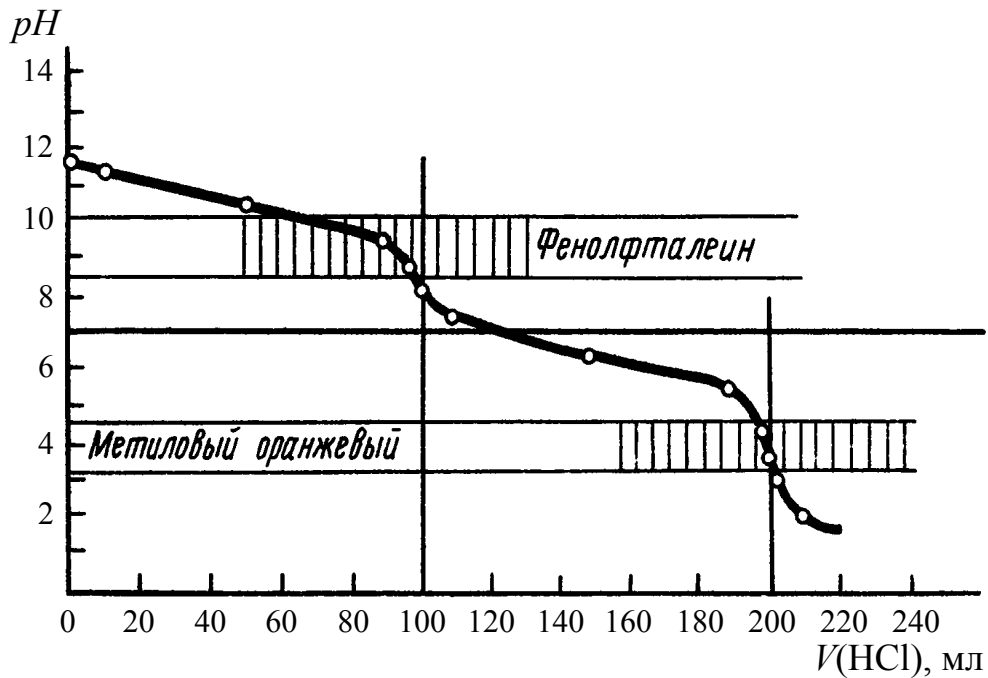


Рис. Г.4. Кривая титрования слабого основания ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) сильной кислотой ( $\text{HCl}$ )



**Рис. Г.5.** Кривая титрования трехосновной кислоты ( $H_3PO_4$ ) сильным основанием. ( $NaOH$ )



**Рис. Г.6.** Кривая титрования соли слабой двухосновной кислоты ( $Na_2CO_3$ ) сильной кислотой ( $HCl$ ).

## 2. Комплексометрическое титрование

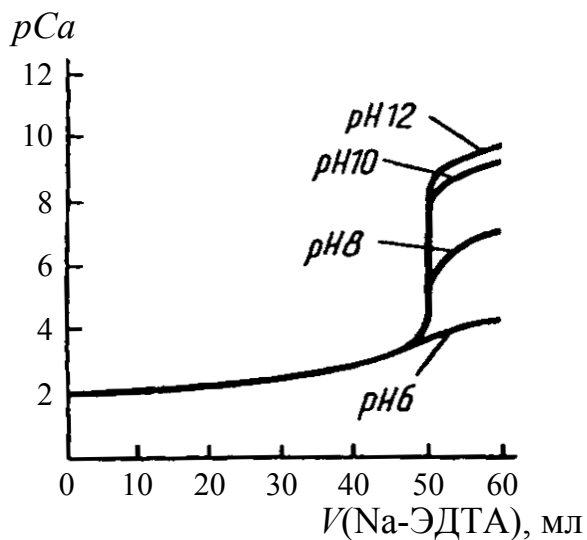


Рис. Г.7. Кривая титрования катионов кальция трилоном Б (Na-ЭДТА) при различных значениях  $pH$

## 3. Окислительно-восстановительное титрование

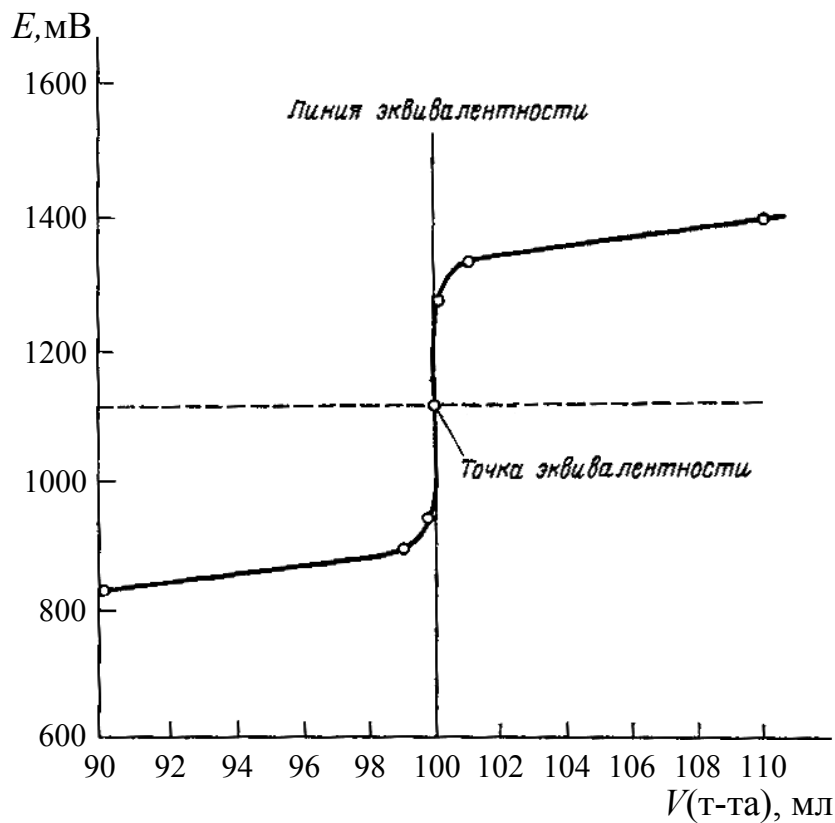


Рис. Г.8. Кривая титрования соли железа (II) солью церия (IV)

4. Осадительное титрование

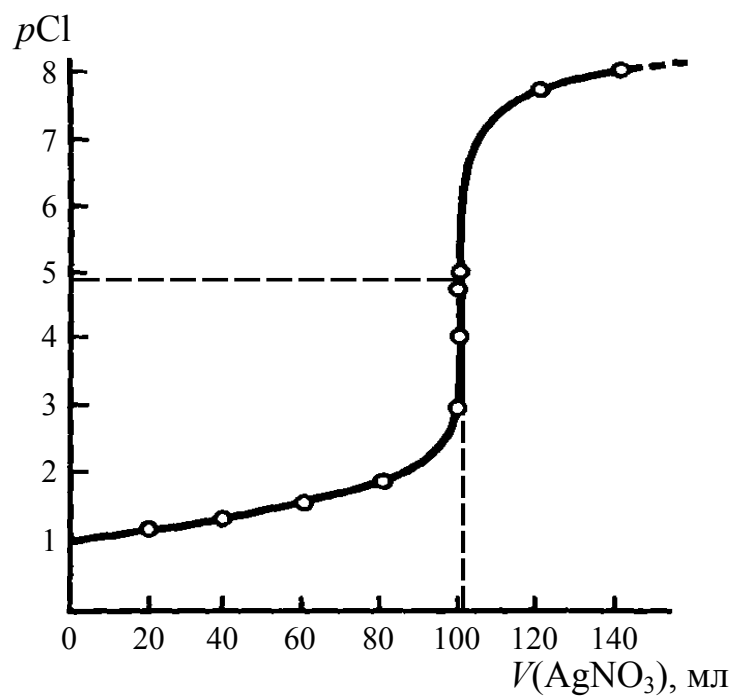


Рис. Г.9. Кривая титрования хлорид-ионов нитратом серебра

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>Глава 1.</b>	
<b>ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ</b> .....	4
<b>1.1. Основные положения аналитической химии</b> .....	4
<b>1.2. Общая схема аналитического определения</b> .....	7
<b>1.3. Общее лабораторное оборудование, химическая посуда и правила работы с ней</b> .....	8
<b>1.4. Подготовка лабораторной посуды к работе</b> .....	19
<b>1.4.1. Мытье химической посуды</b> .....	19
<b>1.4.2. Проверка вместимости мерной посуды</b> .....	21
<b>1.5. Химические реактивы и правила работы с ними</b> .....	21
<b>1.6. Общие сведения о весах и правилах взвешивания</b> .....	23
<b>1.6.1. Взвешивание на механических весах</b> .....	23
<b>1.6.2. Взвешивание на электронных весах</b> .....	27
<b>1.6.2.1. Весы лабораторные тип JW-1 (технические)</b> ..	27
<b>1.6.2.2. Весы лабораторные электронные тип НТ, НТР (аналитические)</b> .....	30
<b>1.7. Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории</b> .....	33
<b>1.8. Математическая обработка результатов химического анализа</b> .....	35
<b>1.8.1. Точность числовых величин</b> .....	35
<b>1.8.2. Значащие цифры и правила округления чисел</b> ....	37
<b>1.8.3. Классификация погрешностей</b> .....	39
<b>1.8.4. Метрологическая оценка результатов химического анализа</b> .....	41
<b>1.8.5. Обнаружение промахов</b> .....	44
<b>Глава 2.</b>	
<b>ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ТИТРИМЕТРИЯ)</b> .....	48
<b>2.1. Сущность титриметрии</b> .....	48
<b>2.2. Растворы в титриметрии</b> .....	50
<b>2.2.1. Классификация растворов</b> .....	50
<b>2.2.2. Способы выражения состава раствора</b> .....	51
<b>2.2.3. Приготовление растворов</b> .....	56

2.3. Методы титриметрического анализа.....	60
2.4. Кривые титрования.....	64
2.5. Условия титрования.....	65

### Глава 3.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ).....67

3.1. Сущность кислотно-основного титрования.....	67
3.2. Кислотно-основные индикаторы ( <i>pH</i> -индикаторы)....	67
3.3. Кривые титрования и выбор индикатора.....	71
3.4. Погрешности кислотно-основного титрования.....	79
3.5. Порядок титрования.....	81
3.6. Лабораторные работы.....	83

*Работа 1.* Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .....83

*Работа 2.* Приготовление раствора гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  с концентрацией приблизительно 0,1 н...87

*Работа 3.* Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте .....89

*Работа 4.* Определение серной кислоты в растворе (*контрольная задача*) .....91

*Работа 5.* Приготовление раствора хлороводородной (соляной) кислоты  $\text{HCl}$  с концентрацией приблизительно 0,1 н.....93

*Работа 6.* Стандартизация раствора хлороводородной кислоты .....95

*Работа 7.* Определение карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворе (*контрольная задача*).....97

*Работа 8.* Определение гидроксида натрия и карбоната натрия при совместном присутствии в растворе (*контрольная задача*).....99

*Работа 9.* Определение содержания аммиака  $\text{NH}_3$  в солях аммония методом обратного титрования.....103

*Работа 10.* Определение карбонатной жесткости воды.....106

## Глава 4.

### КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

(КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ) ..... 110

4.1. Сущность комплексонометрии ..... 110

4.2. Индикаторы в комплексонометрии ..... 111

4.3. Лабораторные работы ..... 112

*Работа 11.* Определение общей жесткости воды ..... 112

*Работа 12.* Определение кальция в воде ..... 115

## Глава 5.

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ

ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСМЕТРИЯ) ..... 118

5.1. Сущность окислительно-восстановительного титрования ..... 118

5.2. Методы окислительно-восстановительного титрования ..... 120

5.2.1. Перманганатометрическое титрование (перманганатометрия) ..... 120

5.2.2. Иодометрическое титрование (иодометрия) ..... 121

5.3. Лабораторные работы ..... 122

*Работа 13.* Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты путем разбавления ..... 122

*Работа 14.* Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте ..... 124

*Работа 15.* Определение железа в растворе соли Мора (контрольная задача) ..... 126

*Работа 16.* Определение нитрит-ионов  $\text{NO}_2^-$  ..... 128

*Работа 17.* Определение общей окисляемости воды .... 130

*Работа 18.* Стандартизация раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по перманганату калия ..... 133

*Работа 19.* Определение свободного иода  $\text{I}_2$  в растворе (контрольная задача) ..... 135

*Работа 20.* Определение меди в растворе сульфата меди (II) (контрольная задача) ..... 137



<b>Глава 6.</b>	
<b>ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ ОСАЖДЕНИЯ (ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ)</b>	140
<b>6.1. Сущность осадительного титрования</b>	140
<b>6.2. Методы осадительного титрования</b>	141
<b>6.2.1. Аргентометрическое титрование             (аргентометрия)</b>	141
<b>6.2.2. Тиоцианатометрическое титрование             (тиоцианатометрия)</b>	142
<b>6.3. Лабораторные работы</b>	143
<i>Работа 21. Стандартизация раствора нитрата             серебра</i>	143
<i>Работа 22. Определение хлорида натрия             в растворе (контрольная задача)</i>	145
<i>Работа 23. Определение содержания хлорид-ионов             в воде</i>	147
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	150
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	151
<b>Приложение А. Построение теоретической кривой         кисотно-основного титрования</b>	151
<b>Приложение Б. Таблицы справочных величин</b>	154
<b>Приложение В. Расчет концентрации ионов водорода         и гидроксид-ионов в растворах         электролитов</b>	158
<b>Приложение Г. Кривые титрования</b>	161

Учебное издание

*Котов В. В., Шапошник А. В., Науменко Л. Ф.,  
Ткаченко С. В., Решетникова А. К., Емельянов Д. Е.,  
Соколова С. А., Дьяконова О. В., Перегончая О. В.,  
Нетесова Г. А.*

## **Практикум по аналитической химии. Титриметрический анализ**

Учебное пособие

Редактор М. Н. Изюмцева

Компьютерная верстка С. В. Ткаченко

Подписано в печать 21.10.2012 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага офсетная. П. л. 10,5. Гарнитура Таймс.

Печать офсетная. Тираж 300 экз. Заказ №

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Воронежский  
государственный аграрный университет имени императора Петра I»

Типография ФГБОУ Воронежский ГАУ

394087, Воронеж, ул. Мичурина, 1

Отпечатано с оригинал-макета заказчика. Ответственность за содержание  
предоставленного оригинал-макета типография не несет.

Требования и пожелания излагайте авторам данного издания.