



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**
**«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНСТВА ПО ЗДРАВООХРАНЕНИЮ
И СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ»**

Кафедра общей химии

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Учебно-методическое пособие для аудиторной и внеаудиторной
подготовки студентов фармацевтического факультета**

**Под редакцией доктора педагогических наук, профессора
Литвиновой Татьяны Николаевны**

**Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов
России в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по специальности 060198 (040500) – Фармация**

**Краснодар
2007 г.**

Составители:

доцент кафедры общей химии КГМУ, к.х.н. Овчинникова С.А., ст.
преподаватель кафедры общей химии КГМУ, к.х.н. Ненашева Л.В.,
ассистент кафедры общей химии КГМУ Юдина Т.Г.

Под редакцией зав. кафедрой общей химии КГМА, профессора, д.п.н.
Т.Н. Литвиновой.

Рецензенты:

- зав. кафедрой общей химии Волгоградской государственной медицин-
цинской академии профессор, д.х.н. **Брель А.К.**
- зав. кафедрой бионеорганической и биофизической химии Яро-
славской государственной медицинской академии, доцент, к.х.н.
Т.Ю. Широкова.

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с про-
граммой по аналитической химии для студентов фармацевтических
институтов и фармацевтических факультетов медицинских вузов
(2002 г.).

**Рекомендовано к изданию УМО МЗ и СР РФ
№ 36 от 15.01. 2007 года.**

Предисловие

Под количественным анализом подразумевают любые количественные определения состава вещества или смеси веществ, в том числе определение элементного состава, количества функциональных групп, количества примесей и т.д.

Результаты количественных определений весьма важны при исследовании в области химии, фармации, биологии, медицины и других наук.

В фармации методы количественного анализа необходимы при создании новых лекарственных препаратов, для контроля их качества при изготовлении и хранении.

Цель данного учебно-методического пособия – помощь студентам в изучении основ гравиметрического и титриметрических методов анализа.

Учебно-методическое пособие включает: цели изучения данного раздела аналитической химии, учебно-целевые вопросы, краткую теоретическую часть, обучающие задачи, учебно-исследовательские лабораторные работы (УИЛР), задачи для самостоятельного решения с ответами.

В конце каждой темы приводятся примеры тестовых вопросов, содержание итоговой контрольной работы, примеры контрольных билетов.

Аудиторная и внеаудиторная работа студентов, направленная на сознательное усвоение раздела аналитической химии «Количественный химический анализ», включает:

- 1) изучение теоретического материала с использованием лекций, основной и дополнительной учебной литературы;
- 2) подготовка ответов на вопросы к занятиям;
- 3) решение задач;
- 4) выполнение УИЛР и оформление отчета по ним;
- 5) подготовка к текущему и итоговому контролю знаний и умений по каждой теме

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Перед выполнением любого опыта внимательно ознакомьтесь с его описанием. Обратите внимание на те пункты, в которых указано: **ОСТОРОЖНО!**
2. Употребляя реактивы общего пользования, поддерживайте на столе порядок расположения склянок с растворами и веществами: не перемещайте их на другое место, ставьте на столе так, чтобы надпись на склянке была хорошо видна всем работающим за столом. Склянки с летучими веществами после использования немедленно закрывайте пробками. Не переносите пробки из одних склянок в другие.
3. Особо осторожно работайте с летучими ядовитыми веществами, пользуйтесь для этого вытяжным шкафом. В описании опыта эти условия всегда указываются.
4. Воспламенившиеся горючие вещества немедленно накройте негорючим предметом, засыпьте песком. Если создается большой очаг пожара, пользуйтесь огнетушителем.
5. Пользуясь концентрированными кислотами и щелочами, не допускайте попадания их на руки, одежду и лицо. Во всех несчастных случаях пользуйтесь аптечкой.
6. В учебной комнате студенты работают самостоятельно, пользуясь руководством к лабораторным занятиям, в случае необходимости обращаются за консультацией к преподавателю.
7. При выполнении лабораторной работы точно соблюдайте порядок и последовательность операций, указанных в руководстве.
8. К выполнению следующего опыта приступайте только после того, как в лабораторном журнале будут оформлены в записи результаты предыдущего опыта.
9. Каждый студент ведет лабораторный журнал, в котором кратко и точно отмечаются все наблюдения, сделанные при выполнении опытов, уравнения реакций, расчеты и т. д. Ведение лабораторного журнала контролируется и оценивается преподавателем.
10. По окончании работы уберите рабочее место и приведите в порядок склянки общего пользования. Вымойте посуду. Качество уборки рабочих мест проверяет дежурный, который уходит из учебной комнаты последним.

**ЭКОНОМЬТЕ РЕАКТИВЫ! СОБЛЮДАЙТЕ ЧИСТОТУ!
БЕРЕГИТЕ ИМУЩЕСТВО!
НЕ НАРУШАЙТЕ ПРАВИЛ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ!**

ВВЕДЕНИЕ

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Количественный анализ вещества – это экспериментальное определение концентрации химических элементов или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения.

Количественный анализ широко применяется в фармацевтическом анализе и является составной частью фармакопейного анализа лекарственного препарата.

Классификация методов количественного анализа

Методы количественного анализа классифицируют на химические, физико-химические и физические.

Химические методы анализа включают гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы.

Гравиметрические методы основаны на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы, в элементном виде или в виде соединения с точно известным составом.

Титриметрические методы основаны на измерении объема реагента (титранта), затраченного на реакцию с определяемым веществом.

Физико-химические и физические (инструментальные) методы основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами вещества и их количественным составом.

Метрологические характеристики методов количественного анализа

В результатах аналитических определений, как и в любых измерениях, всегда содержатся некоторые погрешности. Эти погрешности необходимо оценить количественно, чтобы понять, насколько достоверны полученные результаты.

Для выявления погрешностей и их численной оценки количественный анализ повторяют несколько раз, то есть проводят параллельные определения.

Параллельные определения – это результаты единичных определений для одной пробы, полученные практически в одинаковых условиях.

Абсолютной погрешностью (ошибкой) называют разность между найденным значением величины x_i и истинным ее значением μ :

$$\Delta x = x_i - \mu.$$

Абсолютные погрешности по знаку могут быть положительными и отрицательными.

Относительная погрешность равна отношению абсолютной погрешности к истинному значению определяемой величины. Ее выражают в долях или процентах:

$$\Delta x / \mu = (x_i - \mu) / \mu .$$

Относительные погрешности обычно берутся по модулю.

При проведении аналитических определений истинное значение определяемой величины неизвестно, так как определения проводят именно с целью узнать его. В таких случаях по полученным данным вычисляют арифметическое среднее из результатов единичных определений:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n) / n,$$

где n – число определений.

Для количественной оценки погрешностей определений используют такие метрологические характеристики, как правильность и воспроизводимость.

Правильность результата количественного анализа характеризует степень близости арифметического среднего и истинного значения определяемой величины.

Воспроизводимость результата количественного анализа характеризует степень близости результатов единичных определений друг к другу.

Правильность и воспроизводимость результата анализа зависят от типа погрешности. Чаще всего погрешности классифицируют по характеру вызывающих их причин. При такой классификации выделяют погрешности грубые, систематические и случайные.

Грубые погрешности (промахи) обусловлены несоблюдением методики анализа, резко искажают результаты анализа. Они устраняются при повторном проведении анализа с соблюдением условий, предусмотренных методикой анализа.

Систематические погрешности – это погрешности одного знака, вызываемые постоянно действующей причиной.

Систематические погрешности характеризуют правильность анализа, поэтому они должны быть выявлены и устранены.

Случайные погрешности – это погрешности неопределенные по величине и знаку.

Случайные погрешности характеризуют воспроизводимость анализа. Случайные погрешности оценивают методами математической статистики.

Обработка результатов химического анализа методами математической статистики

Обычно аналитик имеет реальное число ($n < 20$) результатов параллельных определений, которое называют **выборочной совокупностью**. Оптимальный рекомендуемый объем выборки при анализе, например, лекарственных препаратов, составляет $n = 5$.

Относительная вероятность результатов в выборочной совокупности при выполнении аналитических определений описывается распределением *Стьюдента*.

При обработке данных выборочной совокупности в соответствии с распределением Стьюдента рассчитывают следующие метрологические параметры.

1. Арифметическое среднее для выборки из n результатов:

$$\bar{x} = (\sum x_i) / n$$

2. Отклонение от арифметического среднего: $d_i = x_i - \bar{x}$

3. Дисперсию, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего: $s^2 = [\sum (x_i - \bar{x})^2] / (n - 1)$.

4. Стандартное отклонение: $s = \sqrt{\frac{[\sum (x_i - \bar{x})^2]}{n - 1}}$

5. Стандартное отклонение среднего $s_{\bar{x}}$: $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$

6. Относительное стандартное отклонение: $s_r = \frac{s}{\bar{x}}$

Дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа. Чем меньше s_r , тем лучше воспроизводимость анализа.

7. Доверительный интервал – это интервал, в котором с заданной вероятностью P находится действительное значение определяемой величины: $\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$,

где $\Delta \bar{x}$ – полуширина доверительного интервала.

Доверительная вероятность P – вероятность нахождения действительного значения определяемой величины в пределах доверительного интервала. В фармацевтическом анализе при контроле качества лекарственных препаратов доверительную вероятность принимают равной $P = 0,95 = 95\%$.

8. **Полуширина доверительного интервала:** $\Delta \bar{x} = t_{P,n} \cdot s / \sqrt{n}$,

где $t_{P,n}$ – коэффициент нормирования отклонений (коэффициент Стьюдента), который зависит от доверительной вероятности P и объема выборки n (таблица 1 приложения).

9. **Относительная ошибка среднего результата:**

$$\bar{\varepsilon} = (\Delta \bar{x} / \bar{x}) \cdot 100\%.$$

Результаты анализа обычно представляют в следующем виде:

$$\bar{x} \pm s_{\bar{x}} \quad \text{или} \quad \bar{x} \pm \Delta \bar{x}.$$

Результаты статистической обработки данных количественного анализа можно представить в виде следующих таблиц.

Результаты математической обработки экспериментальных данных

Таблица отклонений

x_i	$d_i = x_i - \bar{x}$	$d_i^2 = (x_i - \bar{x})^2$

Итоговая таблица

x_i	
n	
\bar{x}	
s	
$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	

Доверительный интервал характеризует как воспроизводимость результатов определения, так и позволяет установить наличие систематической погрешности, если известно действительное содержание определяемого компонента. Для этого используют t -критерий Стьюдента, который рассчитывают по формуле:

$$t = |\bar{\varepsilon} - \mu| \cdot \sqrt{n} / s.$$

Рассчитанное значение t сравнивают с табличной величиной критерия Стьюдента при заданной доверительной вероятности $P = 0,90$ и числе определений n . Если $t > t_{табл.}$, то между средним \bar{x} и истинным значением μ имеется статистически значимое различие, то есть существует систематическая погрешность.

Относительную величину систематической погрешности рассчитывают по формуле:

$$\delta = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \cdot 100 \%$$

Исключение грубых промахов

Перед обработкой данных с применением математической статистики необходимо выявить промахи и исключить их из числа рассматриваемых результатов выборочной совокупности. Выявление сомнительных результатов анализа проводят с помощью Q -критерия.

Для этого результаты анализа вначале располагают в порядке возрастания их численного значения. Затем для крайних значений – минимального x_1 и максимального x_n – вычисляют величину Q :

$$Q' = (x_2 - x_1)/R; \quad Q'' = (x_n - x_{n-1})/R,$$

где x_2 и x_{n-1} – значения результатов, ближайших по величине к крайним значениям;

$R = x_n - x_1$ – *размах варьирования* – это разность наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности.

Полученные значения Q сравнивают с табличными значениями $Q_{табл.}$ при доверительной вероятности $P = 0,90$ и объеме выборки n (табл. 2 приложения). Если $Q > Q_{табл.}$, то выпадающий результат является промахом и его отбрасывают при расчете арифметического среднего. В противном случае выборка считается однородной.

Обучающие задачи

№ 1

При проведении пяти параллельных определений железа в образце гравиметрическим методом получены следующие результаты массовой доли в %: 10,42; 10,38; 10,35; 10,23; 10,20. Установите, имеются ли грубые промахи, или рассматриваемая выборка однородна.

Решение:

Проведем оценку грубых промахов с использованием Q -критерия.

Предположим, что сомнительным значением является величина 10,42. Согласно вышеприведенным формулам, имеем:

$$Q = (10,42 - 10,38) / (10,42 - 10,20) = 0,18.$$

Табличное значение $Q_{\text{табл}}$ при $n = 5$ и $P = 0,90$ (табл. 2 приложения) равно 0,64. Следовательно, значение 10,42 не является грубым промахом. Выборка однородна.

№ 2

При проведении четырех параллельных определений магния в растворе гравиметрическим методом получены следующие результаты в г/л: 1,367; 1,312; 1,372; 1,320. Рассчитайте стандартное отклонение среднего результата.

Решение:

1. Рассчитываем среднее значение \bar{x} , отклонения d_i и сумму квадратов отклонений $\sum d_i^2$:

$$\bar{x} = (1,367 + 1,312 + 1,372 + 1,320) / 4 = 1,342;$$

$$\sum d_i^2 = 0,000625 + 0,000900 + 0,000900 + 0,000484 = 0,002909$$

Таблица отклонений

x_i	$d_i = x_i - \bar{x}$	$d_i^2 = (x_i - \bar{x})^2$
1,367	0,025	0,000625
1,312	-0,03	0,000900
1,372	0,03	0,000900
1,320	-0,022	0,000484

2. Определяем стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0,002909}{3}} = 0,031.$$

3. Рассчитываем стандартное отклонение среднего:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0,031}{\sqrt{3}} = 0,018.$$

Интервал содержания магния в растворе: $1,342 \pm 0,018$.

№ 3

Ионы лития определили гравиметрическим методом и получили следующие результаты в мг/л: 50,40; 50,35; 50,20; 50,47. Представьте окончательный результат в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95.

Решение:

1. Рассчитываем среднее значение \bar{x} , отклонения d_i и сумму квадратов отклонений $\sum d_i^2$:

$$\bar{x} = (50,40 + 50,35 + 50,20 + 50,47) / 4 = 50,36;$$

$$\sum d_i^2 = 0,0016 + 0,0001 + 0,0256 + 0,0121 = 0,0394$$

Таблица отклонений

x_i	$d_i = x_i - \bar{x}$	$d_i^2 = (x_i - \bar{x})^2$
50,40	0,04	0,0016
50,35	-0,01	0,0001
50,20	-0,16	0,0256
50,47	0,11	0,0121

2. Определяем стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0,0394}{3}} = 0,114.$$

3. Рассчитываем полуширину доверительного интервала среднего при $n=4$ и $P = 0,95$:

$$\Delta \bar{x} = \frac{t_{P,n} \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 0,114}{\sqrt{4}} = 0,18.$$

Коэффициент Стьюдента берем из табл. 1 приложения $t_{P,n} = 3,18$.

4. Доверительный интервал среднего: $\bar{x} \pm \Delta \bar{x} = 50,36 \pm 0,18$.

Итоговая таблица

x_i	50,40; 50,35; 50,20; 50,47
n	4
\bar{x}	50,36
s	0,114
$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	50,36 \pm 0,18

№ 4

Проведен анализ лекарственного препарата калагель на содержание в нем фармакологически активного вещества гидрохлорида лидокаина. В семи параллельных определениях содержание активного компонента составило в %: 100,10; 100,50; 100,70; 101,00; 101,30; 101,40; 101,40. Охарактеризуйте методику по воспроизводимости среднего результата и правильности при доверительной вероятности $P = 0,95$, если истинное значение $\mu = 100\%$.

Решение:

1. Рассчитываем среднее значение \bar{w} :

$$\bar{w} = (100,10+100,50+100,70+101,00+101,30+101,40+101,40)/7=100,91;$$

отклонения Δw_i и сумму квадратов отклонений $\sum \Delta w_i^2$: $\sum \Delta w_i^2 = 1,51$.

Таблица отклонений

w_i	$\Delta w_i = w_i - \bar{w}$	Δw_i^2
100,10	-0,8	0,64
100,50	-0,4	0,16
100,70	-0,2	0,04
101,00	0,1	0,01
101,30	0,4	0,16
101,40	0,5	0,25
101,40	0,5	0,25

2. Определяем стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum \Delta w_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1,51}{6}} = 0,5.$$

3. Рассчитываем полуширину доверительного интервала среднего при $n=7$ и $P=0.95$:

$$\Delta \bar{w} = \frac{t_{p,n} \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{2,45 \cdot 0,5}{\sqrt{7}} = 0,46.$$

Коэффициент Стьюдента берем из табл. 1 приложения $t_{p,n} = 2,45$.

4. Доверительный интервал среднего: $\bar{w} \pm \Delta \bar{w} = 100,91 \pm 0,46$.

5. Относительная ошибка среднего результата:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{0,46}{100,91} \cdot 100 \% = 0,46 \%$$

Итоговая таблица

w_i	100,10; 100,50; 100,70; 101,00; 101,30; 101,40; 101,40
n	7
\bar{w}	100,91
s	0,50
$\bar{w} \pm \Delta \bar{w}$	100,91 \pm 0,50
$\bar{\varepsilon}$	0,46

Истинное значение $\mu = 100\%$ лежит за пределами доверительного интервала. Следовательно, методика содержит систематическую ошибку. Аналогичный результат дает расчет t -критерия:

$$t = \left| \bar{w} - \mu \right| \cdot \sqrt{\frac{n}{s}} = \left| 100,91 - 100 \right| \cdot \sqrt{\frac{7}{0,50}} = 4,82.$$

При $P = 0,95$ и $n = 7$ $t_{\text{табл}} = 2,45$. Поскольку $t > t_{\text{табл}}$, то методика дает систематическую ошибку.

Тема 1. Гравиметрические методы анализа

Краткая теоретическая часть

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного либо в элементном виде, либо в виде соединения определенного состава.

Определяемый компонент выделяют обычно методами отгонки и осаждения.

Методами отгонки определяют летучие вещества и воду. При прямой отгонке определяемый компонент количественно выделяют в виде летучего соединения и поглощают специфическим поглотителем. По увеличению массы последнего вычисляют массу определяемого компонента.

В косвенных методах массу летучего компонента определяют по разности масс навески исследуемого вещества до отгонки и после отгонки.

В методах осаждения навеску исследуемого вещества переводят в раствор, затем определяемый компонент осаждают в виде малорастворимого соединения. Полученный осадок фильтруют, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают. По массе полученного соединения вычисляют содержание определяемого компонента.

Форма осаждения – соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают.

К форме осаждения предъявляют следующие требования:

- 1) растворимость осадка должна быть настолько малой, чтобы осаждение было количественным (потеря вещества за счет неполноты осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/дм³);
- 2) полученный осадок должен быть чистым и легкофильтруемым (крупнокристаллическим, если осадок кристаллический и хорошо скоагулированным, если он аморфный);
- 3) осаждаемая форма должна при высушивании или прокаливании полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Гравиметрическая (весовая) форма – это соединение, в виде которого взвешивается определяемый элемент.

Гравиметрическая форма и форма осаждения могут представлять собой одно и то же соединение, а могут отличаться по своему химическому составу. Примеры:

Форма осаждения	AgCl	BaSO ₄	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃	MgNH ₄ PO ₄
Гравиметрическая форма	AgCl	BaSO ₄	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇

Гравиметрическую форму получают из формы осаждения либо высушиванием, либо прокаливанием до постоянной массы. При прокаливании нередко происходит изменение химического состава осадка.

К гравиметрической форме предъявляют следующие требования:

- 1) состав гравиметрической формы должен точно соответствовать химической формуле;
- 2) она должна обладать химической устойчивостью к компонентам воздуха (пары воды, CO₂ и т.д.) и быть термически устойчивой в широком интервале температур;
- 3) желательно малое содержание определяемого элемента в гравиметрической форме, чтобы ошибки в определении ее массы в меньшей мере сказывались на результатах анализа.

Применение в фармации

Гравиметрический метод применяют при анализе многих веществ, в том числе и фармацевтических препаратов, на содержание летучих компонентов, влаги, золы. Этим методом может быть количественно определено содержание основного компонента в ряде лекарственных препаратов, например, сульфатов натрия, магния и хинина, атропина, гидробромида тиамин, салициловой кислоты, аспирина и др.

Проведение таких определений рекомендуется соответствующими фармакопейными статьями на лекарственные препараты.

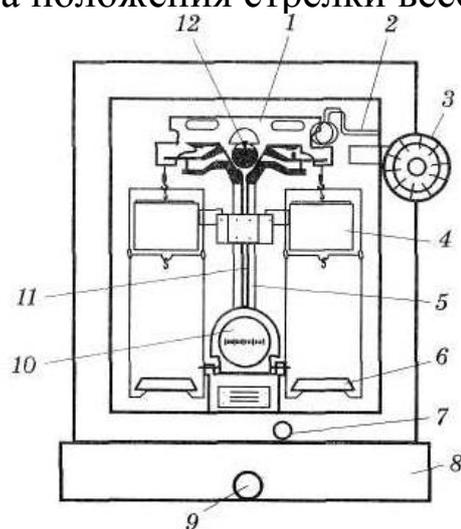
Высокая точность и надежность (несмотря на длительность) гравиметрического анализа позволяет также использовать его в качестве арбитражного метода при получении сомнительных результатов другими методами.

Весы

Измерения массы в химическом анализе проводятся посредством лабораторных технохимических (рис. 1, а) и аналитических (рис. 1, б) весов. Технохимические весы используются для взвешивания навесок, не требующих высокой точности. Они применяются для взвешивания веществ массой от 0,05 до 100 г. Погрешность взвешивания составляет от 5 до 500 мг. Для более точных измерений применяют аналитические весы, они рассчитаны на предельную нагрузку 200 г. Наиболее часто в лабораториях используют аналитические демпферные весы. Они имеют погрешность от 0,01 до 2 мг. Отличительная особенность аналитических демпферных весов заключается в специальных устройствах (демпферах), с помощью которых быстро прекращаются колебания коромысла и стрелки. В этих весах имеется устройство для навешивания на коромысло и снятия с него малых навесок, а также световой экран для отсчета положения стрелки весов.



а



б

Рис. 1. Весы: а) технохимические; б) аналитические

б) 1 — коромысло; 2 — система рычагов; 3 — вращающийся лимб; 4 — демпферы; 5 — колонка; 6 — чашки; 7 — рукоятка для перемещения шкалы; 8 — основание; 9 — ручка арретира; 10 — экран; 11 — стрелка; 12 — призма

Показания аналитических весов должны быть точными и воспроизводимыми. Относительная ошибка результатов определения не должна превышать 0,1-0,2%, поэтому масса образца должна, как минимум, достигать 100 мг. Если массу образца определяют по разности результатов двух взвешиваний, то масса образца должна быть не менее 200 мг. Аналитические весы должны быть достаточно чувствительными. Чувствительность весов показывает, сколько миллиграмм-

мов или десятых долей миллиграмма надо прибавить или убрать, чтобы достичь точки равновесия.

С увеличением нагрузки на чашки чувствительность весов уменьшается, т.е. чем больше масса взвешиваемого объекта, тем слабее реакция весов на изменение веса.

Основные правила пользования аналитическими весами

1. Масса груза, взвешиваемого на весах, должна быть менее 200 г.
2. Температура предметов и веществ должна быть комнатной.
3. Вещества помещают в специальную тару (бюксы, часовые стекла, тигли) и кладут на левую чашку весов, а разновесы на правую.
4. Гири и взвешиваемые предметы вносят через боковые стенки футляра, ставят и снимают с чашек только при арретировании; гири всегда берут пинцетом.
5. Нулевую точку весов проверяют до и после каждого взвешивания; предмет и гири во избежание перекоса чашек размещают на их середине.
6. При взвешивании грузы сначала уравнивают гирями, а затем кольцами. Миллиграммы и десятые доли миллиграмма определяют по положению микрошкалы.
7. Закончив взвешивание, весы арретируют, записывают результаты, затем снимают с чашек гири и груз, поднимают кольца, протирают чашки и закрывают дверцы шкафа весов.
8. Весы необходимо содержать в чистоте, оберегать от резких ударов, толчков и сотрясений. Не разрешается опираться на доску, на которой стоят весы во избежание нарушения горизонтальности установки весов и их показаний.

Обучающие задачи

№ 1

Вычислите фактор пересчета при определении сульфат-иона в виде BaSO_4 .

Решение:

1. Составляем схему реакции: $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$.

$$2. \quad F = \frac{a \cdot M_{\text{определяемого компонента}}}{b \cdot M_{\text{равновесной формы}}}$$

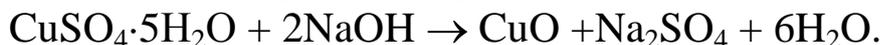
$$3. \quad F = \frac{1 \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}}{1 \cdot M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{96}{233} = 0,4120$$

№ 2

Какую навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы после осаждения гидроксидом натрия и прокаливания полученного осадка получилось 0,4000 г CuO ?

Решение:

1. Составляем уравнение реакции:



2. Массу определяемого вещества находим по формуле:

$$m(\text{A}) = m(\text{A}_1) \cdot F$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = m(\text{CuO}) \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuO})};$$

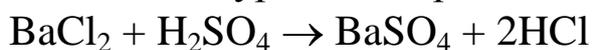
$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,4000 \cdot \frac{1}{1} \cdot \frac{249,7}{79,54} = 1,256 \text{ г.}$$

№ 3

Навеску технического BaCl_2 массой 0,5850 г осадил и прокалил. Масса осадка составила 0,5642 г. Вычислите массовую долю Ba (%) в образце.

Решение:

1. Составляем уравнение реакции:



2. Определяем массовую долю Ba (%) по формуле:

$$w(\text{A}) = \frac{m(\text{A}_1) \cdot F}{q} \cdot 100 \%$$

$$3. F = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(\text{Ba}^{2+})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{1}{1} \cdot \frac{137,3 \text{ г/моль}}{233,3 \text{ г/моль}} = 0,5885 .$$

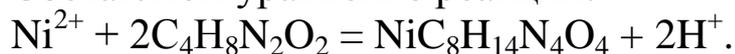
$$4. w_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{0,5642 \text{ г}}{0,5850 \text{ г}} \cdot 0,5885 \cdot 100 \% = 56,75 \%$$

№ 4

Рассчитайте оптимальный (полуторакратный) объем осадителя диметилглиоксима $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ($w = 1\%$, $\rho = 1 \text{ г/см}^3$) для гравиметрического определения никеля (II) в виде $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. Масса никеля (II) в растворе равна 0,025 г.

Решение:

1. Составляем уравнение реакции:



2. Объем осадителя находим по формуле:

$$V = 1,5 \cdot \frac{a}{v} \cdot \frac{M(\text{B})}{M(\text{A})} \cdot \frac{q \cdot 100 \%}{w\%(\text{B}) \cdot \rho(\text{B})};$$

$$V = 1,5 \cdot \frac{2}{1} \cdot \frac{M(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)}{M(\text{Ni}^{2+})} \cdot \frac{q(\text{Ni}^{2+}) \cdot 100 \%}{w\%(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \rho(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)};$$

$$V = 1,5 \cdot \frac{2}{1} \cdot \frac{116}{58,7} \cdot \frac{0,025 \cdot 100 \%}{1 \cdot 1} = 14,82 \text{ мл.}$$

Занятия № 1-2

Тема: Основы гравиметрического анализа. Определение сульфат-ионов в лекарственном веществе «Natrii Sulfas» методом гравиметрического анализа

Цели занятий:

- 1) Сформировать представление о достоинствах и недостатках гравиметрического метода, областях его применения.
- 2) Научиться на основе теоретических знаний проводить количественный анализ веществ методом осаждения.
- 3) Приобрести практические навыки работы в гравиметрии.
- 4) Научиться проводить расчеты в методе гравиметрического анализа.
- 5) Осознать значимость полученных знаний и умений для будущей профессии.
- 6) Научиться проводить математико-статистическую обработку результатов количественного анализа.

На занятии № 2 проводится тестовый контроль по теме «Гравиметрический анализ».



Учебно-целевые вопросы

1. Сущность гравиметрического анализа.
2. Классификация методов гравиметрического анализа.
3. Константа растворимости (K_s), ее роль в теории образования и растворения осадков.

4. Осаждаемая и гравиметрическая формы. Требования, предъявляемые к ним.
5. Теория образования кристаллических осадков.
6. Теория образования аморфных осадков.
7. Факторы, влияющие на полноту осаждения.
8. Соосаждение: адсорбция; окклюзия; инклюзия. Способы уменьшения соосаждения.
9. Техника осаждения и фильтрования осадков, их высушивание и прокаливание.
10. Промывные жидкости и их значение.
11. Достоинства и недостатки гравиметрии.
12. Какие типы погрешностей возможны при проведении количественного анализа?
13. Что понимают под «правильностью» и «воспроизводимостью» результата анализа? С какими типами погрешностей связаны эти понятия?
14. Назовите источники систематических погрешностей в гравиметрическом анализе. Какая из систематических погрешностей вносит основной вклад в суммарную погрешность анализа?
15. Чему равна погрешность взвешивания на аналитических весах?
16. Чему равна допустимая систематическая погрешность анализа, возникающая при осаждении и последующем промывании осадка вследствие его частичной растворимости?
17. Сколько параллельных определений обычно проводят при выполнении анализа?
18. С помощью каких статистических критериев можно определить наличие «промаха» (грубой погрешности) в результатах параллельных определений?
19. Какие параметры служат для характеристики воспроизводимости результата анализа?
20. Как правильно представить результат анализа?
21. Как установить наличие или отсутствие систематической погрешности, если известно действительное содержание определяемого компонента и найден доверительный интервал для результата определения?



Задачи и упражнения для самоподготовки

1. В виде какого соединения CaSO_4 ($K_s = 2,5 \cdot 10^{-5}$) или CaC_2O_4 ($K_s = 2,3 \cdot 10^{-9}$) следует осаждать Ca^{2+} при его гравиметрическом определении?
2. Пригодны ли в качестве гравиметрической формы такие соединения как $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$? Зачем их прокаливают в ходе анализа?
3. Какие из предложенных веществ NaOH или NH_4OH следует выбрать в качестве осадителя при определении железа в хлориде железа(III)?
4. В насыщенный раствор BaSO_4 , ввели раствор KNO_3 . Как изменится растворимость BaSO_4 ?
5. Вычислите фактор пересчета при определении марганца в виде Mn_3O_4 . (Ответ: 0,7203).
6. Рассчитайте массу навески $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, необходимую для проведения анализа гравиметрическим методом путем осаждения в виде BaSO_4 . (Ответ: 0,52 г).
7. Рассчитайте массовую долю MgCO_3 в образце, если из навеска его, массой 0,5000 г, в результате анализа получено 0,2856 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. (Ответ: 43,3%).
8. Какой объем физиологического раствора, содержащего 0,9% хлорида натрия ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), следует взять для анализа, чтобы масса гравиметрической формы AgCl составила 0,36 г? (Ответ: 16,3 см^3).
9. В лекарственном препарате фуросимиде $\text{C}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{SClH}_{11}$ содержится по массе 10,7% серы. Какую навеску препарата надо взять при его анализе, чтобы после перевода серы в ион SO_4^{2-} получить 0,50 г прокаленного осадка BaSO_4 ? (Ответ: 0,64 г)
10. Сколько см^3 0,5М раствора серной кислоты (при 1,5-кратном избытке) необходимо взять для осаждения бария из 0,5 г дигидрата хлорида бария? (Ответ: 6 см^3).
11. При проведении четырех параллельных определений содержания магния в образце соли получены следующие результаты в %: 12,34; 12,40; 12,14; 12,20. Рассчитайте стандартное отклонение среднего результата. (Ответ: $12,27 \pm 0,07$).
12. При проведении четырех параллельных определений меди в растворе гравиметрическим методом получены следующие результаты в г/л: 3,465; 3,505; 3,425; 3,435. Представьте окончательные результаты в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95. (Ответ: $3,458 \pm 0,228$).

13. При контроле качества лекарственного препарата парацетама найдено содержание основного вещества равным в %: 98,9; 99,1; 99,4; 99,5; 99,7. Истинное значение содержания парацетама в препарате составляет 99,3%. Рассчитайте доверительный интервал для среднего результата анализа с доверительной вероятностью 0,95. Оцените правильность методики анализа. (Ответ: $99,3 \pm 0,4\%$. Методика дает правильные результаты).

Пример билета тестового контроля

- Гравиметрический анализ основан: а) на точном измерении массы определенного компонента пробы; б) на точном измерении объема осадителя; в) на определении растворимости полученной весовой формы.
1) а 2) б 3) в 4) все
- Гравиметрическая форма и форма осаждения:
1) представляют собой одно и то же соединение
2) отличаются по своему химическому составу
3) могут представлять собой одно и то же соединение, а могут отличаться по химическому составу
- Аморфные осадки:
1) должны некоторое время постоять, чтобы произошло «созревание осадка»
2) фильтруют немедленно после осаждения и промывания
- Вычислите фактор пересчета при определении серы в виде сульфата бария.
1) 0,1521 2) 0,1374 3) 0,1426 4) 0,1638
- Какой объем 0,1 н. раствора щавелевой кислоты надо взять для осаждения кальция из навески гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,2723 г?
1) 28,5 см³ 2) 45,4 см³ 3) 31,6 см³ 4) 36,4 см³



Учебно-исследовательская лабораторная работа № 1

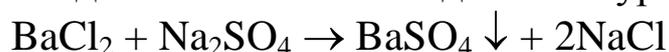
Тема: Определение сульфат-ионов в лекарственном веществе «Natrii Sulfas»

Цели работы:

- 1) Научиться проводить количественный анализ веществ методом осаждения.
- 2) Приобрести важнейшие практические навыки работы в гравиметрии.
- 3) Научиться проводить расчеты в методе гравиметрического анализа.
- 4) Научиться проводить статистическую обработку результатов анализа.

Сущность метода

Определение сульфат-ионов является примером метода осаждения кристаллических осадков. В основе метода лежит уравнение реакции:



Осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, прокаливают, взвешивают и рассчитывают в нем содержание SO_4^{2-} .

Оборудование и реактивы

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см ³
1.	Аналитические весы	1	
2.	Металлический штатив с кольцами	1	–
3.	Сушильный шкаф	1	–
4.	Муфельная печь	1	–
5.	Тигель	1	–
6.	Электрическая плитка	1	–
7.	Водяная баня	1	–
8.	Химический стакан	2	250
9.	Химический стакан	1	100
10.	Колба коническая	1	500
11.	Цилиндр	1	10,0
12.	Химическая воронка Ø 50-60 мм	1	–
13.	Стеклянная палочка с резиновым наконечником	1	–
14.	Фильтр беззольный «Синяя лента»	1	–
15.	Раствор HCl (6M)	1	100
16.	Na ₂ SO ₄ (кристал) (~0,3 г)	1	–
17.	Раствор BaCl ₂ (0,5M)	1	100
18.	Раствор (AgNO ₃ + HNO ₃)	1	50
19.	Вода дистиллированная	1	500

Методика определения

I. Расчет массы навески

Так как осадок BaSO_4 имеет кристаллическую структуру, то масса его гравиметрической формы должна быть около 0,5 г. Следовательно, для анализа необходимо взять навеску исходного вещества (в пересчете на Na_2SO_4), рассчитываемую по формуле:

$$q = \frac{a}{v} \cdot 0,5 \cdot \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{1 \cdot 0,5 \cdot 142,04}{1 \cdot 233,39} \approx 0,3 \text{ г},$$

где a, v – стехиометрические коэффициенты;

$M(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ – молярная масса сульфата натрия, г/моль;

$M(\text{BaSO}_4)$ – молярная масса сульфата бария, г/моль.

II. Расчет объема раствора осадителя

Ионы SO_4^{2-} осаждаются приблизительно 0,5М раствором хлорида бария. Величину объема раствора хлорида бария для осаждения навески сульфата натрия с учетом 1,5-кратного избытка осадителя рассчитывают по формуле:

$$V(\text{BaCl}_2) = 1,5 \frac{a \cdot q \cdot 1000}{v \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot c(\text{BaCl}_2)} = \frac{1,5 \cdot 0,3 \cdot 1000}{142,04 \cdot 0,5} = 6,3 \text{ см}^3,$$

где V – объем раствора осадителя хлорида бария, см^3 ;

a, v – стехиометрические коэффициенты;

q – масса навески пробы, г;

$M(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ – молярная масса сульфата натрия, г/моль;

$c(\text{BaCl}_2)$ – молярная концентрация раствора хлорида бария, моль/ дм^3 .

III. Доведение тигля до постоянной массы

1. Чистый сухой тигель с помощью муфельных щипцов ставят в муфельную печь и прокаливают в течение 40-50 мин. при той же температуре, при которой будет прокаливаться осаждаемая форма (600–800°C). В указанном интервале температур внутренняя поверхность печи имеет вишнево-красный цвет.
2. После первого прокаливания тигель с помощью муфельных щипцов вынимают из печи, оставляют на листе асбеста в течение 20-30 с и переносят в эксикатор. Дают тиглю остыть до комнатной температуры в течение 25-30 мин.
3. Массу прокаленного тигля измеряют сначала на технохимических, а затем аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002$ г.
4. После первого определения массы тигель снова прокаливают в муфельной печи в течение 15-20 мин. и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Процесс повторяют до тех пор, пока разница в

массе тигля после двух последних прокаливаний не превысит $\pm 0,0002$ г. Результаты взвешиваний заносят в таблицу 2.

IV. Получение осаждаемой формы

1. Чистый и сухой бюкс взвешивают на технохимических весах. Переносят в него образец с массой, близкой к вычисленной. Затем бюкс с веществом взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002$ г.
2. Содержимое бюкса осторожно высыпают в химический стакан вместимостью 200-250 см³, предназначенный для осаждения сульфат-ионов.
3. Бюкс с остатками образца снова взвешивают на аналитических весах. Результаты взвешивания заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Масса бюкса с веществом, г	Масса пустого бюкса, г	Масса вещества, г

4. Массу навески рассчитывают как разность между первым и вторым взвешиваниями на аналитических весах.
5. В стакан с навеской образца опускают чистую стеклянную палочку с резиновым наконечником наружу и растворяют в 100 см³ дистиллированной воды, отмеренной цилиндром. Воду добавляют, избегая разбрызгивания, по стеклянной палочке, прислонив к ней носик цилиндра. К полученному раствору приливают 2 см³ 6 н. раствора HCl и нагревают почти до кипения.

Стеклянную палочку не вынимать из стакана до окончания определения.

6. В стакан емкостью 100 см³ приливают 6 см³ 1 н. раствора хлорида бария, разбавляют водой до 50 см³, нагревают почти до кипения и осторожно по каплям при перемешивании (стеклянная палочка не должна касаться стенок стакана) приливают к нагретому раствору осаждаемого сульфата.
7. Затем стакан ставят на кипящую водяную баню. Как только осадок осядет и жидкость над ним просветлеет, приступают к пробе на полноту осаждения. Для этого к раствору над осадком осторожно по палочке приливают 2–3 капли горячего раствора BaCl₂. Если раствор не мутнеет, то полное осаждение достигнуто. Приливание осадителя продолжают до тех пор, пока не будет достигнута полнота осаждения.
8. Далее стакан ставят на кипящую баню на 30 мин. для созревания осадка, и затем оставляют его в рабочем шкафу до следующего занятия.

V. Отделение осадка от раствора фильтрованием

1. Для фильтрования применяют беззольный фильтр «синяя лента». Фильтр перед работой смачивают дистиллированной водой, чтобы он равномерно прилип к стенкам воронки. Декантируют жидкость на фильтр, осадок промывают в стакане не менее 3-х раз 20 см^3 дистиллированной воды.

Декантация – осторожное сливание надосадочной жидкости по стеклянной палочке на фильтр без взмучивания осадка (рис. 2, а).

2. После окончания промывания декантацией осадок количественно переносят на фильтр. Для этого его взмучивают и осторожно по палочке переносят на фильтр.

3. Затем стеклянную палочку вынимают правой рукой из стакана, кладут ее поперек стакана (рис. 2, б) так, чтобы она выдавалась наружу у его носика на 2–3 см.

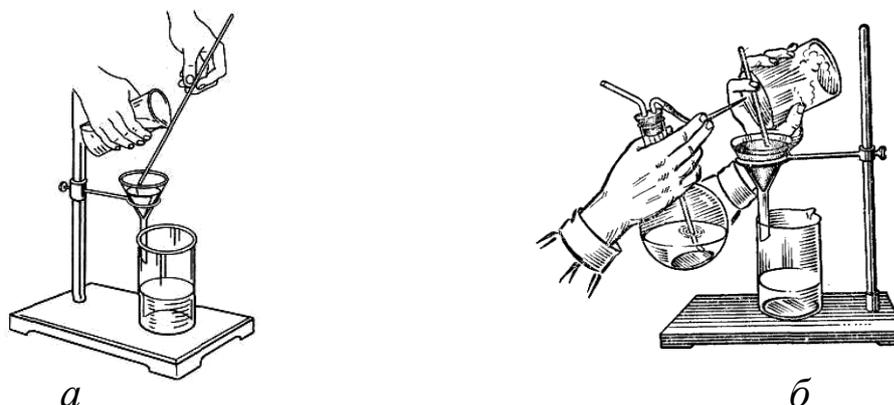


Рис. 2. Отделение осадка от раствора фильтрованием

Прижимая палочку указательным пальцем левой руки, наклоняют стакан над воронкой; жидкость должна стекать в воронку по палочке, не разбрызгиваясь. В правую руку берут промывалку и направляют из нее струю дистиллированной воды на дно и внутренние стенки стакана, смывая ею частицы осадка на фильтр. Частицы, приставшие прочно к стенке стакана, удаляют протираем кусочками беззольного фильтра.

VI. Промывание осадка

1. Приступают к промыванию осадка на фильтре. Для этого струю дистиллированной воды из промывалки направляют в воронку, обводя ею края фильтра. Осадок осторожно смывают вниз. Жидкость наливают в воронку не выше $2/3$ высоты фильтра, иначе осадок может подняться за край фильтра. Приливать следующую порцию жидкости следует лишь тогда, когда предыдущая порция полностью стекла. Если будет замечено, что осадок начал проходить че-

рез фильтр, надо поставить под воронку другой стакан, а мутный раствор снова пропустить через фильтр. Промывание заканчивают тогда, когда проба на полноту промывания даст отрицательные результаты на Cl^- -ионы (к 2-3 каплям фильтрата прибавляют раствор $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$). Объем промывных вод должен быть не более 200 см^3 , так как сульфат бария обладает достаточно большой растворимостью ($S(\text{BaSO}_4) = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$).

VII. Получение гравиметрической формы

1. Фильтр с осадком вместе с воронкой подсушивают в сушильном шкафу и слегка влажным переносят в фарфоровый тигель, предварительно прокаленный и доведенный до постоянной массы.
2. Тигель, содержащий фильтр с осадком переносят в муфельную печь с помощью тигельных щипцов. Фильтр должен вначале медленно обугливаться при открытой дверце, не воспламеняясь. Затем тигель перемещают в глубь печи и осадок прокаливают 30-40 мин. при температуре $600-800^\circ\text{C}$.
3. Тигель с осадком вынимают из муфельной печи при помощи тигельных щипцов, помещают в эксикатор на 15-20 мин.
4. После охлаждения тигля с осадком приступают к взвешиванию. Результаты взвешивания заносят в таблицу 2.

Таблица 2

	Масса после прокаливания, г		
	I	II	III
Тигель с веществом			
Пустой тигель			
Масса гравиметрической формы BaSO_4 , г			

5. Прокаливание осадка повторяют по 30 мин. до тех пор, пока тигель с осадком не будет доведен до постоянной массы.

VIII. Расчет результата анализа

Массовую долю сульфат-ионов в образце рассчитывают по формуле:

$$w\%(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{F \cdot m(\text{BaSO}_4)}{q} \cdot 100\% ,$$

где $m(\text{BaSO}_4)$ - масса гравиметрической формы BaSO_4 , г;

q – масса навески образца, г;

$$F = \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)} - \text{гравиметрический фактор.}$$

IX. Статистическая обработка результатов

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{w} , откло-

нения Δw_i и квадраты отклонений Δw_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	w_i	$\Delta w_i = w_i - \bar{w}$	Δw_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta w_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{w}$, доверительный интервал среднего $\bar{w} \pm \Delta \bar{w}$ и относительную ошибку среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

w_i	
n	
\bar{w}	
s	
$\bar{w} \pm \Delta \bar{w}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу осаждения и отгонки?
2. Что такое осаждаемая форма? Какие требования предъявляют к ней?
3. Назовите условия необходимые для образования крупнокристаллических осадков.
4. В чем преимущества кристаллических осадков перед аморфными при проведении гравиметрического анализа?
5. Как уменьшить влияние соосаждения на результаты анализа?
6. Что такое гравиметрическая форма? Какие требования предъявляют к ней?
7. Фактор пересчета, как он применяется в гравиметрическом анализе?
8. Как выбирают осадитель в гравиметрическом анализе?

9. Как рассчитывают навеску исходного вещества для кристаллических и аморфных осадков?
10. Для чего необходимо прокаливание до постоянной массы пустого тигля и тигля с осадком?
11. Назовите возможные источники возникновения систематических погрешностей (методических и инструментальных) при определении сульфата натрия методом осаждения.
12. Что такое стандартное отклонение, стандартное отклонение среднего, относительное стандартное отклонение? Что характеризуют эти величины?
13. От чего зависит коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента)?
14. Как с помощью Q -критерия установить наличие или отсутствие «промаха» (грубой погрешности) в результатах анализа?
15. Что показывает доверительный интервал, найденный при доверительной вероятности 95%?
16. При каком условии доверительный интервал может служить для оценки правильности результата анализа?

Содержание контрольной работы по теме: «Гравиметрический анализ»

1. Сущность гравиметрического анализа, достоинства и недостатки.
2. Классификация методов гравиметрического анализа.
3. Константа растворимости, ее значение в теории образования и растворения осадка.
4. Осаждаемая и гравиметрическая формы. Требования, предъявляемые к ним.
5. Теория образования кристаллических осадков.
6. Теория образования аморфных осадков.
7. Факторы, влияющие на полноту осаждения:
 - а) одноименные с осадком ионы; б) сильные электролиты, не имеющие одноименных с осадком ионов («солевой эффект»);
 - в) концентрация ионов водорода; г) температура; д) комплексообразование.
8. Соосаждение: адсорбция, окклюзия, инклюзия. Способы уменьшения соосаждения.
9. Созревание осадка. Старение осадка. Значение их в гравиметрическом анализе.

10. Промывные жидкости. Требования, предъявляемые к ним.
11. Гравиметрическое определение сульфат ионов в лекарственном веществе «Natrii Sulfas».

Типы расчетных задач.

1. Расчет гравиметрического фактора.
2. Расчет навески анализируемого вещества.
3. Расчет объема раствора осадителя.
4. Расчет массы и массовой доли определяемого вещества.
5. Расчет стандартного отклонения и доверительного интервала среднего результата.

Тема 2. Титриметрические методы анализа

Краткая теоретическая часть. Основные понятия

Титриметрический анализ – метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема титранта (реагента), затраченного на реакцию с определяемым веществом.

Титрант (раствор реагента) – раствор с точно известной концентрацией. Различают растворы титрантов приготовленные (первичные стандарты) и установленные (вторичные стандарты).

Титрование – постепенное прибавление титранта до тех пор, пока все определяемое вещество не прореагирует с ним, то есть до точки эквивалентности.

Точка эквивалентности – момент титрования, в котором количество прибавленного титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества.

Конечная точка титрования – момент окончания титрования, в котором происходит резкое изменение какого-либо физического или химического свойства раствора.

Скачок титрования – резкое изменение какого-либо физического или химического свойства раствора вблизи точки эквивалентности.

Индикатор – вспомогательное вещество, позволяющее определить точку конца титрования.

Холостое титрование – титрование раствора, идентичного анализируемому по объему, кислотности, количеству индикатора и т.д., но не содержащего определяемого вещества.

Кривая титрования – график зависимости изменения концентрации определяемого вещества (или связанной с ней физической величины) от объема прибавленного титранта.

Классификация титриметрических методов

Классификация титриметрических методов основана на различных типах используемых реакций (рис. 3).

1. **Кислотно-основное титрование** (метод нейтрализации) – титрование, основанное на реакции переноса протонов от кислоты к основанию
2. **Окислительно-восстановительное титрование** (редоксиметрия) – титрование, сопровождаемое переходом электронов от восстановителя к окислителю.
3. **Осадительное титрование** – титрование, при котором титруемое вещество, взаимодействуя с титрантом, выделяется из раствора в виде осадка.
4. **Комплексиметрическое титрование** – титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабодиссоциирующий растворимый комплекс.

Аппаратурное оформление титриметрического анализа. Приемы работы

Титриметрический анализ основан на точном измерении объемов растворов титранта и определяемого вещества. Для измерения объемов жидкостей пользуются сосудами определенной вместимости, называемыми мерной посудой. Вместимость измеряют в литрах (л) и его долях – миллилитрах ($1 \text{ мл} = 0,001 \text{ л}$) в метрической системе единиц. В СИ объем измеряют в кубических метрах (м^3) и его долях, дм^3 , см^3 . На практике считают 1 л равным 1 дм^3 , а 1 мл равным 1 см^3 .

Ошибки в измерении объемов могут быть причиной ошибок в расчете результатов анализа. При измерении объемов нужно помнить общее правило измерений: чем меньше измеряемая величина, тем больше будет относительная ошибка при одной и той же абсолютной ошибке. Поэтому малые объемы не следует измерять сосудами большой вместимости.



Рис. 3. Обобщенная схема методов титриметрического анализа

Общие правила работы с мерной посудой

Необходимым условием аналитической работы является чистота измерительной посуды. О чистоте стеклянных сосудов судят по смачиваемости стенок сосуда водой: на чистом стекле остается сплошная тонкая пленка влаги, тогда как на загрязненной поверхности влага собирается в капли. Загрязненные сосуды моют с применением ершика или резиновой трубки, часто сменяя воду. Если не удастся отмыть сосуд водой, применяют моющие жидкости, порошки. В зависимости от характера загрязнения применяют насыщенный раствор кальцинированной соды, растворы кислоты или щелочи. Для удаления бурого налета диоксида марганца сосуд промывают раствором восстановителя (например, пероксида водорода; щавелевой кислоты). Универсальным моющим средством является «хромовая смесь» (насыщенный раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте). В сосуд наливают небольшое количество «хромовой смеси» и поворачивают его так, чтобы смочилась вся внутренняя поверхность сосуда, после чего жидкость сливают обратно в склянку. Затем тщательно моют водопроводной водой и споласкивают дистиллированной водой.

При работе с моющими жидкостями следует соблюдать осторожность – попадание их в глаза и на кожный покров может привести к химическим ожогам.

Мерная аналитическая посуда

В количественном анализе широко применяют специальную мерную посуду: бюретки, пипетки, мерные колбы. Для приблизительного измерения объема растворов применяют цилиндры и мензурки. Обращение с мерной посудой требует соблюдения определенных правил.

Бюретки и правила работы с ними

Бюретка предназначена для точного отбора определенного объема жидкости и для титрования (рис. 4).

1. Подготовленную к работе бюретку закрепляют в штативе строго вертикально.
2. Ополаскивают два-три раза исследуемым раствором.
3. При заполнении бюретки необходимо следить, чтобы в нижней суженной части не оставался воздух.

4. Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нулевое деление. Глаз должен находиться на уровне нижнего края мениска для прозрачных и верхнего – для непрозрачных растворов (рис. 5).
5. Для титрования опускают оттянутый конец бюретки в коническую колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и почти весь находился в горле колбы.
6. Раствор, находящийся в бюретке следует приливать медленно, вращая колбу правой рукой. Под конец титрования раствор приливают осторожно, по каплям, следя за тем, чтобы они не оставались на стенках колбы.
7. По окончании работы раствор из бюретки сливают, бюретку промывают дистиллированной водой. Для защиты бюретки от пыли в ней оставляют воду.

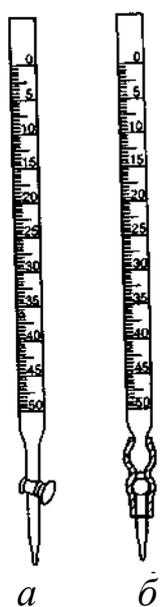


Рис. 4. Бюретки



Рис. 5. Различное положение глаза при отсчете делений на бюретке

Рис. 6. Экран для отсчета показаний по бюретке

Пипетки и правила работы с ними

Пипетка предназначена для точного измерения объемов растворов на «выливание». Это означает, что если заполнить пипетку до метки, а затем вылить жидкость, ее объем будет соответствовать вместимости, указанной на пипетке. Они бывают двух типов: мерные (рис. 7, а) и градуированные (измерительные) (рис. 7, б, в).

1. Ополаскивают пипетку тем раствором, точный объем которого отбирают для анализа. Жидкость сливают через нижний конец пипетки в раковину или стакан, нельзя сливать раствор через верхний конец пипетки, иначе он попадет в грушу.

2. Для отбора аликвоты раствора с помощью груши всасывают жидкость до уровня, немного превышающего метку. Закрывают верхний конец пипетки указательным пальцем (рис. 8, а).
3. При удалении избытка жидкости метку располагают на уровне глаз, а нижний конец пипетки извлекают из раствора, вытирают снаружи капли фильтровальной бумагой (рис. 8, в).
4. Выливают раствор медленно (рис. 8, г). Небольшую часть раствора, которая остается в пипетке нельзя выдувать или стряхивать.
5. После работы пипетку промывают дистиллированной водой и ставят в штатив.

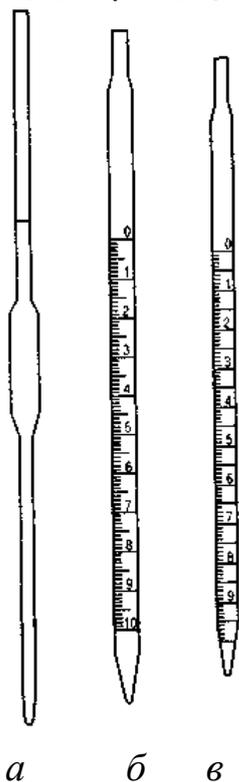


Рис. 7. Пипетки

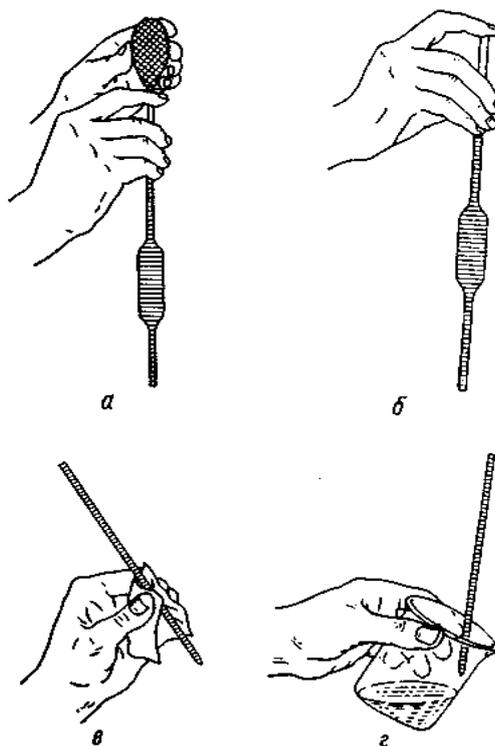


Рис. 8. Приемы работы с мерной пипеткой

Мерные колбы и правила работы с ними

Мерные колбы предназначены для отмеривания точного объема «на вливание». Они представляют собой круглые плоскодонные сосуды с узким длинным горлом (рис. 9). Термин «на вливание» означает, что если наполнить мерный сосуд жидкостью точно до метки, то объем жидкости при комнатной температуре будет соответствовать вместимости, указанной на стенке сосуда. Мерные колбы применяют для приготовления стандартных растворов, а также для разбавления анализируемых проб перед взятием аликвоты растворов для анализа. Они могут иметь вместимость от 10,00 мл до 2,00 л. Запол-

нение мерных колб, особенно последними порциями раствора, производят осторожно по каплям, чтобы не добавить излишки растворителя, до совмещения нижнего края мениска раствора с отметкой на колбе. В случае окрашенных растворов совмещают с отметкой верхний край мениска.

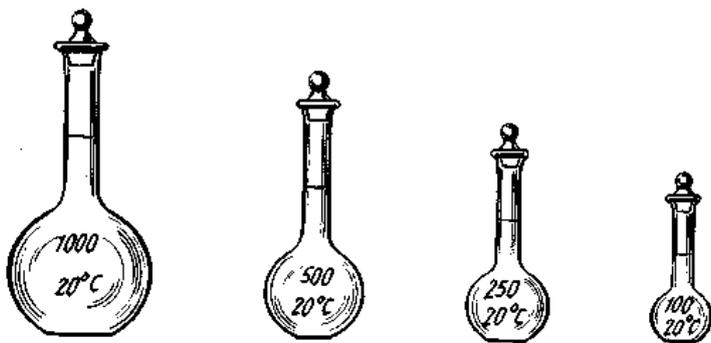


Рис. 9. Мерные колбы

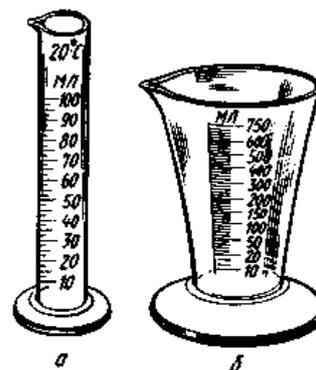


Рис. 10. Цилиндр (а) и мензурка (б)

Мерная посуда не предназначена для хранения растворов. Нельзя измерять объем горячей жидкости.

Мерные цилиндры и мензурки

Мерные цилиндры и мензурки (рис. 10) используют для грубого измерения объемов вспомогательных растворов, которые не учитываются при вычислениях. Относительная ошибка измерения не менее 1%. Мензурки отличаются от цилиндра конической формой.

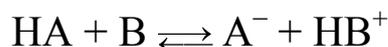
Реактивы

Отечественная промышленность выпускает химические реактивы следующих квалификаций: технические (т.), чистые (ч.), чистые для анализа (ч.д.а.), химически чистые (х.ч.), особо чистые (о.ч.). В технических и чистых реактивах много примесей. Аналитическим целям в наибольшей степени удовлетворяют особо чистые реактивы. Однако для большинства макроаналитических определений могут быть применены реактивы марки х.ч. и ч.д.а.

2.1 Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

Кислотно-основное титрование – быстрый и достаточно точный метод количественного анализа веществ, обладающих кислотными или основными свойствами в водной или неводной средах.

Метод кислотно-основного титрования основан на реакции взаимодействия между протолитами – кислотой НА и основанием В



В водных растворах это реакция нейтрализации



В зависимости от титранта различают ацидиметрическое и алкалиметрическое титрование.

В *ацидиметрии* титрантами являются растворы сильных кислот (например, HCl, H₂SO₄), а определяемыми веществами – сильные и слабые основания, соли слабых кислот, основные соли, обладающие основными свойствами. Растворы кислот готовят разбавлением более концентрированных растворов с последующей стандартизацией по карбонату натрия или по декагидрату тетраборату натрия (Na₂B₄O₇·10H₂O).

В *алкалиметрии* титрантами являются растворы сильных оснований (например, NaOH, KOH, Ba(OH)₂), они служат для определения содержания сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований и органических соединений, обладающих кислотными свойствами. Растворы щелочей также готовят разбавлением более концентрированных растворов или по приблизительной навеске с последующей стандартизацией по щавелевой или янтарной кислотам.

Определение конечной точки титрования (КТТ) в методе кислотно-основного титрования основано на резком изменении рН раствора, которое наблюдается вблизи точки эквивалентности (ТЭ). Значение рН в точке эквивалентности зависит от силы реагирующих кислоты и основания. При титровании сильной кислоты сильным основанием это значение равно 7; если сильной кислотой титруют слабое основание, точка эквивалентности лежит в слабокислой среде; в случае титрования сильным основанием слабой кислоты – в слабощелочной. Так как кислотно-основная реакция не сопровождается внешним эффектом (изменением окраски раствора), точку эквивалентности определяют с помощью кислотно-основных индикаторов, окраска которых зависит от рН. Выбирая индикатор, интервал перехода окраски

которого лежит вблизи точки эквивалентности (в пределах скачка титрования) можно достаточно точно определить конец реакции.

Кривая кислотно-основного титрования – это графическая зависимость рН раствора от объема добавленного титранта. Строится в координатах рН–V(T).

Прямое кислотно-основное титрование применяют при определении кислот и оснований различной силы, хорошо растворимых в воде или в подходящем растворителе, если условия титрования позволяют достаточно точно зафиксировать окончание реакции.

Если титруются очень слабые кислоты и основания или вещества не обладающие кислотно-основными свойствами, плохо растворимые в воде, то прямое титрование невозможно, поэтому тогда применяется обратное или заместительное титрование.

Применение в фармации

Методики, основанные на кислотно-основном титровании, используют для определения более 40% фармакопейных лекарственных веществ.

Используя ацидиметрические методы можно количественно определить многие лекарственные вещества: бензоат натрия, салицилат натрия, ряд барбитуратов, алколоиды (кодеин, кофеин, резерин), соли органических оснований (адреналин, нафтизин, фосфат кодеина) и др.

Алкалиметрию широко используют для определения лекарственных веществ, представляющих собой неорганические и органические кислоты (соляная, борная, лимонная, салициловая, аминокислоты), барбитуратов, гидрохлоридов, органических оснований (димедрол, промедол), алкалоидов (папаверин, эфедрин), витаминов и других веществ.

Обучающие задачи

№ 1

Из 2,5912 г буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) приготовили 200,00 см³ раствора. Рассчитайте для этого раствора: молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по хлороводородной кислоте.

Решение:

1. Молярная концентрация – это количество молей вещества, содержащееся в 1 дм³ раствора.

$$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{(\text{р-ра})}};$$

$$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,5912 \text{ г}}{381,372 \text{ г/моль} \cdot 0,200 \text{ дм}^3} = 0,03397 \text{ моль/дм}^3.$$

2. Молярная концентрация эквивалента – это количество молей эквивалентов вещества, содержащееся в 1 дм³ раствора.

В основе титрования предполагается реакция:



поэтому фактор эквивалентности $f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$.

$$c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{(\text{р-ра})}};$$

$$c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,5912 \text{ г}}{190,686 \text{ г/моль} \cdot 0,2000 \text{ дм}^3} = 0,06794 \text{ моль/дм}^3.$$

3. Титр – это масса вещества в граммах, содержащаяся в 1 см³ раствора.

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V_{(\text{р-ра})}};$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,5912 \text{ г}}{200,00 \text{ см}^3} = 0,01296 \text{ г/см}^3.$$

4. Титриметрический фактор пересчета – это масса определяемого вещества, которая эквивалента 1 см³ раствора буры.

$$t(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{HCl})}{1000};$$

$$t(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}) = \frac{0,06794 \text{ г/дм}^3 \cdot 36,461 \text{ г/моль}}{1000} = 2,477 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$$

№ 2

Какой объем концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей 96% необходимо взять для приготовления 1,000 дм³ раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалентна 0,1000 моль/дм³.

Решение:

1. Приготовление раствора проводят методом разбавления более концентрированного раствора. В этом случае масса вещества остается неизменной. Рассчитываем массу H_2SO_4 в приготавливаемом растворе:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= c_2(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_2(\text{р-ра}) = \\ &= 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 49,04 \text{ г/моль} \cdot 1,000 \text{ дм}^3 = 4,904 \text{ г}. \end{aligned}$$

2. Определяем массу 96%-ного раствора H_2SO_4 :

$$m_1(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{w_1(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100\% = \frac{4,904 \text{ г}}{96\%} \cdot 100 = 5,108 \text{ г}.$$

3. По справочнику Лурье находим плотность 96%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) и рассчитываем объем исходного раствора кислоты:

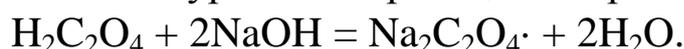
$$V_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_1(\text{р-ра})}{\rho_1} \cdot 100\% = \frac{5,108 \text{ г}}{1,84 \text{ г/см}^3} = 2,77 \text{ см}^3.$$

№ 3

На титрование навески щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,2532 г израсходовано 20,50 см^3 раствора гидроксида натрия. Определите молярную концентрацию раствора NaOH и титриметрический фактор пересчета по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение:

1. Запишем уравнение реакции титрования:



Фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2$.

2. Титрование щавелевой кислоты гидроксидом натрия осуществляется методом отдельных навесок. Закон эквивалентов в этом случае имеет вид:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}).$$

Используя это уравнение, находим молярную концентрацию раствора NaOH :

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH})};$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0,2532 \text{ г}}{63,033 \text{ г/моль} \cdot 20,50 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3} = 0,1959 \text{ моль/дм}^3.$$

Титриметрический фактор пересчета по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равен:

$$t(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000};$$

$$t(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1959 \text{ моль/дм}^3 \cdot 63,033 \text{ г/моль}}{1000} = 0,01234 \text{ г/см}^3.$$

№ 4

Рассчитайте массу карбоната натрия в 250,00 см³ раствора, если на титрование 25,00 см³ этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 20,50 см³ раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм³ ($F_{0,1} = 1,008$).

Решение:

Содержание вещества карбоната натрия определяется прямым титрованием аликвотной части анализируемого раствора титрантом – раствором HCl.

С индикатором метиловым оранжевым титрование идет по реакции: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, поэтому фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$.

Закон эквивалентов в этом случае имеет вид:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)} = c(\text{HCl}) \cdot F_{0,1} \cdot V(\text{HCl}) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}},$$

используя уравнение, рассчитываем массу Na_2CO_3 :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) \cdot F_{0,1} \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}}} =$$

$$0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 1,008 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 \cdot 52,99 \text{ г/моль} \cdot \frac{250,0 \text{ см}^3}{25,00 \text{ см}^3} = 1,095 \text{ г}.$$

№ 5

Образец хлорида аммония массой 0,1500 г растворили в воде, добавили 30,00 см³ 0,1150 моль/дм³ раствора гидроксида натрия и полученный раствор прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование остатка щелочи израсходовано 6,30 см³ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1050 моль/дм³. Определите массовую долю аммиака в образце.

Решение:

В данном случае используют обратное титрование. К определяемому веществу добавляют известный избыток титранта NaOH. Затем непрореагировавший остаток титранта NaOH оттитровывают титрантом HCl.

Реакции, протекающие при титровании:



Закон эквивалентов для обратного титрования навески вещества имеет вид:

$$\frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) - V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl})$$

Отсюда масса определяемого вещества равна:

$$\begin{aligned} m(\text{NH}_3) &= [c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})] \cdot M(\text{NH}_3) = \\ &= (0,1150 \text{ моль/дм}^3 \cdot 30,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 - 0,1050 \text{ моль/дм}^3 \cdot 6,30 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3) \cdot 17,03 \text{ г/моль} \\ &= 0,04748 \text{ г.} \end{aligned}$$

Массовую долю аммиака в образце хлорида аммония рассчитываем по формуле:

$$w\%(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{m(\text{NH}_4\text{Cl})} \cdot 100\% = \frac{0,04748}{0,1500} \cdot 100\% = 31,66\%$$

№ 6

Раствор хлороводородной кислоты объемом $10,00 \text{ см}^3$ с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ оттитровали стандартным раствором NaOH такой же концентрации. Рассчитайте pH титруемого раствора при добавлении $9,90$; $10,00$ и $10,10 \text{ см}^3$ титранта.

Решение:

Происходит титрование сильной кислоты сильным основанием.

1. Запишем уравнение реакции: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

2. Рассчитаем количество кислоты в исходном растворе:

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

3. Рассчитаем количество щелочи, добавленное в процессе титрования:

$$n_1(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 0,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n_2(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$n_3(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 10,10 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

4. После добавления $9,90 \text{ см}^3$ раствора NaOH в титруемом растворе остается избыток HCl, т.е. pH раствора до точки эквивалентности определяется избытком соляной кислоты:

$$n'(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) - n_1(\text{NaOH}) = 1,00 \cdot 10^{-3} - 0,99 \cdot 10^{-3} = 0,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль;}$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) = \frac{n'(\text{HCl})}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,01 \cdot 10^{-3}}{(10,00 + 9,90) \cdot 10^{-3}} = 0,0005025 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = -\lg c'(\text{HCl}) = -\lg 0,0005025 = 3,30.$$

5. После добавления $10,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH в титруемом растворе находится только NaCl – соль сильной кислоты и сильного основания, т.е. в точке эквивалентности $\text{pH} = 7$.

6. После добавления $10,10 \text{ см}^3$ раствора NaOH в титруемом растворе будет находиться избыток щелочи, т.е. pH раствора после точки эквивалентности определяется избытком сильного основания:

$$n'(\text{NaOH}) = n_3(\text{NaOH}) - n(\text{HCl}) = 1,01 \cdot 10^{-3} - 1,00 \cdot 10^{-3} = 0,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$c(\text{OH}^-) = c'(\text{NaOH}) = \frac{n'(\text{NaOH})}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,01 \cdot 10^{-3}}{20,1 \cdot 10^{-3}} = 0,0004975 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pOH} = -\lg c'(\text{NaOH}) = -\lg 0,0004975 = 3,30;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,30 = 10,7.$$

№ 7

Раствор муравьиной кислоты объемом $10,00 \text{ см}^3$ с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ оттитровали стандартным раствором NaOH такой же концентрации. Рассчитайте значения pH титруемого раствора при добавлении $9,90$; $10,00$ и $10,10 \text{ см}^3$ титранта.

Решение:

Титруют слабую кислоту сильным основанием

1. Запишем уравнение реакции: $\text{HCOOH} + \text{NaOH} = \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$.

2. Рассчитаем количество кислоты в исходном растворе:

$$n(\text{HCOOH}) = c(\text{HCOOH}) \cdot V(\text{HCOOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

3. Рассчитаем количество щелочи, добавленное в процессе титрования:

$$n_1(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_1(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 0,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_2(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_3(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 10,10 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

4. После добавления $9,90 \text{ см}^3$ раствора NaOH в титруемом растворе избыток слабой кислоты и соль, образованная слабой кислотой, т.е. до точки эквивалентности образуется кислотный буфер:

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HCOOH}) + \lg \frac{c(\text{HCOONa})}{c(\text{HCOOH})}$$

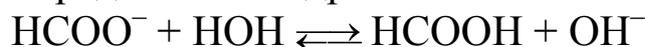
$$c(\text{HCOOH}) = \frac{n'(\text{HCOOH})}{V_{\text{общ}}} = \frac{1 \cdot 10^{-3} - 0,99 \cdot 10^{-3}}{(10,00 + 9,90) \cdot 10^{-3}} = 0,0005025 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c(\text{HCOONa}) = c'(\text{NaOH}) = \frac{n_1(\text{NaOH})}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,99 \cdot 10^{-3}}{(10,00 + 9,90) \cdot 10^{-3}} = 0,04974 \text{ моль/дм}^3.$$

$pK_a(\text{HCOOH}) = 3,75$ – справочная величина (см. справочник Лурье).

$$pH = 3,75 + \lg \frac{0,04974}{0,0005025} = 3,75 + 2,00 = 5,74.$$

5. После добавления $10,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH в титруемом растворе находится только формиат натрия, т.е. в точке эквивалентности pH определяется гидролизом соли по аниону слабой кислоты:



$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a(\text{HCOOH}) + \frac{1}{2} \lg c(\text{HCOONa});$$

$$c(\text{HCOONa}) = \frac{n(\text{HCOONa})}{V_{\text{общ}}} = \frac{n(\text{HCOOH})}{V_{\text{общ}}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{(10,00 + 10,00) \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,75 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 8,22.$$

6. При добавлении $10,10 \text{ см}^3$ раствора NaOH в титруемом растворе находится избыток щелочи, т.е. pH раствора после точки эквивалентности определяется избытком сильного основания:

$$n'(\text{NaOH}) = n_3(\text{NaOH}) - n(\text{HCOOH}) = 1,01 \cdot 10^{-3} - 1,00 \cdot 10^{-3} = 0,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$c(\text{OH}^-) = c'(\text{NaOH}) = \frac{n'(\text{NaOH})}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,01 \cdot 10^{-3}}{20,1 \cdot 10^{-3}} = 0,0004975 \text{ моль/дм}^3;$$

$$pOH = -\lg c'(\text{NaOH}) = -\lg 0,0004975 = 3,30;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3,30 = 10,7.$$

№ 8

Раствор аммиака объемом $10,00 \text{ см}^3$ с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ оттитровали стандартным раствором HCl такой же концентрации. Рассчитайте значения pH титруемого раствора при добавлении $9,90$; $10,00$ и $10,10 \text{ см}^3$ титранта.

Решение:

Титруют слабое основание сильной кислотой.

1. Запишем уравнение реакции: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

2. Рассчитаем количество основания в исходном растворе:

$$n(\text{NH}_3) = c(\text{NH}_3) \cdot V(\text{NH}_3) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

3. Рассчитаем количество кислоты, добавленное в процессе титрования:

$$n_1(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 0,99 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_2(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 10,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n_3(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 10,10 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

4. При добавлении $9,90 \text{ см}^3$ раствора HCl в титруемом растворе избыток слабого основания и соль, образованная слабым основанием, т.е. до точки эквивалентности образуется основной буфер:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{в}}(\text{NH}_3) + \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

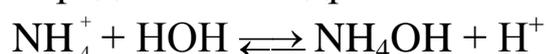
$$c(\text{NH}_3) = \frac{n'(\text{NH}_3)}{V_{\text{общ.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-3} - 0,99 \cdot 10^{-3}}{(10,00 + 9,90) \cdot 10^{-3}} = 0,0005025 \text{ моль/дм}^3;$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = c'(\text{HCl}) = \frac{n_1(\text{HCl})}{V_{\text{общ.}}} = \frac{0,99 \cdot 10^{-3}}{(10,00 + 9,90) \cdot 10^{-3}} = 0,04974 \text{ моль/дм}^3;$$

$\text{p}K_{\text{в}}(\text{NH}_3) = 4,76$ – справочная величина (см. справочник Лурье);

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,0005025}{0,04974} = 7,24.$$

5. При добавлении $10,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH в титруемом растворе находится только формиат натрия, т.е. в точке эквивалентности pH определяется гидролизом соли по аниону слабой кислоты:



$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{в}}(\text{NH}_3) - \frac{1}{2} \lg c(\text{NH}_4\text{Cl});$$

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{Cl})}{V_{\text{общ.}}} = \frac{n(\text{NH}_3)}{V_{\text{общ.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{20,00 \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,05 = 3,97.$$

6. При добавлении $10,10 \text{ см}^3$ раствора HCl в титруемом растворе находится избыток HCl , т.е. pH раствора после точки эквивалентности определяется избытком сильной кислоты:

$$n'(\text{HCl}) = n_3(\text{HCl}) - n(\text{NH}_3) = 1,01 \cdot 10^{-3} - 1,00 \cdot 10^{-3} = 0,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$c(\text{H}^+) = c'(\text{HCl}) = \frac{n'(\text{HCl})}{V_{\text{общ.}}} = \frac{0,01 \cdot 10^{-3}}{20,1 \cdot 10^{-3}} = 0,0004975 \text{ моль/дм}^3;$$

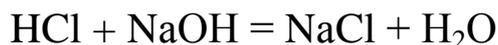
$$\text{pH} = -\lg c(\text{HCl}) = -\lg 0,0004975 = 3,30.$$

№ 9

Раствор хлороводородной кислоты объемом $10,00 \text{ см}^3$ с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ оттитрован стандартным раствором гидроксида натрия с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$. Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки кислотно-основного титрования в присутствии индикаторов: фенолфталеина ($pT=9$) и метилоранжа ($pT=4$).

Решение:

При титровании сильной кислоты HCl сильным основанием NaOH :



среда в ТЭ – нейтральная, $pH = 7$.

1. Индикатор – фенолфталеин. В КТТ $pH = pT = 9$, $pH > pH_{ТЭ}$, среда щелочная, раствор перетитрован, в растворе избыток гидроксид-ионов.

Индикаторная ошибка – гидроксидная, положительная. Величина гидроксидной индикаторной ошибки равна:

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14-pT)} [V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})]}{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot 100\% ;$$

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14-9)} (10,0 + 10,0)}{0,1000 \cdot 10,0} \cdot 100\% = 0,02\% .$$

2. Индикатор – метилоранж. В КТТ $pH = pT = 4$, $pH < pH_{ТЭ}$, среда кислая, раствор недотитрован, в растворе избыток ионов водорода. Индикаторная ошибка – водородная, отрицательная. Величина водородной индикаторной ошибки равна:

$$X_{\text{H}^+} = - \frac{10^{-pT} [V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})]}{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot 100\% = - \frac{10^{-4} (10,0 + 10,0)}{0,1000 \cdot 10,0} \cdot 100\% = -0,2\% .$$

Величина ошибок небольшая, при титровании с фенолфталеином избыток титранта составляет $0,02\%$ от прибавленного количества, а при титровании с метиловым оранжевым недотитровано $0,2\%$ кислоты. Соляную кислоту можно титровать гидроксидом натрия с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым.

№ 10

Раствор уксусной кислоты объемом $10,00 \text{ см}^3$ с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ оттитрован стандартным раствором гидроксида натрия объемом $10,00 \text{ см}^3$ с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$. Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки кислотно-основного титрования в присутствии индикаторов: фенолфталеина ($pT = 9$) и метилоранжа ($pT = 4$).

Решение:

При титровании слабой кислоты CH_3COOH сильным основанием NaOH : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$,

среда в ТЭ – щелочная, так как образовавшиеся ацетат-ионы гидролизуются: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$.

Значение pH в растворе соли, гидролизующейся по аниону слабой кислоты, рассчитывается по формуле:

$$\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lg c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 7 + \frac{1}{2} \left(4,76 + \lg \frac{0,1}{2} \right) = 8,73.$$

По окончании титрования объем раствора увеличился в 2 раза, поэтому $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = c(\text{CH}_3\text{COOH})/2$.

1. Индикатор – фенолфталеин. В КТТ значение $\text{pH} = \text{pT} = 9$, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТЭ}}$, раствор перетитрован, имеется небольшой избыток щелочи.

Индикаторная ошибка – гидроксидная, положительная. Величина гидроксидной индикаторной ошибки равна:

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14-\text{pT})} [V(\text{CH}_3\text{COOH}) + V(\text{NaOH})]}{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})} \cdot 100\%;$$

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14-9)} (10,0 + 10,0)}{0,1000 \cdot 10,0} \cdot 100\% = 0,01\%.$$

2. Индикатор – метиловый оранжевый. В КТТ $\text{pH} = \text{pT} = 4$, а $\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 8,73$, т.к. $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТЭ}}$, следовательно, раствор слабой кислоты недотитрован, имеется избыток уксусной кислоты.

Индикаторная ошибка – кислотная, отрицательная. Величина кислотной индикаторной ошибки равна:

$$X_a = - \frac{10^{\text{p}K_a - \text{pT}}}{10^{\text{p}K_a - \text{pT}} + 1} \cdot 100\% = - \frac{10^{4,76-4}}{10^{4,76-4} + 1} \cdot 100\% = 85,4\%.$$

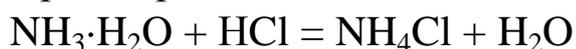
Уксусную кислоту можно титровать гидроксидом натрия с индикатором фенолфталеином, метиловый оранжевый применять нецелесообразно.

№ 11

Раствор аммиака объемом $10,00 \text{ см}^3$ с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ оттитрован стандартным раствором хлороводородной кислоты с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$. Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки кислотно-основного титрования в присутствии индикаторов: фенолфталеина ($\text{pT} = 9$) и метилоранжа ($\text{pT} = 4$).

Решение:

При титровании слабого основания NH_3 сильной кислотой HCl :



среда в ТЭ – кислая, так как образовавшиеся катионы аммония гидролизуются: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$.

Значение рН в растворе соли, гидролизующейся по катиону слабого основания, рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \left[\text{p}K_s(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg c(\text{NH}_4\text{Cl}) \right] = 7 + \frac{1}{2} \left(4,76 + \lg \frac{0,1}{2} \right) = 5,27.$$

Зная рН раствора в ТЭ, можно определить индикаторную ошибку титрования.

1. Индикатор – фенолфталеин. В КТТ $\text{pH} = \text{pT} = 9$, это больше $\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 5,27$. В КТТ раствор недотитрован, имеется избыток NH_3 .

Индикаторная ошибка – основная, отрицательная. Величина основной индикаторной ошибки рассчитывается по формуле:

$$X_{\text{e}} = - \frac{10^{\text{p}K_s + \text{pT} - 14}}{10^{\text{p}K_s + \text{pT} - 14} + 1} \cdot 100 \% = - \frac{10^{4,76 + 9 - 14}}{10^{4,76 + 9 - 14} + 1} \cdot 100 \% = -36,5\%.$$

2. Индикатор – метиловый оранжевый. В КТТ значение $\text{pH} = \text{pT} = 4$, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТЭ}}$, раствор перетитрован, имеется избыток ионов водорода.

Индикаторная ошибка – водородная, положительная. Величина водородной индикаторной ошибки равна:

$$X_{\text{H}^+} = \frac{10^{-\text{pT}} [V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + V(\text{HCl})]}{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})} \cdot 100 \% = \frac{10^{-4} (10,0 + 10,0)}{0,1000 \cdot 10,0} 100 \% = 0,2\% .$$

Раствор аммиака можно титровать хлороводородной кислотой с индикатором метиловым оранжевым, фенолфталеин применять нецелесообразно.

Занятие № 3

Тема: Химические титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование. Приготовление и стандартизация хлороводородной кислоты

Цели занятия:

- 1) Сформировать теоретические представления по основам титриметрического анализа.
- 2) Приобрести практические навыки приготовления растворов титрантов, проведения их стандартизации, овладеть способом прямого титрования.
- 3) Научиться проводить типовые расчеты в титриметрическом анализе: расчет массы стандартного вещества и объема концентрированного раствора, необходимых для приготовления титранта, расчет концентрации титранта при его стандартизации.



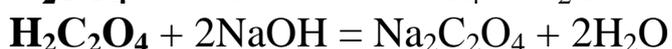
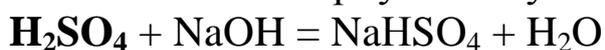
Учебно-целевые вопросы

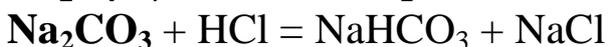
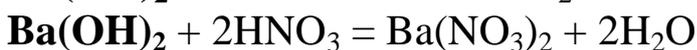
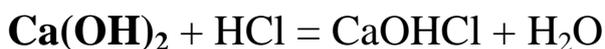
1. Титриметрический анализ. Закон, лежащий в его основе.
2. Основные понятия: аликвота, титрант, титрование, точка эквивалентности, конечная точка титрования, индикатор, кривая титрования, степень оттитрованности.
3. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе.
4. Классификация методов титриметрического анализа.
5. Способы выражения концентраций в объемном анализе: молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, титриметрический фактор пересчета (титр по определяемому веществу), поправочный коэффициент.
6. Приготовление растворов титрантов по навеске твердого вещества.
7. Приготовление растворов титрантов методом разбавления более концентрированного раствора с известной концентрацией.
8. Стандартные (установочные) вещества, требования к ним.
9. Виды титрования: прямое, обратное, косвенное.
10. Методы отдельных навесок и пипетирования.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента выделенных веществ:





2. Навеску декагидрата тетрабората натрия массой 5,0053 г растворили в воде и получили 250,0 см³ раствора. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента соли в растворе.
(*Ответ:* 0,1050 моль/дм³).
3. В каком объеме следует растворить навеску гидроксида бария массой 0,8567 г, чтобы получить раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/дм³. (*Ответ:* 100 см³).
4. Рассчитайте массу навески карбоната натрия, необходимую для приготовления 500,0 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,1000 моль/дм³. (*Ответ:* 2,6497 г).
5. Какой объем 0,2 н. раствора хлороводородной кислоты ($F_{0,2} = 0,8567$) надо взять, чтобы получить 2,5 дм³ 0,05 н. раствора?
(*Ответ:* 730 см³).
6. Какой объем раствора серной кислоты ($\rho = 1,775$ г/см³) потребуется для приготовления 1500 см³ раствора с титриметрическим фактором пересчета по гидроксиду калия равным $5,611 \cdot 10^{-3}$ г/см³.
(*Ответ:* 4,90 см³).
7. Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора серной кислоты, если массовая доля ее в растворе равна 11,26% ($\rho = 1,08$ г/см³). (*Ответ:* 2,47 моль/дм³).
8. Раствор щавелевой кислоты приготовлен из навески массой 1,2607 г в мерной колбе емкостью 200,0 см³. Рассчитайте его молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по NaOH
(*Ответ:* 0,0500 моль/дм³; 0,1000 моль/дм³; 0,006303 г/см³; 0,004000 г/см³).

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 2



Тема: Приготовление и стандартизация рабочего раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия

Цель работы:

Научиться:

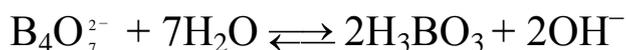
- 1) готовить раствор хлороводородной кислоты заданной концентрации методом разбавления более концентрированного раствора;
- 2) готовить стандартный раствор тетрабората натрия по навеске;
- 3) стандартизовать раствор хлороводородной кислоты по тетраборату натрия.

Сущность метода

Приготовить рабочий раствор хлороводородной кислоты по точной навеске невозможно, так как содержание HCl в исходном растворе, определяемое по его плотности, известно приблизительно. Поэтому сначала из концентрированного раствора HCl готовят раствор приблизительно нужной концентрации, а затем устанавливают точную концентрацию по стандартному веществу.

В качестве стандартного вещества для определения концентрации кислот чаще всего используют декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (буру), так как он удовлетворяет требованиям, предъявляемым к стандартным (установочным) веществам.

При растворении тетрабората натрия в воде протекает реакция гидролиза:



Оттитровывая гидроксид-ионы кислотой, гидролиз тетрабората натрия доводят до конца. Суммарно титрование тетрабората натрия хлороводородной кислотой можно представить уравнениями:



В ТЭ в растворе находятся хлорид натрия и борная кислота. Хлорид натрия не подвергается гидролизу, поэтому рН в ТЭ определяет процесс ионизации слабой борной кислоты. Молярная концентрация борной кислоты в ТЭ с учетом разбавления раствора в 2 раза равна:

$$c(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{2 \cdot c(\text{HCl})}{2} = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, рН в ТЭ равен:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg c_a) = \frac{1}{2}(9,15 + 1,00) = 5,07 .$$

Поэтому титрование необходимо проводить с кислотно-основными индикаторами, имеющими показатель титрования pT , близкий к 5, т.е. с метиловым красным ($\text{pT} = 5$) или метиловым оранжевым ($\text{pT} = 4$).

Оборудование и реактивы

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см^3
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	1	10,00
3.	Цилиндр мерный	1	25,0
4.	Колба коническая для титрования	3	100
5.	Колба мерная	2	500,00; 100,00
6.	Склянка	1	500
7.	Химическая воронка \varnothing 30-50 мм	1	-
8.	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кристал.		
9.	Раствор HCl (конц.)	1	100
10.	Раствор метилоранжа	1	25
11.	Ареометр	1	

Методика определения

I. Приготовление $0,5 \text{ дм}^3$ раствора хлороводородной кислоты $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$

1. Раствор готовят разбавлением концентрированного раствора хлороводородной кислоты известной плотности.

Плотность концентрированного раствора хлороводородной кислоты измеряют с помощью ареометра и по справочнику Лурье находят молярную концентрацию исходного раствора кислоты.

Концентрированный раствор хлороводородной кислоты – едкое вещество, обращаться с осторожностью. Работу проводить в вытяжном шкафу!

2. Необходимый объем концентрированного раствора вычисляют по уравнению:

$$c_1(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) = c_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}),$$

где $c_1(\text{HCl})$ и $c_2(\text{HCl})$ – молярные концентрации кислоты до и после разбавления;

$V_1(\text{HCl})$ и $V_2(\text{HCl})$ – объемы исходного и конечного растворов.

3. Рассчитанный объем концентрированного раствора хлороводородной кислоты отмеряют с помощью мерного цилиндра и переносят в мерную колбу вместимостью $0,50 \text{ дм}^3$, доводят раствор дистил-

лированной водой до метки, закрывают пробкой, перемешивают и переносят в склянку. На склянку наклеивают этикетку с обозначением содержимого, фамилии и группы студента.

II. Приготовление 100 см³ стандартного раствора тетрабората натрия $c(1/2Na_2B_4O_7) = 0,1$ моль/дм³

1. Раствор тетрабората натрия готовят по навеске с точно известной массой кристаллического тетрабората натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Необходимую массу рассчитывают по формуле:

$$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = c(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot M(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V_k(Na_2B_4O_7),$$

где $c(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ – молярная концентрация эквивалента тетрабората натрия, моль/дм³;

$M(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ – молярная масса эквивалента тетрабората натрия, г/моль;

$V_k(Na_2B_4O_7)$ – объем приготавливаемого раствора тетрабората натрия, дм³.

2. Навеску с рассчитанной массой переносят в стеклянный бюкс и взвешивают его вначале на технохимических, а затем на аналитических весах. Содержание бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100,00 см³. Бюкс с остатками соли вносъ взвешивают на аналитических весах. Точную массу навески соли рассчитывают как разность между первым и вторым взвешиванием на аналитических весах. Результаты взвешивания заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Масса бюкса с веществом, г	Масса пустого бюкса, г	Масса вещества, г

3. Воронку обмывают струей горячей воды из промывалки, после этого заполняют колбу до половины объема. Содержимое колбы перемешивают до полного растворения соли, охлаждают до комнатной температуры и доводят водой до метки, последние капли добавляют с помощью пипетки. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор.
4. Концентрацию приготовленного раствора вычисляют по формуле:

$$c(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{m(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{M(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V_k},$$

III. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия способом аликвотных долей

1. Мерную бюретку дважды промывают небольшим объемом $\sim 0,1$ н. раствора HCl и заполняют ее этим раствором. Удаляют воздух из носика бюретки. Перед титрованием убирают воронку и устанавливают уровень жидкости на «ноль».
2. Мерную пипетку на $10,00 \text{ см}^3$ промывают стандартным раствором тетрабората натрия и отмеривают в 3 конические колбы для титрования аликвоты этого раствора по $10,00 \text{ см}^3$ и по 1-2 капли индикатора. Раствор в колбах должен окраситься в желтый цвет.
3. Титруют раствор тетрабората натрия хлороводородной кислотой до появления золотисто-оранжевой окраски
4. Провести не менее 3-х титрований, измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1 \text{ см}^3$. Результаты титрования заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Объем раствора HCl, затраченный на титрование, см^3			Средний объем раствора HCl, см^3	Молярная концентрация эквивалента $c(\text{HCl})$, моль/ дм^3	Титр раствора HCl, $\text{г}/\text{см}^3$
V_1	V_2	V_3	$V_{\text{ср.}}$	$c(\text{HCl})$	$T(\text{HCl})$

IV. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

$V_{\text{ср.}}(\text{HCl})$ – средний объем раствора HCl, пошедшего на титрование, см^3 .

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{ср.}}(\text{HCl})},$$

где $c(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалента раствора HCl, моль/ дм^3 ;

$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – объем раствора аликвоты $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, см^3 ;

$c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – молярная концентрация эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, моль/ дм^3 ;

$$T(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000},$$

где $T(\text{HCl})$ – титр раствора HCl, $\text{г}/\text{см}^3$;

$M(\text{HCl})$ – молярная масса эквивалента HCl, $\text{г}/\text{моль}$;

Внимание! Раствор хлороводородной кислоты сохранить до следующих занятий.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 3



Тема: Приготовление и стандартизация рабочего раствора NaOH

Цель работы:

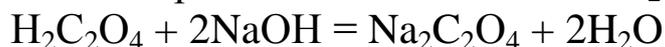
Научиться:

- 1) готовить раствор гидроксида натрия заданной концентрации методом разбавления более концентрированного раствора;
- 2) стандартизовать раствор гидроксида натрия по щавелевой кислоте.

Сущность метода

Приготовить раствор гидроксида натрия по точной навеске невозможно, так как он не сохраняет постоянный состав на воздухе: легко реагирует с углекислотой воздуха и очень гигроскопичен. Поэтому сначала готовят раствор приблизительной концентрации из концентрированного исходного раствора и затем с помощью установочного вещества точно определяют концентрацию полученного раствора.

В качестве установочного вещества для определения концентрации щелочи используют дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Оборудование и реактивы

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см ³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	1	10,00
3.	Цилиндр мерный	1	10,0; 250,0
4.	Колба коническая для титрования	3	100
5.	Склянка	1	250
6.	Химическая воронка Ø 30-50 мм	1	-
7.	Раствор NaOH (конц.)	1	100
8.	Раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,1 н.)	1	100
9.	Раствор фенолфталеина	1	-

Методика определения

I. Приготовление ~ 0,1 н. раствора NaOH

1. Измеряют плотность конц. NaOH с помощью ареометра под руководством преподавателя и по справочнику находят массовую долю NaOH в растворе. **Конц. NaOH – едкое вещество, обращаться с осторожностью!**

2. Рассчитывают объем конц. раствора NaOH, необходимый для приготовления ~ 0,1 н. раствора объемом 250 см³.

$$m(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}), \text{ г}$$

$$V(\text{NaOH})_{\text{конц.}} = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100}{w(\text{NaOH}) \cdot \rho}, \text{ см}^3$$

3. Рассчитанный объем конц. раствора NaOH с помощью мерного цилиндра переносят в склянку вместимостью 250 см³, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

II. Стандартизация ~ 0,1 н. раствора NaOH по щавелевой кислоте способом аликвотных проб

1. Бюретку дважды промывают небольшим объемом ~ 0,1 н. раствора NaOH и заполняют ее этим раствором. Удаляют воздух из носика бюретки. Перед титрованием убирают воронку и устанавливают уровень жидкости на ноль.
2. Мерную пипетку на 10,00 см³ промывают стандартным раствором щавелевой кислоты и отмеривают в 3 конические колбы для титрования по 10,00 см³ этого раствора и по 1-2 капли индикатора фенолфталеина. Раствор в колбах должен остаться бесцветным.
3. Титруют раствор щавелевой кислоты до появления розовой окраски. Титрование заканчивают, когда в перемешанном после прибавления последней капли NaOH растворе окраска сохраняется около 30 сек.
4. Провести не менее 3-х титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на ±0,1 см³. Результаты титрования заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Объем раствора NaOH , затраченный на титрование, см ³			Средний объем раствора NaOH, см ³	Молярная концентрация эквивалента с(NaOH), моль/дм ³	Титр раствора NaOH, г/см ³
V ₁	V ₂	V ₃	V _{ср.}	c(NaOH)	T(NaOH)

III. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{NaOH}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{NaOH})$ – средний объем раствора NaOH, пошедшего на титрование, см³.

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{ср.}}(\text{NaOH})},$$

где $c(\text{NaOH})$ – молярная концентрация раствора NaOH, моль/дм³;

$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – объем раствора аликвоты щавелевой кислоты, см^3 ;
 $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ – молярная концентрация эквивалента раствора щавелевой кислоты, моль/дм^3 ;

$$T(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000},$$

где $T(\text{NaOH})$ – титр раствора NaOH , г/см^3 ;

$M(\text{NaOH})$ – молярная масса эквивалента NaOH , г/моль .

Занятие № 4

Тема: Кислотно-основное титрование. Определение массы щелочи и карбоната при их совместном присутствии

Цели занятия:

Научиться:

- 1) использовать метод кислотно-основного титрования для определения массы щелочи и карбоната при их совместном присутствии;
- 2) рассчитывать массу и массовую долю определяемого вещества по результатам прямого, обратного и косвенного титрования;
- 3) проводить статистическую обработку результатов анализа.



Учебно-целевые вопросы

1. Сущность метода кислотно-основного титрования. Основная реакция метода.
2. Применяемые титранты. Стандартные вещества.
3. Виды кислотно-основного титрования: ацидиметрия, алкалиметрия.
4. Способы определения точки эквивалентности.
5. Индикаторы кислотно-основного титрования. Требования к ним.
6. Ионная, хромофорная, ионно-хромофорная теории индикаторов.
7. Классификация индикаторов. Интервал изменения окраски, показатель титрования индикаторов.
8. Примеры типичных индикаторов кислотно-основного титрования.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Как выбрать индикатор для кислотно-основного титрования? Предложите индикаторы для титрования раствором HCl основа-

ний: NaOH, NH₃, Ba(OH)₂ и раствором KOH кислот: CH₃COOH, H₂SO₄, HF.

2. Рассчитайте концентрацию H₃O⁺ и OH⁻ –ионов в растворе с pH равным 2. Укажите окраску фенолфталеина в этом растворе.
3. В исследуемом растворе метиловый оранжевый принял красную окраску. Можно ли точно назвать значение pH данного раствора?
4. Вычислите молярную концентрацию хлороводородной кислоты, если на титрование 0,0976 г декагидрата тетрабората натрия было затрачено 21,55 см³ раствора этой кислоты.
(*Ответ: 0,0237 моль/дм³*).
5. На титрование 10,00 см³ раствора карбоната натрия с молярной концентрацией 0,1200 моль/дм³ с метиловым оранжевым было израсходовано 12,00 см³ раствора серной кислоты. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты.
(*Ответ: 0,2000 моль/дм³*).
6. Вычислите массу муравьиной кислоты, содержащейся в растворе, если на его титрование было израсходовано 12,25 см³ раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,3550 моль/дм³.
(*Ответ: 0,2002 г*).
7. Навеску гидроксида кальция массой 1,5000 г, содержащую индифферентные примеси, растворили в воде и получили 200,0 см³ раствора. На титрование аликвотной доли объемом 20,00 см³ было израсходовано 15,20 см³ раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,2399 моль/дм³. Вычислите массовую долю гидроксида кальция в образце в %. (*Ответ: 90,06%*).
8. Сколько % индифферентных примесей содержит гидроксид натрия, если на нейтрализацию раствора, содержащего 0,1659 г его, затрачивается 20,50 см³ 0,2000 н. раствора хлороводородной кислоты. (*Ответ: 1,15%*).

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 4



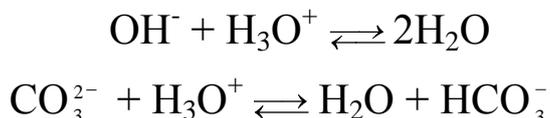
Тема: Определение массы щелочи и карбоната в растворе при совместном присутствии.

Цель работы: научиться определять массу щелочей и карбонатов при их совместном присутствии в растворе.

Сущность метода

Щелочи NaOH и KOH и их растворы обычно содержат примеси соответствующих карбонатов. Эти вещества могут быть отдельно определены титрованием стандартным раствором хлороводородной кислоты с двумя индикаторами.

Сначала оттитровывают щелочь и половину карбоната (до гидрокарбоната):

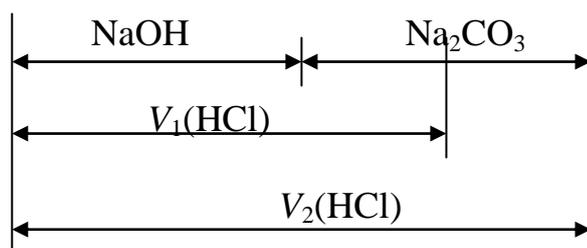


Величина pH полученного раствора определяется при этом присутствием HCO_3^- ионов и равна:

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 1/2 (6,35 + 10,32) = 8,34$$

Поэтому первое титрование ведут с фенолфталеином ($\text{p}T = 9$).

Объем титранта при этом титровании V_1 (HCl) эквивалентен всей щелочи и половине карбоната, присутствующих в растворе.



При дальнейшем добавлении кислоты происходит превращение гидрокарбонат-иона в угольную кислоту. Затраченный при этом объем титранта эквивалентен второй половине карбонатов, присутствующих в растворе: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Величина pH полученного раствора определяется присутствием угольной кислоты и равна: $\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{a1} + \text{p}c_a) = 1/2 (6,35 + 2) = 4,18$.

В соответствии с полученным значением pH второе титрование ведут с метиловым оранжевым ($\text{p}T = 4$). Объем титранта, израсходованный при титровании с двумя индикаторами V_2 (HCl), эквивалентен щелочи и всему карбонату, присутствующим в растворе. Поэтому объем $[V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})]$ равен объему титранта, эквивалентному половине карбоната, а объем $2[V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})]$ – объему титранта, эквивалентному всему карбонату, присутствующему в растворе. Отсюда объем титранта, эквивалентный щелочи, равен:

$$V_2(\text{HCl}) - 2[V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})] = 2 V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})$$

Оборудование и реактивы

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см ³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Мерная пипетка	1	10,00
3.	Колба коническая для титрования	3	100
4.	Раствор HCl (~0,1 н.)	1	100
5.	Раствор NaOH и Na ₂ CO ₃ (~0,1 н.)	1	100
6.	Индикатор фенолфталеин	1	-
7.	Индикатор метилоранж	1	-

Методика определения

1. Полученную контрольную задачу в мерной колбе вместимостью 100,00 см³ разбавляют дистиллированной водой (не содержащей CO₂) до метки и перемешивают.
2. Мерную пипетку на 10,00 см³ промывают анализируемым раствором и отмеряют в конические колбы для титрования по 10,00 см³ этого раствора.
3. Добавляют 1-2 капли фенолфталеина и титруют раствором HCl до исчезновения розовой окраски. Записывают объем кислоты, затраченный при титровании с фенолфталеином $V_1(\text{HCl})$, в табл. 1.
4. В ту же колбу для титрования добавляют 1-2 капли метилоранжа и продолжают титровать до перехода окраски из желтой в оранжевую. Записывают суммарный объем кислоты $V_2(\text{HCl})$, затраченный на титрование с двумя индикаторами, в табл. 1.
5. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1$ см³.

Таблица 1

№ п/п	Объем раствора HCl, затраченный на титрование, см ³		$m(\text{NaOH}),$ г	$m(\text{Na}_2\text{CO}_3),$ г
	$V_1(\text{HCl})$	$V_2(\text{HCl})$		
1				
2				
3				
4				
5				
$V_{\text{ср}}$				

Расчеты по экспериментальным данным

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot [2 V_{1\text{cp}}(\text{HCl}) - V_{2\text{cp}}(\text{HCl})]}{1000} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot 2 [V_{2\text{cp}}(\text{HCl}) - V_{1\text{cp}}(\text{HCl})]}{1000} \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $c(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалента стандартного раствора HCl , моль/дм³;

$V_{1\text{cp}}(\text{HCl})$ – средний объем раствора HCl , пошедшего на титрование всей щелочи и половины карбоната натрия, см³;

$V_{2\text{cp}}(\text{HCl})$ – средний объем раствора HCl , пошедшего на титрование всей щелочи и всего карбоната натрия, см³;

$M(\text{NaOH})$ – молярная масса эквивалента NaOH , г/моль;

$M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярная масса эквивалента карбоната натрия, г/моль;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см³;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³.

Статистическая обработка результатов

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{m} , отклонения Δm_i и квадраты отклонений Δm_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	m_i	$\Delta m_i = m_i - \bar{m}$	Δm_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta m_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{m}$, доверительный интервал среднего $\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$ и относительную ошибку среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

m_i	
n	
\bar{m}	
s	
$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Занятие № 5

Тема: Кислотно-основное титрование. Кривые кислотно-основного титрования: расчет, построение, анализ. Определение содержания аммиака в солях аммония.

Цели занятия:

- 1) Освоить метод обратного титрования на примере определения содержания аммиака в солях аммония.
- 2) Научиться рассчитывать, строить и анализировать кривые кислотно-основного титрования.
- 3) Научиться проводить математическую обработку результатов анализа

На занятии проводится тестовый контроль по теме: «Кислотно-основное титрование».



Учебно-целевые вопросы

1. Кривые кислотно-основного титрования.
2. Расчет, построение и анализ типичных кривых титрования для случаев: а) сильной, слабой кислоты сильной щелочью; б) сильного, слабого основания сильной кислотой.
3. Выбор индикаторов по кривой титрования.
4. Титрование полипротонных кислот.
5. Ошибки кислотно-основного титрования, их расчет и устранение.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. При каком условии возможно раздельное титрование смеси кислот или многоосновных кислот по ступеням? Можно ли оттитровать по ступеням серную, винную, угольную и сернистую кислоты?

2. К раствору хлорида аммония прибавили $20,00 \text{ см}^3$ раствора NaOH с $T(\text{NaOH}) = 0,004000 \text{ г/см}^3$. Кипячением удалили из раствора аммиак, а избыток NaOH оттитровали $9,75 \text{ см}^3$ раствора HCl с $T(\text{HCl}) = 0,003646 \text{ г/см}^3$. Вычислите массу аммиака в анализируемом растворе. (Ответ: 0,01742 г).
3. К $10,00 \text{ см}^3$, $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ раствора HCl добавлено: 1) 18,00; 2) 20,00; 3) $20,20 \text{ см}^3$ $0,0250 \text{ моль/дм}^3$ раствора KOH. Вычислите pH раствора. (Ответ: 2,75; 7,00; 10,22).
4. $100,00 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ раствора NaOH титруют раствором H_2SO_4 с молярной концентрацией $0,0250 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте pH раствора при добавлении 99,90; 100,00; $110,00 \text{ см}^3$ раствора титранта. (Ответ: 9,40; 7,00; 2,62).
5. $10,00 \text{ см}^3$ $0,2000 \text{ моль/дм}^3$ раствора уксусной кислоты титруют $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ раствором гидроксида калия. Рассчитайте pH раствора при добавлении 19,99; 20,00; $21,00 \text{ см}^3$ раствора титранта. (Ответ: 8,06; 8,79; 11,51).
6. $20,00 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ раствора аммиака титруют хлороводородной кислотой с концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$. Рассчитайте pH раствора при добавлении 8,00; 10,00; $10,10 \text{ см}^3$ раствора титранта. (Ответ: 8,64; 5,36; 3,48).
7. Рассчитайте индикаторные ошибки при титровании $10,00 \text{ см}^3$ $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ раствора муравьиной кислоты раствором гидроксида калия с такой же концентрацией с индикаторами феноловым красным и тимолфталейном (Ответ: $-0,018\%$; $+0,2\%$).

Пример билета тестового контроля

1. Титриметрический анализ – это метод количественного анализа, основанный на: а) точном измерении объема определяемого вещества; б) точном измерении объема титранта; в) точном измерении объема раствора реагента, необходимого для эквивалентного взаимодействия с определяемым веществом.
1) а 2) б 3) в
2. Точность титриметрического анализа зависит от: а) точности измерения объемов реагентов; б) правильности приготовления титрантов; в) правильного выбора индикатора.
1) а, в 2) б, в 3) а, б, в
3. Рабочий раствор NaOH (KOH) по точной навеске приготовить нельзя вследствие: а) его взаимодействия с CO_2 ; б) его взаимодействия с парами H_2O ; в) его нестойкости.

- 1) а, б 2) а, б, в 3) б, в
4. Рассчитайте объем концентрированного раствора КОН ($w = 32,09\%$; $\rho = 1,310 \text{ г/см}^3$), необходимый для приготовления 1200 см^3 титранта с примерной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$.
1) $20,0 \text{ см}^3$ 2) $16,0 \text{ см}^3$ 3) $17,5 \text{ см}^3$
5. На титрование $10,00 \text{ см}^3$ раствора натрия тетрабората с молярной концентрацией эквивалента $0,1284 \text{ моль/дм}^3$ было израсходовано $12,42 \text{ см}^3$ HCl. Вычислите молярную концентрацию HCl.
1) 0,1034 2) 0,2056 3) 0,1098



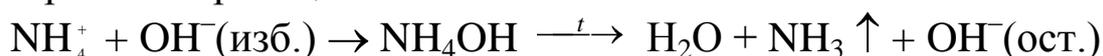
Учебно-исследовательская лабораторная работа № 5

Тема: Определение содержания аммиака в солях аммония обратным титрованием

Цель работы: освоить метод нейтрализации, основанный на обратном титровании.

Сущность метода

Непосредственно титровать соль аммония щелочью нельзя из-за отсутствия скачка рН на кривой титрования, поэтому используют метод обратного титрования. Для этого к анализируемому раствору соли аммония добавляют избыток стандартного раствора гидроксида натрия. Протекает реакция:



Колбы с растворами нагревают, аммиак улетучивается, а щелочь, не вошедшую в реакцию, оттитровывают стандартным раствором кислоты: $\text{OH}^- (\text{ост.}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Рабочим раствором служит приготовленный и стандартизованный ранее раствор HCl.

Оборудование и реактивы

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см^3
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	1	10,00; 20,00
3.	Мерная колба	1	100,00
4.	Колба коническая для титрования	5	100
5.	Раствор NaOH (0,1 н.)	1	100

6.	Раствор HCl (0,1 н.)	1	100
7.	NH ₄ Cl крист.	1	
8.	Индикатор метилоранж	1	
9.	Плитка электрическая	1	

Методика определения

1. Полученную у преподавателя контрольную задачу в виде навески в стеклянном бюксе, сначала взвешивают на теххимических, а затем – на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 в таблицу 1.
2. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100,00 см³.
3. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания m_2 в таблицу 1. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса $m_1 - m_2$.

Таблица 1

Масса бюкса с веществом m_1 , г	Масса пустого бюкса m_2 , г	Масса вещества $m_1 - m_2$, г

4. Мерную пипетку на 10,00 см³ промывают раствором хлорида аммония и отмеривают в конические колбы для титрования по 10,00 см³ этого раствора.
5. В каждую из колб прибавляют по 20,00 см³ точно отмеренного пипеткой объема щелочи.
6. Колбы с растворами помещают на электроплитку и нагревают до полного удаления аммиака. Полноту удаления аммиака проверяют, держа над паром влажную фенолфталеиновую бумажку, которая не должна краснеть.
7. Содержимое колб охлаждают и смывают небольшим количеством дистиллированной воды поднявшемуся по стенкам колб щелочь.
8. Оттитровывают остаток щелочи стандартным раствором хлороводородной кислоты в присутствии 1-2 капель метилового оранжевого до перехода окраски от желтой до золотисто-оранжевой.
9. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1$ см³. Результаты титрования заносят в таблицу 2.

Чтобы не устанавливать концентрацию применяемой в работе щелочи, используют метод холостого титрования. Для этого в 3 колбы для титрования помещают по 20,00 см³ щелочи, прибавляют по 1-2 капли

метилового оранжевого и оттитровывают стандартным раствором хлороводородной кислоты до золотисто-оранжевого цвета. Проводят не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1 \text{ см}^3$. Результаты титрования заносят в таблицу 3.

Таблица 2

Объем раствора HCl, затраченный на титрование, см^3					Средний объем раствора HCl, см^3	Масса аммиака в анализируемом образце аммониевой соли, г
V_1	V_2	V_3	V_4	V_5		
					$V''_{\text{ср.}}$	

Таблица 3

Объем раствора HCl, затраченный на холостое титрование, см^3			Средний объем раствора HCl, см^3
V_1	V_2	V_3	
			$V'_{\text{ср.}}$

Расчеты по экспериментальным данным

$$V'_{\text{ср.}}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где $V'_{\text{ср.}}(\text{HCl})$ – средний объем раствора HCl, пошедшего на холостое титрование щелочи, см^3 ;

$$V''_{\text{ср.}}(\text{HCl}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}{5},$$

где $V''_{\text{ср.}}$ – средний объем раствора HCl, пошедшего на титрование не вошедшей в реакцию с ионом аммония щелочи, см^3 ;

$$m(\text{NH}_3) = \frac{(V'_{\text{ср.}} - V''_{\text{ср.}}) \cdot c(\text{HCl})}{V_{\text{п}} \cdot 1000} \cdot M(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{к}}(\text{соли}),$$

где $c(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалента стандартного раствора HCl, моль/ дм^3 ;

$M(\text{NH}_3)$ – молярная масса эквивалента NH_3 , г/моль;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см^3 ;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см^3 .

Статистическая обработка результатов

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{m} , отклонения Δm_i и квадраты отклонений Δm_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	m_i	$\Delta m_i = m_i - \bar{m}$	Δm_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta m_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{m}$, доверительный интервал среднего $\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$ и относительную ошибку среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

m_i	
n	
\bar{m}	
s	
$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Контрольные вопросы

1. В чем состоит сущность методов кислотно-основного титрования?
2. Какие растворы применяют в качестве титрантов в ациди- и в алкалиметрии? Как их правильно приготовить?
3. Какие стандартные вещества используют для установки точной концентрации раствора HCl и раствора NaOH? Перечислите требования к установочным веществам.
4. В чем заключается сущность титрования по методу аликвотных проб и методу отдельных навесок?
5. Приведите примеры индикаторов кислотно-основного титрования. В чем сущность ионной и ионно-хромофорной теорий индикаторов?
6. Как выбрать индикатор? Предложите индикаторы для титрования раствором хлороводородной кислоты оснований: NH₃, NaOH; раствором гидроксида калия кислот: CH₃COOH, H₂SO₄.
7. В чем сущность прямого, обратного и косвенного (заместительного) титрования?

8. Что понимают под точкой эквивалентности? Всегда ли титрование заканчивают в точке эквивалентности?
9. Что понимают под титриметрическим фактором пересчета?
10. Как рассчитать поправочный коэффициент?
11. С какой целью бюретку перед титрованием ополаскивают раствором титранта?
12. Можно ли ополаскивать колбы для титрования: а) отбираемым в них раствором; б) водой? Надо ли их сушить перед титрованием.
13. Какую химическую посуду используют для измерения точных и приближенных объемов растворов?

Содержание контрольной работы по теме «Титриметрические методы анализа. Кислотно-основной титриметрический анализ»

1. Химические титриметрические методы анализа

Основные понятия: аликвота, титранты, титрование, точка эквивалентности, конечная точка титрования, индикатор, кривая титрования, скачок титрования, степень оттитрованности.

Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии. Реагенты, применяемые в титриметрическом анализе: стандартные вещества, титранты.

Способы выражения концентраций в титриметрическом анализе: молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, титриметрический фактор пересчета (титр по определяемому веществу), поправочный коэффициент.

Классификация методов титриметрического анализа: кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное, комплексиметрическое и комплексонометрическое титрование.

Способы титрования: прямое, обратное, косвенное.

Способы определения: отдельных навесок, аликвотных частей.

Методы установления конечной точки титрования: визуальные, инструментальные.

2. Кислотно-основное титрование

Сущность метода. Основная реакция метода. Применяемые титранты. Стандартные вещества: тетраборат натрия, карбонат натрия, щавелевая кислота. Виды кислотно-основного титрования: ацидиметрия и алкалиметрия.

Индикаторы кислотно-основного титрования. Требования, предъявляемые к индикаторам. Ионная, хромофорная и ионно-хромофорная теории индикаторов. Интервал изменения окраски, показатель титрования (pK и pT) индикаторов.

Кривые кислотно-основного титрования. Расчет, построение и анализ кривых титрования сильной и слабой кислоты сильным основанием, сильного и слабого основания сильной кислотой. Скачок титрования и его зависимость от концентрации и природы реагирующих веществ. Выбор индикатора по кривой титрования. Кривые титрования фосфорной и угольной кислот.

Ошибки кислотно-основного титрования, их расчет и устранение.

3. Примеры определений методом кислотно-основного титрования

Определение сильных кислот и оснований в растворах. Определение массы щелочей, карбонатов, гидрокарбонатов, щелочи и карбоната при совместном присутствии в растворе. Определение аммиака в солях аммония методом обратного титрования.

4. Типы расчетных задач

Расчет pH точек кривых титрования:

- хлороводородной кислоты гидроксидом натрия и наоборот;
- уксусной кислоты гидроксидом натрия;
- аммиака хлороводородной кислотой.

Расчеты по приготовлению растворов стандартных (установочных) веществ, титрантов.

Расчет концентрации титранта при его стандартизации.

Расчеты массы и массовой доли определяемого вещества по результатам прямого, обратного и косвенного титрования.

2.2. Окислительно-восстановительное титрование

Краткая теоретическая часть. Основные понятия

Окислительно-восстановительное титрование основано на применении реакций, связанных с изменением степени окисления реагирующих веществ, т.е. на реакциях окисления-восстановления.

В настоящее время разработано очень много методов окислительно-восстановительного титрования. Их классифицируют следующим образом.

Классификация по характеру титранта:

оксидиметрия – методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя;

редуктометрия – методы определения окислителей с применением титранта-восстановителя.

Классификация по природе реагента, взаимодействующего с определяемым веществом. Наиболее широкое применение получили методы *перманганатометрии* (титрант KMnO_4), *иодиметрии* (титрант I_2), *иодометрии* (титранты KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), *броматометрии* (титрант KBrO_3), *нитритометрии* (титрант NaNO_2) и др.

Реакции окисления-восстановления протекают со скоростью, меняющийся в зависимости от условий их проведения.

Наиболее важными факторами, оказывающими влиянием на скорость реакции, являются: концентрация реагирующих веществ; температура; значение рН раствора; присутствие катализатора.

Скорость окислительно-восстановительной реакции возрастает в сотни и тысячи раз в присутствии добавляемых катализаторов. Иногда катализаторы образуются во время самой реакции. Это явление называется автокатализом.

При анализе используется прямое, обратное и заместительное титрование.

Точку эквивалентности окислительно-восстановительного титрования фиксируют с помощью индикатора или без него.

В качестве индикаторов окислительно-восстановительного титрования применяют:

- Реагенты, которые участвуют в окислительно-восстановительной реакции. *Например*, KMnO_4 , фиолетовая окраска избытка титранта окрашивает титруемый раствор в розовый цвет.
- Вещества, вступающие в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем с образованием окрашенных соединений. *Например*, раствор крахмала. В присутствии иода окрашивается в синий цвет.
- Вещества, которые при определенном потенциале раствора окисляются или восстанавливаются с изменением окраски, такие индикаторы называются окислительно-восстановительными или редокс-индикаторами.

Кривая окислительно-восстановительного титрования – это графическая зависимость величины потенциала E от объема добавленного титранта, строится в координатах $E-V(T)$.

Применение в фармации

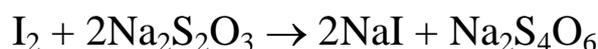
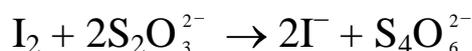
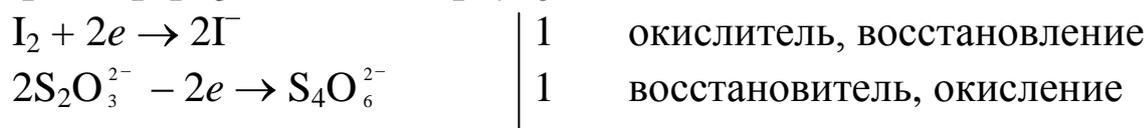
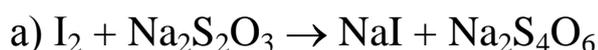
Методы окислительно-восстановительного титрования являются фармакопейными, широко используются в заводской и аптечной технологии лекарств, практической деятельности провизора. С их помощью определяют многие лекарственные вещества: иод, новокаин, стрептоцид, перекись водорода, фурацилин, анальгин, аскорбиновую кислоту и др.

Обучающие задачи

№ 1

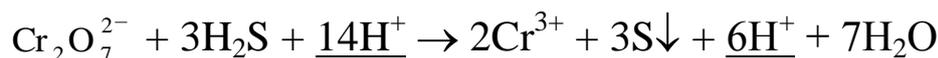
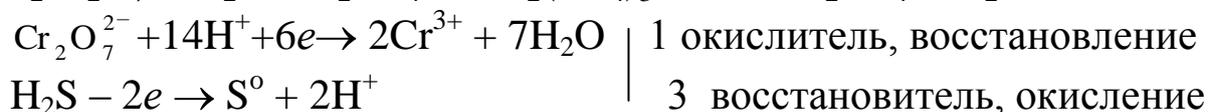
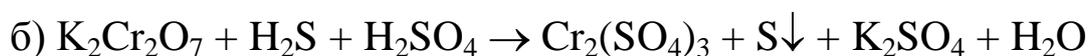
Рассчитайте фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в следующих окислительно-восстановительных реакциях: а) $I_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow NaI + Na_2S_4O_6$; б) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$.

Решение:



$$f_{\text{экв.}}(I_2) = \frac{1}{2} \quad M\left(\frac{1}{2} I_2\right) = \frac{1}{2} \cdot 254 = 127 \text{ г/моль}$$

$$f_{\text{экв.}}(Na_2S_2O_3) = 1 \quad M(Na_2S_2O_3) = 158 \text{ г/моль.}$$



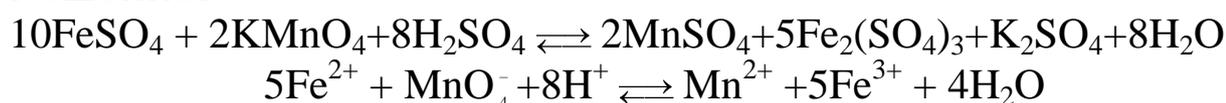
$$f_{\text{экв.}}(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6}; \quad M\left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7\right) = 292 \cdot \frac{1}{6} = 49 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{экв.}}(H_2S) = \frac{1}{2}; \quad M\left(\frac{1}{2} H_2S\right) = 34 \cdot \frac{1}{2} = 17 \text{ г/моль.}$$

№ 2

К 25,00 мл 0,0600 моль/л раствора сульфата железа(II) прибавили 5,00; 10,00; 12,00 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией 0,0300 моль/л. Рассчитать реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов, если концентрация ионов водорода в этих растворах равна 1 моль/л.

Решение:



$$\text{а) } n(\text{Fe}^{2+}) = 0,06 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,03 \cdot 5,00 \cdot 10^{-3} = 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{0,15 \cdot 10^{-3}} = \frac{10}{1}.$$

В растворе присутствует избыток неоттитрованных ионов железа(II) и потенциал раствора до точки эквивалентности рассчитываем по редокс паре $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = E_x^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_T \cdot V_T \cdot (n_T / n_x)}{c_x V_x - c_T V_T (n_T / n_x)}.$$

В соответствии с уравнением полуреакции: $\text{Fe}^{2+} - 1e \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$

$$E = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,03 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot (5/1)}{0,06 \cdot 25,0 - 0,03 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot (5/1)} = 0,771 \text{ В.}$$

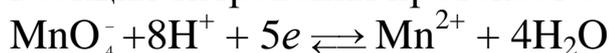
$$\text{б) } n(\text{Fe}^{2+}) = 0,06 \cdot 25,0 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,03 \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{0,3 \cdot 10^{-3}} = \frac{5}{1}.$$

Определяемое вещество и титрант присутствуют в растворе в эквивалентных количествах.

Реакция титрования протекает с участием ионов водорода:



$$E = \frac{n_x E_x^o + n_T E_T^o}{n_x + n_T} + \frac{0,059}{n_x + n_T} \lg [\text{H}^+]^q ;$$

$$E = \frac{5 \cdot 1,51 + 1 \cdot 0,771}{5 + 1} + \frac{0,059}{5 + 1} \lg (1)^8 = 1,39 \text{ В.}$$

$$\text{в) } n(\text{Fe}^{2+}) = 0,06 \cdot 25,0 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,03 \cdot 12,0 \cdot 10^{-3} = 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{0,36 \cdot 10^{-3}} = \frac{4,2}{1}.$$

Титрант присутствуют в растворе в избытке.

$$E = E_T^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_T \cdot V_T - c_x V_x \cdot (n_x / n_T)}{c_x V_x (n_x / n_T)} [\text{H}^+]^q ;$$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,03 \cdot 12,0 \cdot 10^{-3} - 0,06 \cdot 25,0 \cdot 10^{-3} \cdot (1/5)}{0,06 \cdot 25,0 \cdot 10^{-3} \cdot (1/5)} [1]^8 = 1,49 \text{ В}.$$

№ 3

Рассчитайте индикаторную ошибку окислительно-восстановительного титрования раствора сульфата олова(II) стандартным раствором сульфата железа(III) в присутствии индикатора индиго-5-сульфоокислоты ($E^o = 0,262 \text{ В}$).

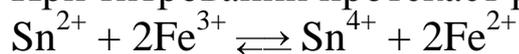
Решение:

Индикаторная ошибка окислительно-восстановительного титрования определяется количеством вещества неоттитрованного реагента или избыточного прибавленного титранта в КТТ:

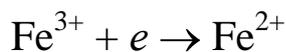
$$X_{(O-R)} = \frac{n(x)}{n'(x)} \cdot 100 \% ,$$

где $n(x)$ и $n'(x)$ – количества вещества неоттитрованного реагента x в КТТ и взятого для анализа, моль.

1. При титровании протекает реакция:



$$E^o(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ В}$$



$$E^o(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ В}$$

2. Рассчитываем потенциал раствора в точке эквивалентности:

$$E_{\text{тэ}} = \frac{E^o(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) \cdot 2 + E^o(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{2 + 1} = \frac{0,15 \cdot 2 + 0,771}{3} = 0,36 \text{ В}.$$

Потенциал в КТТ равен потенциалу индикатора: $E_{\text{КТТ}} = 0,262 \text{ В}$ (см. приложение, табл. 5).

Так как $E_{\text{КТТ}} < E_{\text{тэ}}$, значит раствор недотитрован и в растворе присутствует редокс-пара $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. Индикаторная ошибка отрицательна.

3. На основании уравнения Нернста рассчитаем соотношение концентраций ионов $[\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$ в КТТ:

$$E_{\text{КТП}} = E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}.$$

Отсюда:

$$0,262 = 0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}; \quad \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 3,797;$$

$$\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 10^{3,797} = \frac{6266}{1}.$$

Так как в одном и том же растворе равновесная концентрация вещества пропорциональная его количеству, то:

$$X_{(\text{O-R})} = - \frac{n(\text{Sn}^{2+})}{n(\text{Sn}^{2+}) + n(\text{Sn}^{4+})} \cdot 100 \% = - \frac{1}{1 + 6266} \cdot 100 \% = -0,016 \%.$$

Ответ: $X_{(\text{O-R})} = -0,016\%$. Индикаторная ошибка незначительна.

№ 4

Навеску бромата калия (KBrO_3) массой 0,0278 г растворили в 100 см³ воды. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по мышьяку(III) этого раствора.

Решение:

1. Запишем соответствующие полуреакции:



2. Рассчитаем молярную концентрацию KBrO_3 по формуле:

$$c(\text{KBrO}_3) = \frac{m(\text{KBrO}_3)}{M(\text{KBrO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,0278 \text{ г}}{167,1 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ дм}^3} = 0,00166 \text{ моль/дм}^3.$$

3. Молярную концентрацию эквивалента находим по формуле:

$$c(1/z\text{X}) = \frac{m}{M(1/z\text{X}) \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$M(1/6\text{KBrO}_3) = 1/6 M(\text{KBrO}_3);$$

$$c(1/6\text{KBrO}_3) = \frac{m(\text{KBrO}_3)}{M(1/6\text{KBrO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$c(1/6\text{KBrO}_3) = \frac{0,0278 \text{ г}}{27,833 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ дм}^3} = 0,0100 \text{ моль/дм}^3.$$

4. Рассчитываем титр и титриметрический фактор пересчета:

$$T = \frac{c(\text{KBrO}_3)M(\text{KBrO}_3)}{1000};$$

$$T = \frac{0,00166 \text{ моль/дм}^3 \cdot 167 \text{ г/моль}}{1000} = 0,000277 \text{ г/см}^3;$$

$$t(\text{KBrO}_3 / \text{As}^{3+}) = \frac{c(1/6 \text{KBrO}_3)M(1/2 \text{As}^{3+})}{1000};$$

$$t(\text{KBrO}_3 / \text{As}^{3+}) = \frac{0,0100 \text{ моль/дм}^3 \cdot 37,46 \text{ г/моль}}{1000} = 0,000345 \text{ г/см}^3.$$

Занятие № 6

Тема: Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия

Цели занятия:

- 1) Усвоить основы окислительно-восстановительного титрования.
- 2) Приобрести практические навыки определения веществ в растворе перманганатометрическим титрованием.
- 3) Научиться решать задачи, связанные с методом перманганатометрии.



Учебно-целевые вопросы

2. Окислительно-восстановительное титрование. Сущность метода.
3. Классификация редокс-методов.
4. Требования, предъявляемые к окислительно-восстановительным реакциям.
5. Виды окислительно-восстановительного титрования (прямое, обратное, заместительное).
6. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования.
7. Перманганатометрическое титрование. Сущность метода.
8. Условия проведения титрования. Титрант, его приготовление, стандартизация.
9. Установление конечной точки титрования.
10. Использование перманганатометрии в анализе фармпрепаратов.
11. Достоинства и недостатки метода перманганатометрии.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства перманганата калия в зависимости от pH? Напишите соответствующие полуреакции и приведите значения ОВ-потенциалов.
2. Какие окислительно-восстановительные реакции называются автокаталитическими?
3. Закончите уравнения ОВР и рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя:
 - а) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - б) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - в) $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
4. Какой объем раствора перманганата калия с молярной концентрацией $0,2500 \text{ моль/дм}^3$ необходимо взять для приготовления $80,00 \text{ см}^3$ раствора с примерной молярной концентрацией эквивалента $0,05 \text{ моль/дм}^3$ (*Ответ: 4 см^3*).
5. Навеску дигидрата щавелевой кислоты массой $0,2000 \text{ г}$ растворили в разбавленной серной кислоте, полученный раствор нагрели до 70°C и оттитровали $10,14 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия. Вычислить титр раствора титранта. (*Ответ: $3,720 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$*).
6. На титрование $20,00 \text{ см}^3$ стандартного раствора оксалата натрия с молярной концентрацией $0,025 \text{ моль/дм}^3$ затрачено $22,50 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия. (*Ответ: $0,0089 \text{ моль/дм}^3$; $0,0444 \text{ моль/дм}^3$; $0,001403 \text{ г/см}^3$*).
7. Вычислить массовую долю (%) пероксида водорода в растворе, если на титрование $15,00 \text{ см}^3$ этого раствора ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$) было затрачено $8,95 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия с молярной концентрацией $0,01010 \text{ моль/дм}^3$. (*Ответ: $0,0512\%$*).



Учебно-исследовательская лабораторная работа № 6

Тема: Перманганатометрическое титрование. Определение массовой доли железа(II) в сухом образце

Цели работы:

Научиться:

- 1) готовить раствор перманганата калия заданной концентрации методом разбавления более концентрированного раствора;

- 2) готовить стандартный раствор оксалата натрия по навеске;
- 3) стандартизовать раствор перманганата калия по оксалату натрия;
- 4) определять массовую долю железа(II) в сухом образце методом прямого титрования;
- 5) проводить статистическую обработку результатов анализа.

Сущность метода

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата. Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной (или нейтральной) средах.

Полуреакции восстановления:



Окислительная способность перманганат-иона в кислой среде значительно больше, чем в щелочной.

При титровании в кислой среде образуются бесцветные ионы Mn^{2+} , остающиеся в растворе; в щелочной и нейтральной среде выпадает темно-бурый осадок MnO_2 , который затрудняет фиксирование точки эквивалентности.

Титрование KMnO_4 проводят, как правило, без индикатора, т.е. реагент окрашен и сам является индикатором.

Оборудование и реактивы

№№ п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объ- ем, см³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	1	10,00
3.	Цилиндр мерный	1	25,0
4.	Колба коническая для титрования	3	100
5.	Колба мерная	1	100,00
6.	Воронка Ø 30 мм	1	–
7.	Груша резиновая	1	–
8.	Плитка электрическая	1	–
9.	Раствор KMnO_4 (≈ 0,5 н.)	1	100
10.	Раствор H_2SO_4 (≈ 2 н.)	1	200
11.	Соль железа(II)		
12.	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ кристал.		
13.	Термометр (100°C)	1	–
14.	Стеклянный бюкс	1	–

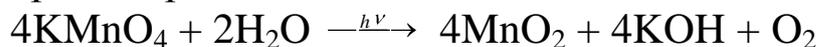
Методика определения

I. Приготовление 250 см³ раствора перманганата калия $c(1/5\text{KMnO}_4) \approx 0,05$ моль/дм³

Раствор KMnO_4 нельзя приготовить по точной навеске, так как это вещество не отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам по следующим причинам:

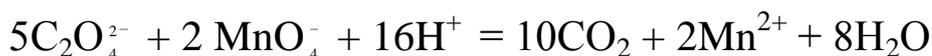
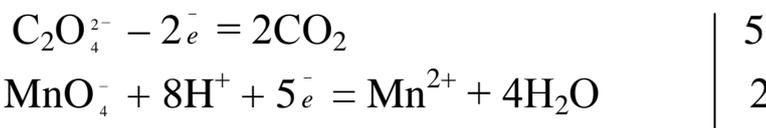
- содержит ряд трудно удаляемых загрязнений, в первую очередь MnO_2 ;
- реагирует с органическими примесями, содержащимися в пыли и в дистиллированной воде.

Раствор KMnO_4 готовят разбавлением концентрированного раствора $c(1/5\text{KMnO}_4) \approx 0,05$ моль/дм³ в темной склянке, так как на свету идет процесс разложения:



Склянку с раствором KMnO_4 нельзя закрывать резиновыми или корковыми пробками, так как реагент окисляет органические вещества. Следует применять только притертые стеклянные пробки или завинчивающиеся пластмассовые крышки.

Точную концентрацию раствора KMnO_4 устанавливают по оксалату натрия или щавелевой кислоте. Реакция проводится в кислой среде и протекает в соответствии с уравнением:



II. Приготовление 100 см³ стандартного раствора оксалата натрия $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05$ моль/дм³

1. Стандартный раствор установочного вещества оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) с молярной концентрацией эквивалента $\approx 0,05$ моль/дм³ готовят по навеске, рассчитанной по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{к}},$$

где $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – молярная концентрация эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

$M(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³.

2. Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и вначале взвешивают на технохимических весах, затем на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 в таблицу 1.

3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100,00 см³.
4. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания m_2 в таблицу 1. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса $m_1 - m_2$.

Таблица 1

Масса бюкса с веществом $m_1, \text{ г}$	Масса пустого бюкса $m_2, \text{ г}$	Масса вещества $m_1 - m_2, \text{ г}$

5. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.
6. Рассчитывают точную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по формуле:

$$c(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

III. Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия способом аликвотных долей

1. Мерную пипетку на 10,00 см³ промывают раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и отмеривают в три конические колбы для титрования по 10,00 см³ этого раствора.
2. Добавляют цилиндром 15 см³ раствора H_2SO_4 и нагревают раствор до 70-80°C (не кипятить!) для ускорения реакции между KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
3. Оттитровывают горячую пробу раствором KMnO_4 , причем каждую следующую каплю добавляют после исчезновения окраски от предыдущей капли.
4. Конец титрования определяют по не исчезающей в течение 1 мин. розовой окраски от 1 капли KMnO_4 . Отсчет объема титранта, пошедшего на титрование, ведут по верхнему мениску.
5. Проводят не менее 3 титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1 \text{ см}^3$. Результаты титрования заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Объем раствора KMnO_4 , затраченный на титрование, см ³			Средний объем раствора KMnO_4 , см ³	Молярная концентрация эквивалента раствора KMnO_4 моль/дм ³	Титр раствора KMnO_4 , г/см ³
V_1	V_2	V_3	$V_{\text{ср.}}$	$c(1/5 \text{KMnO}_4)$	$T(\text{KMnO}_4)$

IV. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4)$ – средний объем раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование, см^3 ;

$$c(1/5 \text{ KMnO}_4) = \frac{c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4)},$$

где $c(1/5 \text{ KMnO}_4)$ – молярная концентрация эквивалента раствора KMnO_4 , моль/ дм^3 ;

$c(1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – молярная концентрация эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, моль/ дм^3 ;

$V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – объем аликвоты раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, взятый для титрования, см^3 ;

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot M(1/5 \text{ KMnO}_4)}{1000},$$

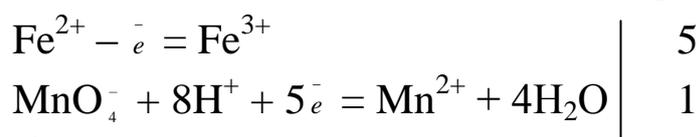
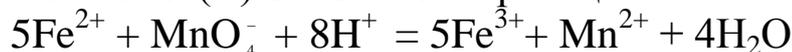
где $T(\text{KMnO}_4)$ – титр раствора KMnO_4 , $\text{г}/\text{см}^3$;

$M(1/5 \text{ KMnO}_4)$ – молярная масса эквивалента KMnO_4 , $\text{г}/\text{моль}$.

V. Определение массовой доли железа(II) в образце сухой соли железа(II).

Сущность метода

Определение железа(II) основано на реакции:



Методика определения

1. Навеску (≈ 2 г) соли Мора помещают в стеклянный бюкс и вначале взвешивают на технохимических весах, затем на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 в таблицу 3.
2. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью $100,00 \text{ см}^3$.
3. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания m_2 в таблицу 3. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса ($m_1 - m_2$).

Таблица 3

Масса бюкса с веществом $m_1, \text{ г}$	Масса пустого бюкса $m_2, \text{ г}$	Масса вещества $m_1 - m_2, \text{ г}$

- Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.
- Аликвотную часть исследуемого раствора (10,00 см³) отбирают пипеткой, помещают в коническую колбу для титрования и подкисляют 5 см³ раствора серной кислоты.
- Титруют раствором KMnO₄ из бюретки до появления розового окрашивания от 1 капли KMnO₄, не исчезающего в течение 1 мин. Отсчет объема раствора, пошедшего на титрование, ведут по верхнему мениску.
- Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на ±0,1 см³. Результаты титрования заносят в таблицу 4.

Таблица 4

Объем раствора KMnO ₄ , затраченный на титрование, см ³					Средний объем раствора KMnO ₄ , см ³	Титр KMnO ₄ по Fe, г/см ³	Массовая доля железа в исходном образце, г
V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V _{ср.}	T(KMnO ₄ /Fe)	w(Fe)

VI. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}{5};$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4)$ – средний объем раствора KMnO₄, пошедшего на титрование, см³.

$$t_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe})}{1000},$$

где $c(1/5 \text{KMnO}_4)$ – молярная концентрация эквивалента раствора KMnO₄, моль/дм³;

$M(\text{Fe})$ – молярная масса эквивалента железа(II), г/моль;

$$m(\text{Fe}) = T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

где $t(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$ – титриметрический фактор пересчета, г/см³;

$V_{\text{к}}$ – объем колбы, см³;

$V_{\text{п}}$ – объем колбы, см³.

$$w(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{образца}}} \cdot 100 \%$$

где $w(\text{Fe})$ – массовая доля Fe(II) в образце, %;

$m_{\text{образца}}$ – масса образца, г.

VII. Статистическая обработка результатов

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{w} , отклонения Δw_i и квадраты отклонений Δw_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	w_i	$\Delta w_i = w_i - \bar{w}$	Δw_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta w_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{w}$, доверительный интервал среднего $\bar{w} \pm \Delta \bar{w}$ и относительную ошибку среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

w_i	
n	
\bar{w}	
s	
$\bar{w} \pm \Delta \bar{w}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Внимание!

Раствор перманганата калия сохранить до следующего занятия.

Контрольные вопросы

1. Какое основное уравнение метода перманганатометрии?
2. Как приготовить раствор титранта и провести его стандартизацию?
3. Как хранить раствор титранта?
4. Почему титрование в перманганатометрии проводят в кислой среде?
5. Какую кислоту используют для создания кислой среды и почему?
6. Как устанавливают конечную точку титрования в перманганатометрическом титровании?

7. Какие установочные вещества используются для стандартизации перманганата калия?
8. Приведите примеры применения перманганатометрии в фармации.

Занятие № 7

Тема: Окислительно-восстановительное титрование. Нитритометрия

Цели занятия:

- 1) Усвоить теоретические основы нитритометрического титрования.
- 2) Приобрести практические навыки определения веществ в растворе нитритометрическим титрованием.
- 3) Научиться решать расчетные задачи, связанные с методом нитритометрии.

На занятии проводится контрольная работа по теме: «Кислотно-основное титрование»



Учебно-целевые вопросы

1. Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования, их происхождение, расчет, устранение.
2. Нитритометрическое титрование. Сущность метода.
3. Титрант метода, его приготовление, стандартизация.
4. Индикаторы метода (внешние, внутренние).
5. Применение нитритометрии.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Закончите уравнения ОВР и расставьте коэффициенты ионно-электронным методом, рассчитайте молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя: $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$.
2. До какого объема следует разбавить $200,0 \text{ см}^3$ раствора перманганата калия с молярной концентрацией $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ для получения раствора с титриметрическим фактором пересчета по дигидрату щавелевой кислоте, равным $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$?
(*Ответ:* до 1051 см^3).

3. Навеску нитрита натрия массой 1,9898 г растворили в воде и получили 250 см³ раствора. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора соли и его титр по перманганату калия.
(*Ответ:* 0,2300 моль/дм³; $7,27 \cdot 10^{-3}$ г/см³).
4. К смеси нитрита натрия и хлорида натрия массой 0,1000 г добавили серную кислоту и иодид калия. Через 10 мин смесь оттитровали 13,20 см³ раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,0656 моль/дм³. Вычислите массовую долю нитрита натрия в смеси в %. (*Ответ:* 59,7%).
5. Навеска NaNO₂ равная 1,6900 г растворена в мерной колбе емкостью 200,0 см³. К 20,0 см³ этого раствора прилили 30,0 см³ подкисленного 0,1000 н. раствора KMnO₄. Избыток KMnO₄ оттитрован 10,0 см³ 0,0500 н. раствора H₂C₂O₄. Вычислите массовую долю NaNO₂ в исследуемом образце. (*Ответ:* 51%).
6. Навеску препарата новокаина массой 1,3890 г растворили в воде и получили 100,0 см³ раствора. На нитритометрическое титрование 10,0 см³ этого раствора израсходовали 10,0 см³ стандартизованного раствора нитрита натрия с молярной концентрацией 0,1010 моль/дм³. Рассчитайте молярную концентрацию приготовленного раствора новокаина, его титр, массу новокаина и массовую долю новокаина в препарате ($M(\text{новокаина}) = 272,78$ г/моль).
(*Ответ:* 0,0505 моль/дм³; 0,013775 г/см³; 1,3775 г; 99,17%).

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 7



Тема: Нитритометрическое титрование. Определение содержания белого стрептоцида в аптечном препарате

Цели работы:

Научиться:

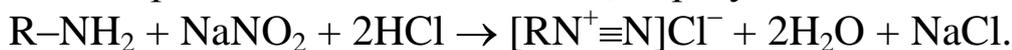
- 1) готовить раствор нитрита натрия заданной концентрации методом разбавления более концентрированного раствора;
- 2) стандартизовать раствор нитрита натрия по стандартному раствору перманганата калия;
- 3) определять массовую долю стрептоцида в аптечном препарате методом прямого титрования;
- 4) проводить статистическую обработку результатов анализа.

Сущность метода

Метод основан на использовании полуреакции, протекающей в кислой среде:



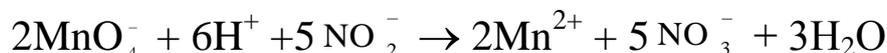
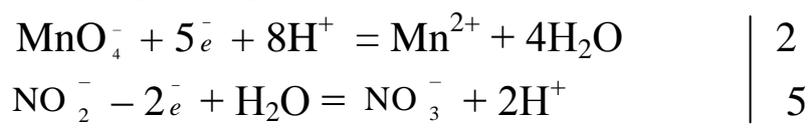
Кроме того нитриты в кислой среде вступают в реакцию с органическими ароматическими аминами, образуя диазосоединения:



Реакция диазотирования органических соединений проходит количественно и широко используется в анализе органических соединений и лекарственных препаратов, имеющих аминогруппу: стрептоцида, сульфанила, новокаина.

Титрантом метода является раствор нитрита натрия, который готовят по навеске твердого вещества приблизительной концентрации, а затем стандартизуют по стандартному раствору сульфаниловой кислоты или перманганата калия.

Перманганат калия в кислом растворе окисляет нитриты до нитратов:



Нитриты легко разлагаются кислотами с образованием оксидов азота:



поэтому, чтобы избежать потерь, используют обратный порядок титрования (реверсивное титрование). Кислый раствор перманганата калия титруют нейтральным раствором нитрита натрия. При этом нитрит натрия, попадая в раствор перманганата калия, практически мгновенно окисляется им до нитрат-иона и оксиды азота не образуются.

Оборудование и реактивы.

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см ³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	1	10,00
3.	Цилиндр мерный	2	25,0; 100,0
4.	Колба коническая для титрования	3	250
5.	Колба мерная	1	100,00

6.	Воронка Ø 30 мм	1	-
7.	Груша резиновая	1	-
8.	Раствор KMnO ₄ (0,05 н.)	1	100
9.	NaNO ₂ кристал.	—	—
10.	Раствор H ₂ SO ₄ (1:5)	1	100
11.	Раствор HCl (2 н.)	1	50
12.	Раствор KBr (20%)	1	50
13.	Индикатор нейтральный красный (0,15%)	1	25

Методика определения

I. Приготовление раствора нитрита натрия

1. Раствор нитрита натрия (NaNO₂) с молярной концентрацией $\approx 0,025$ моль/дм³ готовят по навеске, рассчитанной по формуле:

$$m(\text{NaNO}_2) = c(\text{NaNO}_2) \cdot M(\text{NaNO}_2) \cdot V_{\text{к}},$$

где $c(\text{NaNO}_2)$ – молярная концентрация раствора NaNO₂;

$M(\text{NaNO}_2)$ – молярная масса NaNO₂, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³.

2. Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и взвешивают на теххимических весах.
3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 250,00 см³.
4. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.

II. Стандартизация раствора нитрита натрия по раствору KMnO₄

1. Бюретку заполняют приготовленным раствором нитрита натрия.
2. В коническую колбу емкостью 250,0 см³ отмеривают пипеткой 10,00 см³ стандартного раствора KMnO₄, предварительно промытой этим раствором.
3. Добавляют цилиндрами 10,0 см³ раствора H₂SO₄ (1:5) и 100,0 см³ дистиллированной воды. Нагревают раствор до 50-60°C.
4. Оттитровывают раствор перманганата калия раствором нитрита натрия до обесцвечивания пробы от одной капли NaNO₂.
5. Проводят не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1$ см³. Результаты титрования заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Объем раствора NaNO ₂ , затраченный на титрование, см ³			Средний объем раствора NaNO ₂ , см ³	Концентрация раствора NaNO ₂ , моль/дм ³	Концентрация раствора NaNO ₂ , моль/дм ³
V ₁	V ₂	V ₃			
			V _{ср.}	c(1/2 NaNO ₂)	c(NaNO ₂)

III. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{NaNO}_2) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{NaNO}_2)$ – средний объем раствора NaNO_2 , пошедшего на титрование, см^3 ;

$$c(1/2\text{NaNO}_2) = \frac{c(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V_{\text{ср.}}(\text{NaNO}_2)}$$

$$c(\text{NaNO}_2) = \frac{1}{2} \cdot c(1/2\text{NaNO}_2),$$

где $c(1/2 \text{NaNO}_2)$ – молярная концентрация эквивалента раствора NaNO_2 , моль/ дм^3 ;

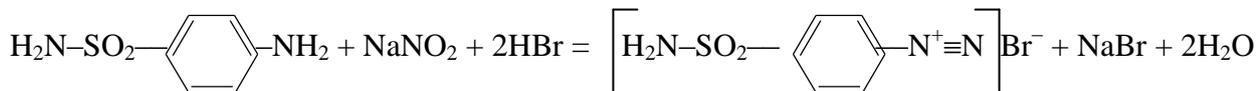
$c(\text{NaNO}_2)$ – молярная концентрация раствора NaNO_2 , моль/ дм^3 ;

$c(1/5 \text{KMnO}_4)$ – молярная концентрация эквивалента раствора KMnO_4 , моль/ дм^3 .

IV. Определение стрептоцида в аптечном препарате

Сущность метода

В молекуле стрептоцида имеется первичная ароматическая аминогруппа, что позволяет применить для его определения реакцию диазотирования:



Титрование проводят в солянокислой среде в присутствии бромида калия, который прибавляют для ускорения реакции. Реакция диазотирования протекает недостаточно быстро, поэтому титрование проводят медленно, особенно вблизи точки эквивалентности.

1. Навеску препарата ($\approx 0,4$ г) переносят в стеклянный бюкс и взвешивают вначале на технохимических весах, затем на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 в таблицу 1.
2. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью $100,00 \text{ см}^3$.
3. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания m_2 в таблицу 2. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса $m_1 - m_2$.

Таблица 2

Масса бюкса с веществом $m_1, \text{ г}$	Масса пустого бюкса $m_2, \text{ г}$	Масса вещества $m_1 - m_2, \text{ г}$

4. В колбу вначале добавляют 10 см^3 дистиллированной водой и 10 см^3 2 н. HCl , а затем объем доводят до метки.

5. В коническую колбу для титрования емкостью 100 см³ отмеривают 10,00 см³ анализируемого раствора, добавляют 30 см³ дистиллированной воды, 10 см³ 2 н. HCl и 5 см³ 20%-ного KBr. Охлаждают раствор до 18°-20°С.
6. Добавляют 2-3 капли 0,15%-ного раствора индикатора нейтрального красного и оттитровывают 0,05 н. раствором NaNO₂, приливая его в начале титрования со скоростью 1-2 см³ в минуту, а в конце по каплям. Титрование заканчивают, когда от одной капли раствора NaNO₂ наступает отчетливое изменение окраски раствора от малиновой к сине-голубой.
7. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на ±0,1 см³. Результаты титрования заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Объем раствора NaNO ₂ , затраченный на титрование, см ³					Средний объем раствора NaNO ₂ , см ³	Массовая доля белого стрептоцида в препарате, г
V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅		
					V _{ср.}	

V. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср}}(\text{NaNO}_2) = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}{5},$$

где $V_{\text{ср}}(\text{NaNO}_2)$ – средний объем раствора NaNO₂, пошедшего на титрование, см³;

$$w\%(\text{стрептоцида}) = \frac{c(\text{NaNO}_2) \cdot V_{\text{ср}}(\text{NaNO}_2) \cdot M_{\text{стрептоцида}} \cdot V_{\text{к}}}{m_{\text{препарата}} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000} \cdot 100\%$$

где $w\%(\text{стрептоцида})$ – массовая доля стрептоцида в препарате, %;

$M(\text{стрептоцида})$ – молярная масса стрептоцида, г/моль;

$c(\text{NaNO}_2)$ – молярная концентрация раствора NaNO₂, моль/дм³;

$V_{\text{к}}$ – объем колбы, см³;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см³.

$m_{\text{препарата}}$ – навеска препарата, г.

VI. Статистическая обработка результатов анализа

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{w} , отклонения Δw_i и квадраты отклонений Δw_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	w_i	$\Delta w_i = w_i \cdot \bar{w}$	Δw_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta w_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{w}$, доверительный интервал среднего $\bar{w} \pm \Delta \bar{w}$ и относительную ошибку среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

w_i	
n	
\bar{w}	
s	
$\bar{w} \pm \Delta \bar{w}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Контрольные вопросы

1. Напишите уравнение реакции, лежащее в основе нитритометрического определения первичных ароматических аминов.
2. Напишите уравнения реакций, протекающих при стандартизации раствора NaNO_2 по сульфаниловой кислоте и по перманганату калия.
3. Что такое реверсивное титрование?
4. Как фиксируют конец титрования в нитритометрии?
5. С какой целью перед титрованием в колбу добавляется бромид калия?
6. Почему титрование по методу нитритометрии проводят на холоду?
7. Какие лекарственные вещества можно определить методом нитритометрии?

Занятие № 8

Тема: Окислительно-восстановительное титрование. Иодиметрия. Иодометрия. Иодатометрия.

Цели занятия:

- 1) Усвоить теоретические основы иодиметрического, иодометрического и иодатометрического титрования.
- 2) Приобрести практические навыки определения веществ в растворе иодометрическим титрованием.
- 2) Научиться решать расчетные задачи, связанные с методом иодометрии, иодиметрии и иодатометрии.



Учебно-целевые вопросы

1. Классификация окислительно-восстановительных индикаторов. Интервал изменения окраски индикаторов.
2. Примеры окислительно-восстановительных индикаторов наиболее часто применяемых в анализе.
3. Иодиметрическое титрование для определения восстановителей прямым титрованием. Сущность метода.
4. Титрант метода иодиметрии. Условия проведения титрования. Применение метода.
5. Иодометрическое титрование для определения окислителей замес- тительным титрованием. Сущность метода.
6. Титрант метода иодометрии. Условия проведения титрования. Применение метода.
7. Иодатометрическое титрование. Сущность метода.
8. Титрант метода иодатометрии. Условия проведения титрования. Применение метода.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в реакции с иодом I_2 . (Ответ: 158,11 г/моль).
2. Рассчитайте молярную массу эквивалента мышьяка(III) при реакции арсенит-иона с иодом. (Ответ: 24,97 г/моль).
3. Какой объем раствора иода в иодиде калия с молярной концентрацией $0,1000$ моль/дм³ потребуется для приготовления $600,00$ см³ раствора с титриметрическим фактором пересчета по тиосульфату натрия, равным $7,905 \cdot 10^{-3}$ г/см³? (Ответ: 150 см³).

4. На титрование $10,00 \text{ см}^3$ раствора иода с молярной концентрацией $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ было затрачено $12,40 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия. Вычислить титр раствора тиосульфата натрия. (Ответ: $1,275 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$).
5. К навеске хлорида железа(III) добавили серную кислоту и иодид калия. Выделившийся иод оттитровали раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,0500 \text{ моль/дм}^3$, $F_{0,05} = 1,094$. Вычислить массу навески, если на титрование было затрачено $12,21 \text{ см}^3$ раствора титранта. (Ответ: $0,1083 \text{ г}$).
6. Для определения аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате иодиметрическим методом приготовили 125 см^3 раствора, содержащего $0,4025 \text{ г}$ препарата, и оттитровали его $45,40 \text{ см}^3$ стандартного раствора иода с титриметрическим фактором пересчета по аскорбиновой кислоте, равным $0,008806 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массу и массовую долю аскорбиновой кислоты в препарате. (Ответ: $0,3998 \text{ г}$, $99,33\%$).



Учебно-исследовательская лабораторная работа № 8

Тема: Иодометрическое титрование. Определение содержания меди(II) в растворе

Цели работы:

Научиться:

- 1) готовить раствор тиосульфата натрия заданной концентрации методом разбавления более концентрированного раствора;
- 2) готовить стандартный раствор дихромата калия по навеске;
- 3) стандартизовать раствор тиосульфата натрия по дихромату калия;
- 4) определять массу меди(II) в растворе методом косвенного титрования;
- 5) проводить статистическую обработку результатов анализа.

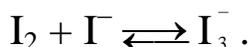
Сущность метода

Иодометрическое титрование основано на окислительно-восстановительных процессах, связанных с восстановлением I_2 до I^- - ионов и окисления I^- -ионов до I_2 :

Этим процессам соответствует полуреакция:



Кристаллический иод плохо растворим в воде, поэтому в качестве стандартного применяют его раствор в KI. При растворении I₂ в растворе KI образуются трийодид-ионы:



Поэтому титрант, называемый йодом, в действительности является раствором I₂ в KI и при титровании протекает полуреакция:



Стандартные потенциалы многих восстановителей меньше $E^\circ(I_3^-/3I^-)$, а многих окислителей – выше, поэтому возникает возможность двояко использовать окислительно-восстановительную пару I₃⁻–I⁻:

а) определять восстановители, окисляя их раствором I₂;

б) определять окислители, восстанавливая их до I⁻-ионов.

В соответствии с этим, разработаны два основных окислительно-восстановительных метода титрования, использующие полуреакцию $I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$.

Прямой метод – иодиметрия. Титрование восстановителей стандартным раствором I₂ в KI.

Косвенный метод – иодометрия. Титрование I₂, образующегося при взаимодействии I⁻-ионов с окислителем, стандартным раствором тиосульфата натрия.

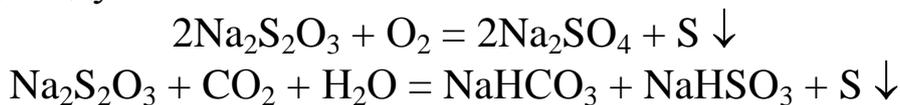
Оборудование и реактивы.

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см ³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	2	10,00
3.	Колба коническая для титрования	3	250
4.	Цилиндр мерный	1	10,0
5.	Колба мерная	1	100,00
6.	Стекло часовое или притертые стеклянные пробки	3	–
7.	Воронка Ø 30 мм	1	-
8.	Груша резиновая	1	-
9.	K ₂ Cr ₂ O ₇ кристал.		
10.	Раствор Na ₂ S ₂ O ₃ (≈ 0,5 н.)	1	200
11.	Раствор KI (≈ 10%)	1	50
12.	Раствор H ₂ SO ₄ (≈ 2 н.)	1	100
13.	Раствор CuSO ₄	1	100
14.	Раствор крахмала	1	50

Методика определения

I. Приготовление раствора 250 см^3 тиосульфата натрия $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0,05 \text{ моль/дм}^3$

Раствор тиосульфата натрия является вторичным стандартом. Его готовят из кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с добавкой Na_2CO_3 для стабилизации. Раствор неустойчив, т.к. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ легко взаимодействуют с O_2 и CO_2 воздуха:

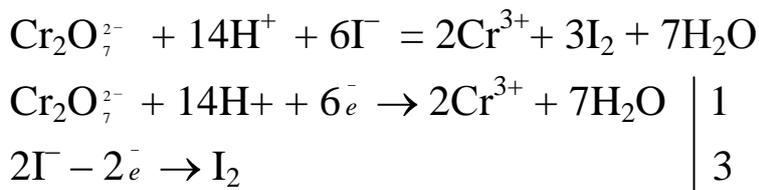


Поэтому после приготовления раствор оставляют на 7-10 дней.

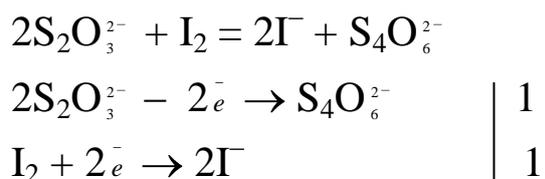
Раствор готовят в темной склянке методом разбавления раствора с концентрацией $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0,5 \text{ моль/дм}^3$.

Для стандартизации раствора тиосульфата натрия используют дихромат калия – первичный стандарт.

В основе стандартизации лежит метод заместительного титрования. К смеси растворов иодида калия и серной кислоты (взятых в избытке) прибавляют точно отмеренный объем дихромата калия. Протекает реакция:



Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Протекает реакция:



По количеству тиосульфата, израсходованного на титрование выделившегося иода, вычисляют молярную концентрацию эквивалента и титр стандартного раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по дихромату калия.

II. Приготовление 100 см^3 стандартного раствора дихромата калия $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$

1. Стандартный раствор установочного вещества дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) с молярной концентрацией эквивалента $\approx 0,05 \text{ моль/дм}^3$ готовят по навеске, рассчитанной по формуле:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{к}},$$

где $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – молярная концентрация эквивалента раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

$M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – молярная масса эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см^3 .

2. Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и вначале взвешивают на технохимических весах, затем на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 в таблицу 1.
3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью $100,00 \text{ см}^3$.
4. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания m_2 в таблицу 1. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса $m_1 - m_2$.

Таблица 1

Масса бюкса с веществом $m_1, \text{ г}$	Масса пустого бюкса $m_2, \text{ г}$	Масса вещества $m_1 - m_2, \text{ г}$

5. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.
6. Рассчитывают точную концентрацию раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по формуле:

$$c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

III. Стандартизация раствора тиосульфата натрия

1. Заполняют бюретку раствором тиосульфата натрия.
2. В коническую колбу отмеривают мерным цилиндром $5,0 \text{ см}^3$ 10%-ного раствора иодида калия, добавляют 10 см^3 2 н. раствора серной кислоты.
3. К полученной смеси добавляют аликвоту ($10,00 \text{ см}^3$) раствора дихромата калия. Раствор перемешивают, закрывают притертой пробкой или часовым стеклом для предотвращения улетучивания иода и оставляют смесь на 10 мин. в темноте до завершения реакции.
4. Снимают стекло или пробку, ополоснув над колбой дистиллированной водой. Добавляют в колбу 150 см^3 дистиллированной воды, перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия.
5. Когда окраска раствора из бурой превратится в соломенно-желтую, добавляют около 2 см^3 раствора крахмала и титруют до перехода синей окраски в бледно-зеленую от 1 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Внимание! Последние капли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прибавлять медленно, хорошо перемешивая. Сделав отсчет по бюретке (по нижнему мениску) проверяют точность титрования, добавив к оттитрованному раствору 1 каплю раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Если раствор не перетитрован, появится устойчивая синяя окраска.

6. Проводят не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1 \text{ см}^3$. Результаты титрования заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченный на титрование, см^3			Средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, см^3	Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, н.	Титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г/см^3
V_1	V_2	V_3	$V_{\text{ср.}}$	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$

IV. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3};$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование, см^3 .

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V_{\text{ср.}}};$$

где $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – молярная концентрация эквивалента раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, моль/ дм^3 ;

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – объем раствора аликвоты $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, см^3 ;

$$t(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{1000},$$

где $M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – молярная масса эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г/моль;

$t(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – титриметрический фактор пересчета, г/см^3 ;

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярная концентрация эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/ дм^3 .

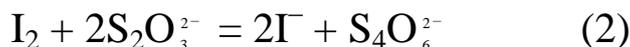
V. Определение массы меди(II) в растворе методом косвенного титрования

Сущность метода

При добавлении избытка иодистого калия к слабокислоте раствору двухвалентной меди происходит реакция:



В результате реакции выделяется иод в количестве, эквивалентном двухвалентной меди. Иод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия:



Содержание меди в исследуемом растворе определяют, исходя из объема рабочего раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование выделившегося иода.

Из сопоставления стандартных восстановительных потенциалов системы: $\varphi^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,16$ В и $\varphi^\circ(I_2/2I^-) = 0,53$ В следовало бы ожидать протекания реакции (1) в обратном направлении, т.к. I_2 более сильный окислитель, чем Cu^{2+} . Сдвиг равновесия вправо объясняется образованием малорастворимого осадка CuI , в связи с чем концентрация Cu^+ в растворе сильно снижается по сравнению с концентрацией Cu^{2+} и поэтому $\varphi^\circ(Cu^{2+}/CuI) > \varphi^\circ(I_2/2I^-)$ ($\varphi^\circ(Cu^{2+}/CuI) = +0,86$ В).

Методика определения

1. Полученную в мерной колбе на 100,00 см³ задачу (раствор соли меди $CuSO_4$) доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
2. Аликвотную часть исследуемого раствора (10,00 см³) отбирают пипеткой, помещают в коническую колбу для титрования, подкисляют 5 см³ 2 н. раствора H_2SO_4 .
3. Добавляют 10,0 см³ 10%-ного раствора KI и сразу титруют ранее приготовленным рабочим раствором тиосульфата натрия.
4. В конце титрования, когда желтая окраска иода начнет ослабевать, добавляют 1-2 см³ раствора крахмала и дотитровывают раствор до обесцвечивания. Если крахмал добавлять сразу, то в результате сильной адсорбции на нем иода реакция с тиосульфатом натрия замедляется.
5. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1$ см³. Результаты титрования заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Объем раствора $Na_2S_2O_3$ затраченный на титрование, см ³					Средний объем раствора $Na_2S_2O_3$, см ³	Масса меди в задаче, г
V_1	V_2	V_3	V_4	V_5		
					$V_{ср.}$	

VI. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{ср.}(Na_2S_2O_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}{5};$$

где $V_{\text{cp.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование, см^3 ;

$$m(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{cp.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}},$$

где $m(\text{Cu})$ – масса меди в задаче, г;

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия, моль/ дм^3 ;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см^3 ;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см^3 ;

$M(\text{Cu})$ – молярная масса эквивалента меди, г/моль.

VII. Статистическая обработка результатов анализа

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{m} , отклонения Δm_i и квадраты отклонений Δm_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	m_i	$\Delta m_i = m_i - \bar{m}$	Δm_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta m_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{m}$, доверительный интервал среднего $\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$ и относительную ошибку среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

m_i	
n	
\bar{m}	
s	
$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Внимание!

Раствор тиосульфата натрия сохранить до следующего занятия.

Контрольные вопросы

1. Какой титрант применяется в иодометрическом определении восстановителей?
2. Как готовится и стандартизируется раствор титранта?
3. Почему иодометрическое титрование нельзя проводить в сильно-кислых и сильнощелочных средах?
4. Как фиксируется конечная точка титрования в иодометрии?
5. В чем сущность косвенного иодометрического титрования при определении окислителей?
6. Как приготовить рабочий раствор тиосульфата натрия и провести его стандартизацию?
7. Как рассчитать молярную массу эквивалента иода и тиосульфата натрия?
8. Раствор крахмала в иодометрии добавляют вначале или в конце титрования?
9. Напишите уравнение, лежащее в основе иодатометрии.
10. Как стандартизируется титрант метода иодатометрии?
11. Какие фармпрепараты можно определить иодиметрически, иодометрически, иодатометрически?

Занятие № 9

Тема: Окислительно-восстановительное титрование. Броматометрия. Бромометрия

Цели занятия:

- 1) Усвоить теоретические основы броматометрического и бромометрического титрования.
- 2) Приобрести практические навыки определения веществ в растворе броматометрическим титрованием.
- 3) Научиться рассчитывать, строить и анализировать кривые окислительно-восстановительного титрования.



Учебно-целевые вопросы

1. Кривые окислительно-восстановительного титрования: расчет, построение, анализ.
2. Выбор индикатора на основании анализа кривой титрования.

3. Броматометрическое титрование. Сущность метода.
4. Титрант метода, его приготовление и стандартизация. Условия проведения титрования. Применение броматометрии.
5. Бромометрическое титрование. Сущность метода.
6. Титрант метода, его приготовление и стандартизация. Условия проведения титрования. Применение бромометрии.
7. Бромид-броматометрия. Сущность метода и его применение.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Напишите уравнение реакции и рассчитайте молярную массу эквивалента бромата калия в реакции с иодидом калия в сильнокислой среде. (*Ответ: 27,83 г/моль*).
2. Напишите уравнение реакции и рассчитайте молярную массу эквивалента салициловой кислоты в реакции с бромом, если образуется трибромпроизводное. (*Ответ: 23,02 г/моль*).
3. Навеску бромата калия массой 0,2015 г обработали избытком иодида калия в кислой среде и на титрование полученного раствора иода было израсходовано 24,93 см³ раствора тиосульфата натрия. Вычислите молярную концентрацию титранта. (*Ответ: 0,2916 моль/дм³*).
4. Для броматометрического определения As₂O₃ в препарате мышьяковистого ангидрида приготовили 60,0 см³ раствора, в котором была растворена навеска препарата массой 0,1014 г. На титрование 20,00 см³ этого раствора израсходовано 6,80 см³ стандартного раствора бромата калия с титриметрическим фактором пересчета по As₂O₃, равным 0,004946 г/см³. Рассчитайте массовую долю As₂O₃ в исходной навеске препарата. (*Ответ: 99,51%*).
5. К 15,0 см³ 0,0400 моль/дм³ раствора сульфата олова(II) прибавили: а) 15,0 см³; б) 20,0 см³; в) 25,0 см³ раствора сульфата церия(VI) с молярной концентрацией 0,0600 моль/дм³. Рассчитайте реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов. (*Ответ: 0,164 В; 0,58 В; 1,40 В*).

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 9

Тема: Броматометрическое титрование. Определение массовой доли салицилата натрия в аптечном препарате

Цели работы:

Научиться:

- 1) готовить раствор бромата калия заданной концентрации по точной навеске;
- 2) определять массовую долю салицилата натрия в аптечном препарате методом обратного титрования;
- 3) проводить статистическую обработку результатов анализа.

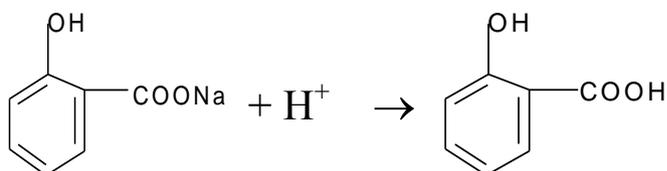
Сущность метода

Метод броматометрии (бромид-броматный метод), используемый для определения содержания салицилата натрия в препарате, основывается на следующих реакциях.

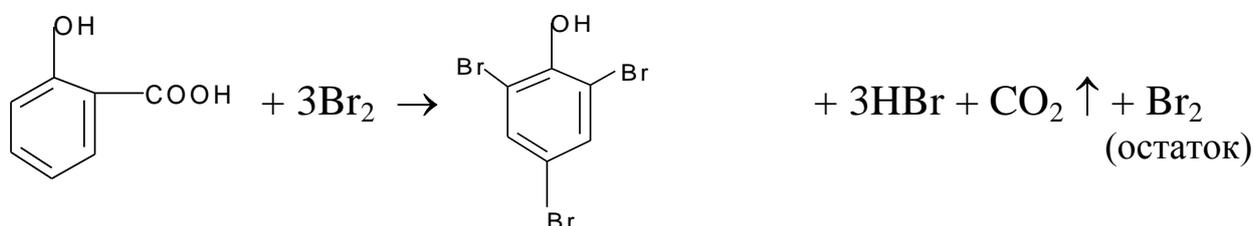
1. Получение свободного брома:



2. Получение салициловой кислоты:

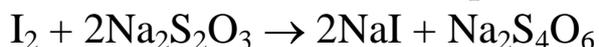


3. Бромирование салициловой кислоты бромом, выделившимся при взаимодействии бромата с бромидом в кислой среде:



4. По окончании реакции бромирования не вступивший в реакцию бром определяется иодометрически путем прибавления иодида калия: $\text{Br}_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{KBr}$.

5. Выделившийся иод оттитровывается тиосульфатом натрия:



Оборудование и реактивы.

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см ³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	2	10,00
3.	Колба коническая для титрования	3	100
4.	Мерная колба	1	100,00
5.	Часовые стекла	3	–
6.	Воронка Ø 30 мм	1	–
7.	Груша резиновая	1	–
8.	KBrO ₃ (крист.)	1	
9.	Раствор KI (10%)	1	100
10.	Раствор Na ₂ S ₂ O ₃ (0,05 н.)	1	100
11.	Раствор HCl (1:2)	1	50
12.	Раствор крахмала (~ 5%)	1	50

Методика определения

I. Приготовление 100 см³ раствора бромата калия $c(1/6KBrO_3) = 0,05$ моль/дм³

1. Раствор KBrO₃ готовят из навески, предварительно рассчитанной по формуле:

$$m(KBrO_3) = c(1/6KBrO_3) \cdot M(1/6KBrO_3) \cdot V_{\text{колбы}},$$

где $c(1/6KBrO_3)$ – молярная концентрация эквивалента раствора KBrO₃;

$M(1/6KBrO_3)$ – молярная масса эквивалента KBrO₃, г/моль;

V_k – объем колбы, см³.

2. Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и вначале взвешивают на технохимических весах, затем на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 в таблицу 1.
3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100,00 см³.
4. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания m_2 в таблицу 1. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса $m_1 - m_2$.

Таблица 1

Масса бюкса с веществом m_1 , г	Масса пустого бюкса m_2 , г	Масса вещества $m_1 - m_2$, г

5. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.

6. Рассчитывают точную концентрацию приготовленного раствора KBrO_3 по формуле:

$$c(1/6\text{KBrO}_3) = \frac{m(\text{KBrO}_3)}{M(1/6\text{KBrO}_3) \cdot V_{\text{колбы}}}$$

II. Приготовление 100 см³ раствора салицилата натрия

1. Навеску препарата салицилата натрия ($\approx 0,05$ г) помещают в стеклянный бюкс и вначале взвешивают на технoхимических весах, затем на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 в таблицу 2.
2. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания m_2 в таблицу 2. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса $m_1 - m_2$.

Таблица 2

Масса бюкса с веществом m_1 , г	Масса пустого бюкса m_2 , г	Масса вещества $m_1 - m_2$, г

3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100,00 см³.
4. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.

III. Определение салицилата натрия

1. Аликвотную часть исследуемого раствора (10,00 см³) помещают в коническую колбу для титрования, затем туда же последовательно добавляют 10,00 см³ раствора KBrO_3 , 10,0 см³ 1,5%-ного раствора KBr , 5,0 см³ раствора HCl (1:2). Раствор перемешивают, закрывают притертой пробкой или часовым стеклом и оставляют на 10 мин. в вытяжном шкафу до завершения реакции бромирования салициловой кислоты.
2. В полученный раствор добавляют 5,0 мл 10%-ного раствора KI , выдерживают 10 мин. в темноте. Раствор бурет вследствие выделения иода.
3. Снимают стекло или пробку, ополаскивают над колбой небольшим количеством дистиллированной воды.
4. Титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до изменения окраски раствора из бурой в соломенно-желтую, добавляют 2,0 см³ раствора крахмала и титруют до обесцвечивания.
5. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1$ см³. Результаты титрования заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ затраченный на титрование, см^3					Средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, см^3	Массовая доля салицилата натрия в препарате, %
V_1	V_2	V_3	V_4	V_5		
					$V_{\text{ср.}}$	

IV. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}{5},$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование, см^3 ;

$$w, \% = \frac{[c(1/6\text{KBrO}_3) \cdot V(\text{KBrO}_3) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot M(1/6\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOONa}) \cdot V_{\text{к}} \cdot 100\%}{V_{\text{п}} \cdot 1000 \cdot m}$$

где w – массовая доля салицилата натрия в препарате;

$c(1/6\text{KBrO}_3)$ – молярная концентрация эквивалента KBrO_3 , моль/ дм^3 ;

$V(\text{KBrO}_3)$ – объем раствора KBrO_3 , см^3 ;

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия, моль/ дм^3 ;

$M(1/6\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOONa})$ – молярная масса эквивалента салицилата натрия, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем колбы, см^3 ;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см^3 ;

m – навеска препарата, г.

V. Статистическая обработка результатов

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{w} , отклонения Δw_i и квадраты отклонений Δw_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	w_i	$\Delta w_i = w_i - \bar{w}$	Δw_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta w_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{w}$, доверительный интервал среднего $\bar{w} \pm \Delta \bar{w}$ и относительную ошибку

среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

w_i	
n	
\bar{w}	
s	
$\bar{w} \pm \Delta \bar{w}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе прямого броматометрического титрования.
2. Что используется в качестве титранта метода?
3. Можно ли готовить титрант по точной навеске?
4. Какие условия необходимо создавать при проведении броматометрического титрования?
5. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе определения салицилата натрия методом обратной броматометрии (бромид-броматный метод).
6. Как рассчитать молярную массу эквивалента органического соединения при определении его бромид-броматным методом?
7. Какие индикаторы применяются в броматометрическом титровании?
8. Можно ли готовить бромид-броматную смесь заранее?
9. Почему нельзя использовать прямое титрование растворами Br_2 ?
10. Какие вещества определяют методом броматометрии?

Содержание контрольной работы по теме: «Окислительное-восстановительное титрование»

1. Теоретические основы

Сущность метода окислительно-восстановительного титрования. Окислительно-восстановительный потенциал и его зависимость от природы веществ, рН среды, концентрации, температуры. Молярная масса эквивалента окислителей и восстановителей. Требования к ре-

акциям, применяемым в методах окислительно-восстано-вительного титрования. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции, ее связь со стандартными потенциалами окислительно-восстановительной пары. Каталитические и автокаталитические реакции.

Классификация окислительно-восстановительных методов. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования, их классификация и механизм действия. Интервал изменения окраски индикатора.

Кривые окислительно-восстановительного титрования: расчет, построение, анализ. Выбор индикатора на основании анализа кривой титрования.

2. Методы окислительно-восстановительного титрования

Перманганатометрическое титрование. Сущность и основное уравнение метода. Условия проведения титрования (рН, температура). Определение конечной точки титрования. Титрант, его приготовление, стандартизация. Применение перманганатометрии для определения – железа(II), пероксида водорода, нитрита натрия.

Иодометрическое титрование для определения восстановителей прямым титрованием. Сущность метода, основное уравнение реакции. Титрант (стандартный раствор йода), его приготовление, стандартизация, хранение. Условия проведения титрования, определение конечной точки титрования. Применение метода.

Иодиметрическое титрование для определения окислителей заместительным титрованием. Сущность метода. Титрант (стандартный раствор тиосульфата натрия), его приготовление, стандартизация, хранение. Условия проведения титрования, определение конечной точки титрования. Применение метода для определения содержания меди(II).

Броматометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Условия проведения титрования, определение конечной точки титрования. Применение броматометрии.

Бромид-броматометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление. Определение салицилата натрия.

Нитритометрическое титрование. Сущность метода, основное уравнение реакции. Титрант, его приготовление и стандартизация. Определение конечной точки титрования: внешние и внутренние индикаторы. Определение органических лекарственных веществ, содержащих аминогруппу. Определение белого стрептоцида.

3. Типы расчетных задач

Расчет кривых окислительно-восстановительного титрования.

Расчеты по приготовлению растворов установочных веществ, титрантов.

Расчет концентрации титранта при его стандартизации.

Расчеты массы и массовой доли определяемого вещества по результатам прямого, обратного и косвенного титрования.

2.3. Комплексиметрическое титрование

Краткая теоретическая часть. Основные понятия

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

Классификация методов комплексиметрии

Методы комплексиметрии классифицируют в зависимости от природы титранта:

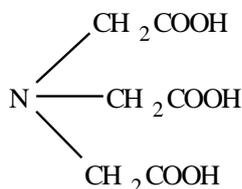
1. **Меркуриметрия** (титрант – соли Hg^{2+}) – основан на реакциях образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих комплексов Hg(II) . Используется для определения анионов Cl^- , Br^- , SCN^- , CN^- .
2. **Цианометрия** (титрант – раствор, содержащий ионы CN^-) – основан на реакциях образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих цианидных комплексов металлов (Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.).
3. **Фторометрия** (титрант – раствор, содержащий ионы F^-) – основан на реакциях образования фторидных комплексов металлов (Al^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} и др.).
4. **Комплексонометрия** – метод, основанный на использовании реакций образования комплексонов – комплексных соединений катионов металлов с комплексонами.

Из всех методов комплексиметрического титрования наибольшее распространение получила *комплексонометрия*.

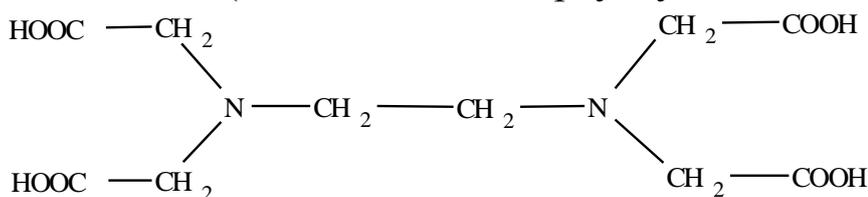
Комплексоны – это аминополикарбоновые кислоты и их соли. Они способны образовывать со многими катионами металлов устойчивые растворимые комплексы – комплексонаты, в соотношении 1:1.

Наибольшее значение имеют следующие комплексоны.

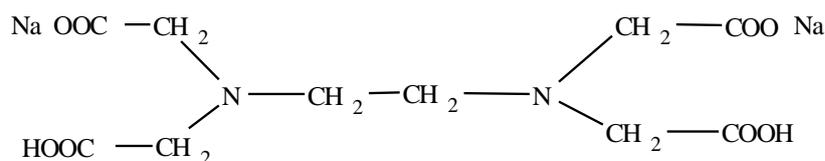
1) комплексон I (нитрилотриуксусная кислота, сокращенно H_3Y)



2) комплексон II (этилендиаминтетрауксусная кислота, H_4Y)



в) комплексон III (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, Na_2H_2Y , ЭДТА, трилон Б).



В титриметрическом анализе наиболее широко применяется комплексон III.

Связывание определяемого катиона металла в комплекс происходит тем полнее, чем прочнее образующийся комплекс. Для этого титрование комплексонами проводят при строго определенных условиях, из которых наибольшее значение имеет рН титруемого раствора. Необходимое значение рН обычно создают добавлением буферного раствора.

Точку эквивалентности устанавливают с помощью металлохромных индикаторов (металлоиндикаторов), представляющих собой органические красители, образующие с определяемыми катионами металлов растворимые в воде окрашенные комплексные соединения. Устойчивость комплекса металла с индикатором должна быть приблизительно в 10 раз меньше, чем комплекса металла с ЭДТА, иначе титрование закончится преждевременно. Наиболее часто используются индикаторы эриохром черный Т, мурексид, кислотный хром темно-синий.

В комплексометрии используется прямое, обратное и заместительное титрование.

Обратное и заместительное титрование используют при отсутствии подходящего индикатора для прямого титрования определяемого иона металла, так как некоторые катионы образуют с индикаторами более прочные соединения, чем с титрантами.

Кривая комплексиметрического титрования – это графическая зависимость концентрации определяемых катионов металлов в растворе от количества прибавленного титранта, строится в координатах $pM-V(T)$, где $pM = -\lg[M^{n+}]$.

Применение в фармации

Комплексометрия позволяет определять практически все металлы периодической системы Д.И. Менделеева. Метод является одним из основных фармакопейных методов анализа лекарственных веществ.

Государственная фармакопея рекомендует комплексометрию для количественного определения неорганических фармакопейных препаратов магния (сульфат магния, карбонат магния основной, оксид магния), цинка (сульфат цинка, оксид цинка), кальция (хлорид кальция), висмута (нитрат висмута основной). Аналогично определяют кальциевые соли органических кислот (лактат кальция, глюконат кальция и др.).

Метод необходим и для токсикологического анализа (определение «металлических» ядов).

Обучающие задачи

№ 1

К 25,00 см³ 0,0400 моль/дм³ раствора сульфата цинка в процессе титрования прибавили 18,00; 20,00; 22,00 см³ раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм³. Рассчитать pZn в полученных растворах.

Решение:

1. Сравниваем количества вещества реагентов в первом случае:

$$n(\text{ZnSO}_4) = c(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4) = 0,0400 \text{ моль/дм}^3 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3 \cdot 18,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Определяемое вещество и титрант реагируют в мольном отношении 1:1, поэтому из сравнения полученных данных следует, что в растворе присутствуют неоттитрованные ионы цинка.

2. Рассчитываем pZn в растворе 1 по формуле:

$$pZn = -\lg \frac{c'_x V_x - c'_T V_T}{V_x + V_T};$$

$$pZn = -\lg \frac{1,0 \cdot 10^{-3} - 0,9 \cdot 10^{-3}}{(25,00 + 18,00) \cdot 10^{-3}} = -\lg 0,0023 = 2,63.$$

3. Сравниваем количества вещества реагентов во втором случае:

$$n(\text{ZnSO}_4) = 0,0400 \text{ моль/дм}^3 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3 \cdot 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Реагенты взяты в эквивалентных количествах.

4. Рассчитываем pZn в растворе 2 по формуле:

$$pM = \frac{1}{2} [pc'(x) + \lg \beta(MY)];$$

$$pZn = \frac{1}{2} [pc'(\text{ZnSO}_4) + \lg \beta(\text{ZnY})];$$

$$pc'(\text{ZnSO}_4) = -\lg c'(\text{ZnSO}_4); \lg \beta(\text{ZnY}) - \text{справочная величина}.$$

$$pZn = \frac{1}{2} (-\lg 0,0400 + 16,26) = 8,83.$$

5. Сравниваем количества вещества реагентов в третьем случае:

$$n(\text{ZnSO}_4) = 0,0400 \text{ моль/дм}^3 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,0500 \text{ моль/дм}^3 \cdot 22,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

В растворе присутствует избыток титранта.

6. Рассчитываем pZn в третьем растворе по формуле:

$$pZn = pc'(\text{ZnSO}_4) + \lg \beta(\text{ZnY}) + \lg \frac{c'_T V_T - c'_x V_x}{V_x + V_T};$$

$$pZn = 1,398 + 16,26 + \lg \frac{1,1 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-3}}{(25,00 + 22,0) \cdot 10^{-3}} = 14,99.$$

№ 2

Рассчитайте индикаторную ошибку при титровании 30 см^3 $0,0600 \text{ моль/дм}^3$ раствора нитрата свинца(II) раствором ЭДТА с концентрацией $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ с ксиленоловым оранжевым при $pH = 6$.

Решение:

1. Индикаторная ошибка в комплексонометрическом титровании рассчитывается по формуле:

$$X_{\beta} = \frac{n(M) \cdot 100 \%}{n'(M)} = \frac{10^{-pM} \cdot [V(M) + V_T] \cdot 100 \%}{c(M) \cdot V(M)},$$

где $n(M)$ и $n'(M)$ – количества веществ ионов металла в растворе в конечной точке титрования и в точке эквивалентности, соответственно, моль;

pM – показатель концентрации ионов металла, при котором меняется цвет применяемого металлохромного индикатора (справочная величина, см. приложение, табл. 9).

2. По закон эквивалентов рассчитываем объем раствора ЭДТА, прошедшего на титрование:

$$c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА});$$

$$V(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)}{c(\text{ЭДТА})} = \frac{0,0600 \text{ моль/дм}^3 \cdot 30 \text{ см}^3}{0,0500 \text{ моль/дм}^3} = 36,0 \text{ см}^3$$

Рассчитываем индикаторную ошибку титрования с ксиленоловым оранжевым:

$$X_{\beta} = \frac{10^{-8,2} \cdot (30 + 36) \cdot 10^{-3} \cdot 100 \%}{0,0600 \cdot 30 \cdot 10^{-3}} = 2,3 \cdot 10^{-5} \%$$

Ответ: индикаторная ошибка незначительна.

Занятие № 10

Тема: Комплексиметрическое титрование

Цели занятия:

- 1) Изучить основы комплексиметрического титрования.
- 2) Выработать практические навыки определения веществ в растворе комплексиметрическим титрованием.
- 3) Уметь решать задачи, связанные с методом комплексиметрии.

На занятии проводится тестовый контроль по теме: «Окислительно-восстановительное титрование».



Учебно-целевые вопросы

1. Комплексиметрическое титрование. Классификация методов и их применение. Требования к реакциям.
2. Комплексонометрия. Сущность метода.
3. Понятие о комплексонатах металлов. Равновесия в водных растворах ЭДТА.
4. Титрант метода, его приготовление и стандартизация.
5. Кривые титрования, их расчет, построение и анализ.

6. Индикаторы комплексонометрии. Требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам.
7. Преимущества и недостатки комплексонометрии. Применение метода в аналитической химии и фармации.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в реакции с хлоридом натрия при определении хлорид-ионов методом комплексиметрического титрования.
(*Ответ:* 163,30 г/моль).
2. Какую массу навески комплексона III ($\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) необходимо растворить в воде для получения 200,0 см^3 раствора с молярной концентрацией комплексона III 0,0500 моль/ дм^3 ?
(*Ответ:* 3,722 см^3).
3. Определите молярную концентрацию, титр и титриметрический фактор пересчета по свинцу(II) раствора, содержащего 8,4053 г безводного этилендиаминтетраацетата натрия в объеме 1 дм^3 .
(*Ответ:* 0,0250 моль/ дм^3 ; 0,00841 г/ см^3 ; 0,00518 г/ см^3).
4. Навеску гептагидрата сульфата магния массой 17,500 г растворили в воде и получили 1,00 дм^3 раствора. 50,0 см^3 раствора поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 см^3 и довели водой до метки. 20,00 см^3 приготовленного раствора оттитровали 19,50 см^3 раствора ЭДТА. Рассчитайте титриметрический фактор пересчета ЭДТА по кальцию. (*Ответ:* $1,459 \cdot 10^{-3}$ моль/ см^3).
5. К пробе, содержащей соль свинца, добавили 25,00 см^3 0,05 н. раствора ЭДТА, $F_{0,05}=1,020$. Избыток не вступившего в реакцию ЭДТА оттитровали 10,05 см^3 0,05 н. раствора магния сульфата, $F_{0,05} = 0,890$. Вычислите массу свинца в растворе.
(*Ответ:* 0,1715 г).
6. Образец гексагидрата нитрата марганца(II) массой 4,500 г растворили в воде и получили 200,0 см^3 раствора. На титрование 10,00 см^3 полученного раствора израсходовали 13,50 см^3 раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/ дм^3 . Рассчитайте массовую долю марганца в образце. (*Ответ:* 16,48%).
7. К 25,0 см^3 0,0400 моль/ дм^3 раствора цинка сульфата прибавили в процессе титрования: а) 18,0 см^3 ; б) 20,0 см^3 ; в) 22,0 см^3 раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/ дм^3 . Рассчитайте $p\text{Zn}$ в полученных растворах. (*Ответ:* 2,63; 8,83; 15,00).

8. Рассчитайте индикаторную ошибку при титровании $20,0 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ раствора хлорида цинка раствором ЭДТА с концентрацией $0,0400 \text{ моль/дм}^3$ с: а) эриохромом черным Т при $\text{pH} = 10$; б) ксиленоловым оранжевым при $\text{pH} = 6$.
(Ответ: $5,7 \cdot 10^{-9}\%$; $0,0014\%$).

Пример билета тестового контроля

- Факторы, влияющие на скорость окислительно-восстановительной реакции: а) концентрации реагирующих веществ; б) температура; в) значение pH раствора; г) природа реагирующих веществ.
1) а, б, в 2) б, в, г 3) все
- Методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют в соответствии с применяемым: а) титрантом; б) определяемым веществом.
1) а 2) б
- Перманганатометрическое определение железа(II) в соли Мора проводят в среде: а) нейтральной; б) кислой; в) щелочной.
1) а, в 2) б 3) в
- Составьте уравнение и рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя в реакции: $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
1) 49,03 2) 98,06 3) 294,18
- Какая масса KMnO_4 (г) потребуется для приготовления 500 см^3 раствора с молярной концентрацией эквивалента (кислая среда) $0,100 \text{ моль/дм}^3$.
1) 0,5805 2) 1,5805 3) 0,9378

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 10



Тема: Комплексометрическое титрование. Определение количества кальция и магния в препарате «Глюконат кальция»

Цели работы:

Научиться:

- готовить раствор ЭДТА заданной концентрации по навеске;
- готовить стандартный раствор сульфата цинка по точной навеске;
- стандартизовать раствор ЭДТА по сульфату цинка;
- определять количества кальция и магния в препарате «Глюконат кальция» методом прямого титрования;

6.	Воронка Ø 30-40 мм	1	–
7.	Груша резиновая	1	–
8.	ZnSO ₄ ·7H ₂ O (кристал.)		
9.	ЭДТА (кристал.)		
10.	Аммиачный буферный раствор (рН ≈ 9,2)	1	50
11.	Раствор NaOH (2М)	1	100
12.	Раствор сахара (20%)	1	100
13.	Индикатор эриохром черный Т	1	–
14.	Индикатор мурексид	1	–

Методика определения

I. Приготовление 500 см³ раствора ЭДТА

$$c(\text{ЭДТА}) \approx 0,025 \text{ моль/дм}^3$$

1. Раствор титранта готовят по навеске кристаллогидрата C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O (M = 371,24 г/моль) с молярной концентрацией ≈ 0,025 моль/дм³ готовят по навеске, рассчитанной по формуле:

$$m(\text{ЭДТА}) = c(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{к}},$$

где $c(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация раствора ЭДТА;

$M(\text{ЭДТА})$ – молярная масса ЭДТА, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³.

2. Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и взвешивают на теххимических весах.
3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 500,00 см³.
4. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.

II. Приготовление 100 см³ стандартного раствора сульфата цинка

$$c(\text{ZnSO}_4) = 0,025 \text{ моль/дм}^3$$

1. Стандартный раствор установочного вещества сульфата цинка (ZnSO₄) с молярной концентрацией ≈ 0,025 моль/дм³ готовят по навеске, рассчитанной по формуле:

$$m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = c(\text{ZnSO}_4) \cdot M(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}},$$

где $c(\text{ZnSO}_4)$ – молярная концентрация раствора ZnSO₄;

$M(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ – молярная масса ZnSO₄·7H₂O, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³.

2. Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и вначале взвешивают на теххимических весах, затем на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 в таблицу 1.
3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100,00 см³.

4. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания m_2 в таблицу 1. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса $m_1 - m_2$.

Таблица 1

Масса бюкса с веществом m_1 , г	Масса пустого бюкса m_2 , г	Масса вещества $m_1 - m_2$, г

5. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.
6. Рассчитывают точную концентрацию раствора $ZnSO_4$ по формуле:

$$c(ZnSO_4) = \frac{m(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)}{M(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) \cdot V_{p-ра}}$$

III. Стандартизация раствора ЭДТА по сульфату цинка

1. Заполняют бюретку приготовленным раствором ЭДТА.
2. Отмеривают пипеткой $10,00 \text{ см}^3$ стандартного раствора $ZnSO_4$, предварительно промытой этим раствором, и переносят в коническую колбу для титрования емкостью 250 см^3 .
3. Добавляют 50 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 аммиачного буферного раствора ($NH_4OH + NH_4Cl$ с $pH \approx 9,2$) и на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т. Раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет за счет образования ионов $[ZnInd]^-$.
4. Оттитровывают раствор сульфата цинка раствором ЭДТА до перехода окраски от красно-фиолетовой через фиолетовую в сине-голубую. При появлении переходной фиолетовой окраски титрование ведут осторожно, чтобы не перетитровать раствор.
5. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1 \text{ см}^3$. Результаты титрования заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование, см^3			Средний объем раствора ЭДТА, см^3	Концентрация раствора ЭДТА, моль/ дм^3	Титр раствора ЭДТА, г/ см^3
V_1	V_2	V_3	$V_{cp.}$	$c(\text{ЭДТА})$	$T(\text{ЭДТА})$

IV. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{cp.}(\text{ЭДТА}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где V_1, V_2, V_3 – объемы раствора ЭДТА, пошедшего на титрование, см^3 ;

$V_{\text{ср.}}(\text{ЭДТА})$ – средний объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование, см^3 .

$$c(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{V_{\text{ср.}}(\text{ЭДТА})}, \quad T(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{ЭДТА})}{1000},$$

где $c(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация эквивалента раствора ЭДТА, моль/ дм^3 ;

$c(\text{ZnSO}_4)$ – молярная концентрация раствора ZnSO_4 , моль/ дм^3 ;

$V(\text{ZnSO}_4)$ – объем раствора ZnSO_4 , взятый для титрования, см^3 ;

$T(\text{ЭДТА})$ – титр раствора ЭДТА, г/ см^3 ;

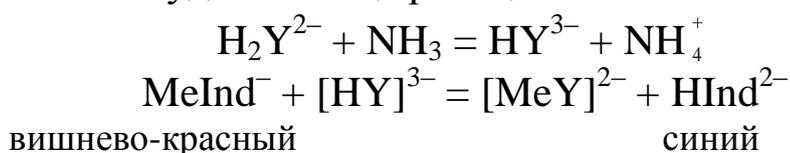
$M(\text{ЭДТА})$ – молярная масса эквивалента ЭДТА, г/моль.

V. Определение количества кальция и магния в препарате «Глюконат кальция»

Сущность метода

Для отдельного определения кальция и магния при их совместном присутствии сначала определяют суммарное содержание кальция и магния, а затем – содержание одного кальция. Количество магния определяют по разности.

Определение суммарного количества кальция и магния основано на том, что в слабощелочной среде ($\text{pH} = 9,0-9,2$) эти катионы образуют с эриохромом черным Т растворимые комплексы (MeInd) вишнево-красного цвета. Эти комплексы при титровании ЭДТА превращаются в более устойчивые бесцветные комплексные соединения (MeY^{2-}), при этом в растворе накапливаются анионы индикатора (HInd^{2-}), имеющие синюю окраску. По переходу окраски раствора из вишнево-красной в синюю судят о конце реакции:



Определение кальция в присутствии магния основано на том, что в сильнощелочной среде ($\text{pH} = 12-13$) ионы магния образуют осадок гидроксида магния, а ионы кальция остаются в растворе. Для подавления адсорбции ионов кальция на поверхности осадка гидроксида магния к раствору добавляют сахарозу, которая связывает ионы кальция в комплекс, не подвергающийся адсорбции.

Затем производят комплексометрическое титрование кальция, используя в качестве индикатора мурексид.

Методика определения

Определение суммарного количества кальция и магния

1. Полученную в мерной колбе задачу доводят до метки (100,00 см³) дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
2. Заполняют бюретку титрованным раствором ЭДТА.
3. В коническую колбу для титрования емкостью 250 см³ отмеривают 10,00 см³ приготовленного раствора препарата пипеткой, предварительно промытой этим раствором.
4. Добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 5 см³ аммиачного буфера (NH₄OH + NH₄Cl с рН ≈ 9,2) и на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т. Раствор окрасится в вишнево-красный цвет.
5. Оттитровывают пробу раствором ЭДТА при постоянном и тщательном перемешивании до перехода окраски из вишнево-красной в сине-голубую, при появлении переходной фиолетовой окраски титрование ведут осторожно, чтобы не перетитровать раствор.
6. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на ±0,1 см³. Результаты титрования заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование, см ³			Средний объем раствора ЭДТА, см ³	Суммарное количество кальция и магния в препарате, ммоль
V ₁	V ₂	V ₃		
			V _{ср}	

Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{ЭДТА}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{ЭДТА})$ – средний объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование см³;

$$n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{V_{\text{ср.}}(\text{ЭДТА}) \cdot c(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ – суммарное количество кальция и магния, ммоль;

$c(\text{ЭДТА})$ – концентрация ЭДТА, моль/дм³;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см³.

Определение количества кальция

1. Заполняют бюретку титрованным раствором ЭДТА.
2. В коническую колбу для титрования емкостью 250 см³ пипеткой отмеривают 10,0 см³ приготовленного раствора препарата.

3. Добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 2 см³ 2М раствора NaOH, 1 см³ 20%-ного раствора сахарозы и на кончике шпателя индикатор мурексид. Раствор окрасится в розовый цвет.
4. Оттитровывают раствор ЭДТА до перехода окраски из розовой в фиолетовую. Титрование проводят медленно, при энергичном перемешивании.
5. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на ±0,1 см³. Результаты титрования заносят в таблицу 4.

Таблица 4

Объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование, см ³			Средний объем раствора ЭДТА, см ³	Количество кальция в препарате, ммоль
V ₁	V ₂	V ₃	V _{ср}	

Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{ЭДТА}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3};$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \frac{V_{\text{ср.}}(\text{ЭДТА}) \cdot c_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $n(\text{Ca}^{2+})$ – количество кальция в препарате, ммоль;

Определение количества магния

Из общего содержания кальция и магния вычитают содержание кальция:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = [n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+})] - n(\text{Ca}^{2+}),$$

где $n(\text{Mg}^{2+})$ – количество магния в препарате, ммоль.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 11



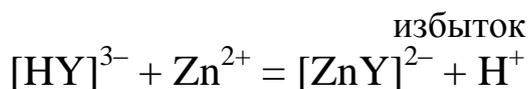
Тема: Определение содержания свинца в препарате методом обратного комплексонометрического титрования

Цель работы: освоить метод обратного комплексонометрического титрования.

Сущность метода

Обратное комплексонометрическое титрование применяют для определения катионов металлов, образующих с ЭДТА очень устойчивые комплексы и при титровании которых нельзя подобрать подходящие индикаторы. В этом случае избыток ЭДТА определяют обратным

титрованием стандартным раствором сульфата цинка (или сульфата магния) в присутствии эриохрома черного Т. В растворе протекает реакции:



Оборудование и реактивы

№ № п/п	Наименование	Кол- во, шт.	Мерный объем, см ³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	2	10,00; 20,00
3.	Мерная колба	1	100,00
4.	Цилиндр мерный	1	10,0
5.	Колба коническая для титрования	3	100
6.	Воронка Ø 30 мм	1	–
7.	Груша резиновая	1	–
8.	Раствор ЭДТА (~0,025 н.)	1	100
9.	Аммиачный буферный раствор (рН ≈ 9,2)	1	50
10.	Раствор ZnSO ₄ (~0,025 н.)	1	1000
11.	Индикатор эриохром черный Т	1	–

Методика определения

1. Полученную в мерной колбе задачу доводят до метки (100,00 см³) дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
2. Заполняют бюретку стандартным раствором сульфата цинка.
3. В конические колбы для титрования емкостью 100 см³ отмеривают по 10,00 см³ приготовленного раствора препарата пипеткой, предварительно промытой этим раствором.
4. В каждую из них прибавляют по 20,00 см³ точно отмеренного объема раствора ЭДТА.
5. Добавляют мерным цилиндром по 2,0 см³ аммиачного буферного раствора.
6. Колбы ставят на электроплитку, растворы нагревают до кипения и кипятят в течение 1 минуты, затем охлаждают до комнатной температуры.
7. Добавляют еще 3,0 см³ аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя индикатор – эриохром черный Т, тщательно перемешивают. Раствор окрасится в синий цвет, окраска не должна быть очень темной.

8. Титруют стандартным раствором $ZnSO_4$ при энергичном перемешивании до перехода окраски в красно-фиолетовую.
9. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1 \text{ см}^3$. Результаты титрования заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Объем раствора $ZnSO_4$, затраченный на титрование, см^3					Средний объем раствора $ZnSO_4$, см^3	Масса Pb^{2+} в препарате, г
V_1	V_2	V_3	V_4	V_5		
					$V_{\text{ср}}$	

Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(ZnSO_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}{5},$$

где $V_{\text{ср.}}(ZnSO_4)$ – средний объем раствора $ZnSO_4$, пошедшего на титрование см^3 ;

$$m(Pb^{2+}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - c(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4) \cdot M(Pb^{2+}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}} \cdot 1000},$$

где $m(Pb^{2+})$ – масса свинца в препарате, г;

$c(\text{ЭДТА})$ – молярная концентрация раствора ЭДТА, моль/ дм^3 ;

$c(ZnSO_4)$ – молярная концентрация раствора $ZnSO_4$, моль/ дм^3 ;

$M(Pb^{2+})$ – молярная масса свинца, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см^3 ;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см^3 .

Статистическая обработка результатов

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{m} , отклонения Δm_i и квадраты отклонений Δm_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	m_i	$\Delta m_i = m_i - \bar{m}$	Δm_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta m_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{m}$, доверительный интервал среднего $\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$ и относительную ошибку

среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

m_i	
n	
\bar{m}	
s	
$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Контрольные вопросы

1. В чем сущность комплексиметрического титрования?
2. Как классифицируются методы комплексиметрии?
3. В чем сущность метода комплексонометрии?
4. Приведите примеры комплексонов.
5. Какие рабочие растворы используются в комплексонометрии? Как правильно приготовить и провести стандартизацию раствора ЭДТА?
6. Каковы особенности взаимодействия этилендиаминтетрауксусной кислоты с металлами?
7. Почему в комплексонометрии необходимо использовать буферные растворы?
8. Как влияют на точность комплексонометрического титрования концентрация титранта и титруемого вещества, рН титруемого раствора, константа устойчивости комплексного соединения металла с ЭДТА?
9. Что такое металлохромные индикаторы? Каков механизм действия этих индикаторов?
10. Какие требования предъявляются к металлохромным индикаторам?
11. Почему комплекс ионов металла с индикатором должен быть менее устойчив, чем комплекс ионов металла с ЭДТА?
12. В чем сущность определения кальция и магния в аптечном препарате?
13. Приведите примеры применения метода комплексиметрии в фармации.

2. 4. Осадительное титрование

Краткая теоретическая часть. Основные понятия

В основе методов осаждения лежат реакции, сопровождающиеся образованием малорастворимых соединений. Реакции применимы при условии, что протекают практически до конца (K_s образующегося осадка $\leq 10^{-8}$), с высокой скоростью, не осложняются процессами адсорбции ионов на образующихся осадках. Очень важным условием является возможность фиксирования точки эквивалентности.

Методы осадительного титрования классифицируют по природе титранта, взаимодействующего с определяемым веществом (в скобках указан титрант): аргентометрия (AgNO_3); тиоцианатометрия (KNCS или NH_4NCS), меркурометрия ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$), бариметрия (BaCl_2) и др.

Как и в других методах титриметрического анализа, в осадительном титровании применяют прямое и обратное титрование.

Для фиксации точки эквивалентности используют индикаторы следующих типов: осадительные, металлохромные, адсорбционные.

В фармацевтическом анализе наиболее широко используют аргентометрическое титрование.

В зависимости от способа проведения титрования и применяемого индикатора различают 4 метода аргентометрического титрования.

Метод Гей-Люссака – прямое титрование галогенид-ионов стандартным раствором нитрата серебра без индикаторов.

Метод Мора – определение галогенид-ионов прямым титрованием раствором нитрата серебра в присутствии осадительного индикатора – раствора хромата калия K_2CrO_4 .

Метод Фаянса – определение галогенид-ионов прямым титрованием раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов – флуоресцеина, эозина и др.

Метод Фольгарда – обратное титрование избытка катионов серебра раствором тиоцианата калия (KNCS) или аммония (NH_4NCS) в присутствии металлохромного индикатора – соли железа (III), обычно используются железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Кривые осадительного титрования – графическая зависимость концентрации определяемого иона или иона-титранта от объема прибавленного титранта (или определяемого вещества) $p\text{An}(\text{Kt})-V(\text{T})$, где $p\text{An} = -\lg[\text{An}^-]$.

Применение в фармации

Методы осадительного титрования, в частности, аргентометрия и тиоцианатометрия широко используются для анализа как органических, так и неорганических веществ, содержащих галогенид-анионы галогенов (Cl⁻, Br⁻, I⁻) для анализа таких фармацевтических препаратов, как NaCl, NaBr, KBr, KI, спиртовых растворов иода, эфедрина гидрохлорида, бромкамфоры, барбитуратов и др.

Тиоцианатометрия используется для определения серебра в фармацевтических препаратах, таких как нитрат серебра, протаргол, колларгол и др.

Обучающие задачи

№ 1

50,00 см³ 0,100 моль/дм³ раствора нитрата серебра титруют 0,1000 моль/дм³ раствором аммония тиоцианата. Рассчитайте pAg при добавлении 25,0; 50,0; 50,1 см³ титранта.

Решение:

Реакция титрования: $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{SCN} = \text{AgSCN} \downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$

1. Сравниваем количества вещества реагентов в первом случае:

$$n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,100 \text{ моль/дм}^3 \cdot 50,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{NH}_4\text{NCS}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 25,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

В растворе присутствует недотитрованный нитрат серебра.

2. Рассчитываем pAg по формуле:

$$\text{pAg} = -\lg \frac{c_x' V_x - c_T' V_T}{V_x + V_T};$$

$$\text{pAg} = -\lg \frac{5 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3}}{(50,00 + 25,00) \cdot 10^{-3}} = -\lg 0,0333 = 1,48$$

3. Сравниваем количества вещества реагентов во втором случае:

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,100 \text{ моль/дм}^3 \cdot 50,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{NH}_4\text{NCS}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Нитрат серебра и тиоцианат аммония взяты в эквивалентных количествах.

4. Рассчитываем pAg по формуле:

$$\text{pAg} = -\lg \sqrt{K_s (KtAn)} = -\lg \sqrt{K_s (\text{AgSCN})};$$

$$\text{pAg} = -\lg \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}} = 5,98.$$

5. Сравниваем количества вещества реагентов в третьем случае:

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,100 \text{ моль/дм}^3 \cdot 50,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$n(\text{NH}_4\text{NCS}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \cdot 50,1 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

В растворе присутствует избыток тиоцианата аммония.

6. Рассчитываем $p\text{Ag}$ по формуле:

$$p\text{Ag} = pK_s(\text{AgSCN}) + \lg \frac{c'_T V_T - c'_x V_x}{V_x + V_T};$$

$$p\text{Ag} = 11,96 + \lg \frac{5,01 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-3}}{(50,00 + 50,1) \cdot 10^{-3}} = 11,96 - 4,00 = 7,96.$$

№ 2

Рассчитайте индикаторные ошибки при титровании $20,0 \text{ см}^3$ $0,0500 \text{ моль/дм}^3$ раствора хлорида калия раствором $0,0400 \text{ моль/дм}^3$ нитрата серебра в присутствии хромата калия с концентрацией $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ и $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

Решение:

1. Рассчитываем концентрацию ионов серебра в конечной точке титрования в первом случае: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{тв}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$

Условие образования осадка имеет вид:

$$c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) > K_s^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

Отсюда концентрация ионов серебра, при которой начинается образование осадка, равна

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_s^0(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{5,0 \cdot 10^{-3}}} = 0,1483 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

2. Рассчитываем индикаторную ошибку:

$$X = + \frac{c_T \cdot (V_T + V_x) \cdot 100 \%}{c'_T \cdot V_T}$$

$$X = + \frac{0,1483 \cdot 10^{-4} \cdot (20,0 + 20,0) \cdot 10^{-3} \cdot 100 \%}{0,0500 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3}} = 0,059 \%$$

3. Рассчитываем индикаторную ошибку во втором случае:

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_s^0(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{2,0 \cdot 10^{-5}}} = 0,2345 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

$$X = + \frac{0,2345 \cdot 10^{-3} \cdot (20,0 + 20,0) \cdot 10^{-3} \cdot 100 \%}{0,0500 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3}} = 0,938 \%$$

№ 2

10,00 см³ исследуемого раствора хлорида калия поместили в мерную колбу вместимостью 500,0 см³ и довели до метки дистиллированной водой. На титрование 25,00 см³ полученного раствора израсходовано 24,42 см³ раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³. $F_{0,1} = 0,9245$. Сколько граммов хлорида калия содержалось в 1 дм³ исследуемого раствора?

Решение:

1. Рассчитываем практическую концентрацию титранта AgNO₃:

$$c_{\text{пр.}}(\text{AgNO}_3) = F_{0,1} \cdot c_{\text{теор.}} = 0,9245 \cdot 0,1 \text{ моль/дм}^3 = 0,09245 \text{ моль/дм}^3.$$

2. Находим массу KCl в 500, см³ по формуле:

$$m(\text{KCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{пробы}}(\text{KCl})} \cdot M(\text{KCl}) \cdot V_{\text{колбы}};$$

$$m(\text{KCl}) = \frac{0,09245 \cdot 24,42 \cdot 10^{-3}}{25,00 \cdot 10^{-3}} \cdot 74,6 \text{ г/моль} \cdot 500 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3 = 3,368 \text{ г.}$$

3. Рассчитываем массу KCl, содержащегося в 1 дм³ исследуемого раствора:

$$m'(\text{KCl}) = \frac{m(\text{KCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{образца}}(\text{KCl})} = \frac{3,368 \text{ г} \cdot 1 \text{ дм}^3}{10,00 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3} = 336,8 \text{ г.}$$

Занятие № 11

Тема: Осадительное титрование. Аргентометрия

Цели занятия:

- 1) Усвоить теоретические основы осадительного титрования.
- 2) Приобрести практические навыки определения веществ в растворе аргентометрическим титрованием (метод Мора).
- 3) Научиться решать расчетные задачи, связанные с методом осадительного титрования.

На занятии проводится контрольная работа по теме: «Окислительно-восстановительное титрование»



Учебно-целевые вопросы

1. Сущность метода осадительного титрования.
2. Требования, предъявляемые к реакциям в методе осадительного титрования.

3. Классификация методов осадительного титрования по природе титранта, взаимодействующего с определяемыми веществами.
4. Виды осадительного титрования (прямое, обратное).
5. Аргентометрия: метод Гей-Люссака, метод Мора.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Напишите уравнение реакции и рассчитайте молярную массу эквивалента хлорида натрия в реакции с нитратом серебра.
2. Напишите уравнение реакции и рассчитайте молярную массу эквивалента нитрата ртути(II) в реакции с хлоридом натрия.
3. Вычислите массу навески тиоцианата аммония, необходимую для приготовления 250,0 см³ раствора с молярной концентрацией 0,0500 моль/дм³. (*Ответ: 0,9515 г*).
4. Рассчитайте молярную концентрацию раствора нитрата серебра и его титриметрический фактор пересчета по хлориду калия, если в 400,0 см³ раствора содержится 3,2560 г соли. (*Ответ: 0,04792 моль/дм³; 3,572·10⁻³ г/см³*).
5. Навеску нитрата серебра массой 0,1200 г оттитровали 10,00 см³ раствора тиоцианата калия. Вычислите молярную концентрацию раствора титранта. (*Ответ: 0,0706 моль/дм³*).

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 12



Тема: Аргентометрическое титрование. Определение массы бромида калия в растворе методом Мора

Цели работы:

Научиться:

- 1) готовить раствор нитрата серебра заданной концентрации по навеске;
- 2) готовить стандартный раствор хлорида натрия по точной навеске;
- 3) стандартизовать раствор нитрата серебра по хлориду натрия;
- 4) определять массу бромида калия в растворе методом Мора;
- 5) проводить статистическую обработку результатов анализа.

Сущность метода

Аргентометрия основана на реакции осаждения галогенид-ионов ионами серебра: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- = \text{AgX} \downarrow$

Основным титрантом является раствор нитрата серебра, концентра-

цию которого устанавливают по стандартному раствору хлорида натрия (хлорида калия). В результате реакции образуется осадок AgCl белого цвета: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$

При титровании по методу Мора (прямое титрование) в качестве индикатора используется хромат калия K_2CrO_4 . В точке эквивалентности, когда практически все ионы хлора будут осаждены, избыточно введенные ионы серебра образуют с индикатором красно-коричневый осадок хромата серебра: $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$.

Титрование проводят в нейтральной или слабощелочной среде, так как в кислой среде K_2CrO_4 переходит в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, не обладающий индикаторными свойствами, а в щелочной среде выпадает осадок Ag_2O .

Оборудование и реактивы.

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	1	10,00
3.	Колба коническая для титрования	3	100
4.	Воронка Ø 30 мм	1	-
5.	Груша резиновая	1	-
6.	NaCl кристал.		
7.	AgNO ₃ кристал.		
8.	Раствор K_2CrO_4 (~10%)	1	-

Методика определения

I. Приготовление 250,0 см³ раствора нитрата серебра $c(\text{AgNO}_3) \approx 0,025$ моль/дм³

1. Раствор нитрата серебра с приблизительной молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ готовят по навеске, рассчитанной по формуле:

$$m(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3) \cdot V_{\text{к}},$$

где $c(\text{AgNO}_3)$ – молярная концентрация раствора AgNO_3 ;

$M(\text{AgNO}_3)$ – молярная масса AgNO_3 , г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³.

2. Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и взвешивают на теххимических весах.
5. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 250,00 см³.
6. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.

II. Приготовление 100 см³ стандартного раствора хлорида натрия $c(\text{NaCl}) = 0,025$ моль/дм³

1. Стандартный раствор установочного вещества хлорида натрия с молярной концентрацией $\approx 0,025$ моль/дм³ готовят по навеске, рассчитанной по формуле: $m(\text{NaCl}) = c(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{к}}$, где $c(\text{NaCl})$ – молярная концентрация раствора NaCl; $M(\text{NaCl})$ – молярная масса NaCl, г/моль; $V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³.
2. Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и вначале взвешивают на технохимических весах, затем на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 в таблицу 1.
3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100,00 см³.
4. Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах и записывают результат взвешивания m_2 в таблицу 1. Точную массу навески соли определяют по разности масс бюкса $m_1 - m_2$.

Таблица 1

Масса бюкса с веществом m_1 , г	Масса пустого бюкса m_2 , г	Масса вещества $m_1 - m_2$, г

5. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.
6. Рассчитывают точную концентрацию раствора NaCl по формуле:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

III. Стандартизация раствора нитрата серебра по хлориду натрия

1. Заполняют бюретку приготовленным раствором нитрата серебра.
2. В коническую колбу емкостью 100 см³ отмеривают пипеткой 10,00 см³ раствора NaCl, предварительно промытой этим раствором.
3. Добавляют пять капель 10%-ного раствора K_2CrO_4 .
4. Оттитровывают раствор хлорида натрия раствором нитрата серебра до появления красно-коричневого осадка. Последние капли титранта добавляют медленно, при интенсивном перемешивании.
5. Проводят не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1$ см³. Результаты титрования заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Объем раствора AgNO ₃ , затраченный на титрование, см ³			Средний объем раствора AgNO ₃ , см ³	Концентрация раствора AgNO ₃ , моль/дм ³	Титр раствора AgNO ₃ , г/см ³
V ₁	V ₂	V ₃	V _{ср.}	c(AgNO ₃)	T(AgNO ₃)

IV. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{AgNO}_3) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{AgNO}_3)$ – средний объем раствора AgNO₃, пошедшего на титрование, см³;

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V_{\text{ср.}}(\text{AgNO}_3)};$$

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3)}{1000},$$

где $c(\text{AgNO}_3)$ – молярная концентрация раствора AgNO₃, моль/дм³;
 $c(\text{NaCl})$ – молярная концентрация раствора NaCl, моль/дм³.

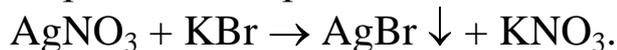
$T(\text{AgNO}_3)$ – титр раствора AgNO₃, г/см³;

$M(\text{AgNO}_3)$ – молярная масса нитрата серебра, г/моль.

V. Определение массы бромида калия в растворе методом Мора

Сущность метода

Определение бромида калия основано на реакции:



В качестве индикатора используется хромат калия K₂CrO₄. Титрование заканчивают в момент появления красно-коричневого осадка.

Методика определения

1. Полученную в мерной колбе на 100,00 см³ задачу доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
2. Заполняют бюретку стандартным раствором нитрата серебра.
3. В коническую колбу для титрования емкостью 100 см³ отмеривают 10,00 см³ приготовленного раствора препарата пипеткой, предварительно промытой этим раствором.
4. Добавляют пять капель 10%-ного раствора K₂CrO₄.
5. Оттитровывают раствор препарата стандартным раствором нитрата серебра до перехода желтой окраски раствора в красно-коричневую. Последние капли титранта добавляют медленно, при интенсивном перемешивании.
6. Проводят не менее пяти титрований, причем измеренные объемы не должны отличаться более, чем на ±0,1 см³. Результаты титрова-

ния заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Объем раствора AgNO_3 , затраченный на титрование, см^3					Средний объем раствора AgNO_3 , см^3	Масса бромида калия в препарате, г
V_1	V_2	V_3	V_4	V_5		
					$V_{\text{ср.}}$	

VI. Расчеты по экспериментальным данным:

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}{5},$$

где $V_{\text{ср.}}$ – средний объем раствора AgNO_3 , пошедшего на титрование, см^3 ;

$$m(\text{KBr}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{KBr}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}} \cdot 1000},$$

где $m(\text{KBr})$ – масса бромида калия в препарате, г;

$c(\text{AgNO}_3)$ – молярная концентрация раствора AgNO_3 , моль/ дм^3 ;

$M(\text{KBr})$ – молярная масса бромида калия, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см^3 ;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см^3 .

VII. Статистическая обработка результатов

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{m} , отклонения Δm_i и квадраты отклонений Δm_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	m_i	$\Delta m_i = m_i - \bar{m}$	Δm_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta m_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{m}$, доверительный интервал среднего $\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$ и относительную ошибку среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

m_i	
n	
\bar{m}	
s	
$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Внимание!

Раствор нитрата серебра сохранить до следующего занятия.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 13



Тема: Аргентометрическое титрование. Определение массы бромида калия в растворе методом Фаянса

Цель работы: освоить аргентометрическое титрование на примере определения бромида калия по методу Фаянса.

Сущность метода

Метод Фаянса основан на определении галогенид-ионов аргентометрическим титрованием с адсорбционными индикаторами: эозином и флуоресцеином.

Индикаторы этого типа – органические вещества, которые адсорбируются осадком в точке эквивалентности и окрашивают его, а до точки эквивалентности – не адсорбируются.

Оборудование и реактивы

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объ- ем, см ³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	1	10,00
3.	Колба коническая для титрования	3	100
4.	Колба мерная	1	100,00
5.	Химическая воронка Ø 30-40 мм	1	-
6.	Груша резиновая	1	-
7.	Раствор AgNO ₃ (0,025 М)	1	100
8.	Индикатор эозин (0,1%)	1	25
9.	Раствор CH ₃ COOH (6,0 М)	1	50
10.	Раствор KBr	1	100

Методика определения

1. Полученную в мерной на 100,00 см³ колбе задачу доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
2. Заполняют бюретку стандартным раствором нитрата серебра.
3. В коническую колбу для титрования емкостью 100 см³ отмеривают пипеткой 10,00 см³ приготовленного раствора препарата, предварительно промытой этим раствором.
4. Добавляют 10 капель индикатора эозина и 2–3 см³ 6 М уксусной кислоты.
5. Оттитровывают раствор препарата стандартным раствором нитрата серебра при постоянном перемешивании. Непосредственно вблизи точки эквивалентности осадок бромида серебра коагулирует, а в точке эквивалентности приобретает интенсивно красную окраску.
6. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на ±0,1 см³. Результаты титрования заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Объем раствора AgNO ₃ , затраченный на титрование, см ³					Средний объем раствора AgNO ₃ , см ³	Масса бромида калия в препарате, г
V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V _{ср.}	

Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}{5},$$

где $V_{\text{ср}}$ – средний объем раствора AgNO₃, пошедшего на титрование, см³;

$$m(\text{KBr}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{KBr}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}} \cdot 1000},$$

где $m(\text{KBr})$ – масса бромида калия в препарате, г;

$c(\text{AgNO}_3)$ – молярная концентрация раствора AgNO₃, моль/дм³;

$M(\text{KBr})$ – молярная масса бромида калия, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см³.

Статистическая обработка результатов

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{m} , отклонения Δm_i и квадраты отклонений Δm_i^2 . Результаты занесите в

таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	m_i	$\Delta m_i = m_i \cdot \bar{m}$	Δm_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta m_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{m}$, доверительный интервал среднего $\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$ и относительную ошибку среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

m_i	
n	
\bar{m}	
s	
$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Занятие № 12

Тема: Осадительное титрование. Тиоцианатометрическое титрование

Цели занятия:

- 1) Приобрести практические навыки определения веществ в растворе аргентометрическим титрованием (метод Фольгарда).
- 2) Научиться рассчитывать, строить и анализировать кривые осадительного титрования

На занятии проводится тестовый контроль по теме: «Комплексонометрическое и осадительное титрование».



Учебно-целевые вопросы

1. Виды осадительного титрования (прямое, обратное).
2. Индикаторы: осадительные, металлохромные, адсорбционные.

3. Кривые титрования: расчет, построение, анализ. Влияние различных факторов на скачок титрования.
4. Аргентометрия: метод Фаянса, метод Фольгарда.
5. Тиоцианатометрическое титрование. Сущность метода.
6. Меркурометрическое титрование. Сущность метода.



Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Какое вещество (NaCl или KCl) было взято для анализа, если на титрование 0,2542 г его было израсходовано 30,86 см³ 0,1105 моль/дм³ раствора AgNO₃.
2. Рассчитайте массовую долю (%) KBr в препарате, если его навеску массой 1,2550 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 см³. К 15,0 см³ этого раствора добавили 25,0 см³ 0,0500 моль/дм³ раствора нитрата ртути(I). Избыток Hg₂(NO₃)₂ оттитровали 0,0500 моль/дм³ раствором NaCl, израсходовав 15,00 см³. (Ответ: 79,02 см³).
3. Вычислите pBr при добавлении 10,00; 19,80; 20,00 см³ 0,0200 моль/дм³ раствора нитрата серебра к 20,00 см³ раствора бромида калия. $K_s(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$. (Ответ: 2,18; 4,00; 6,14).
4. Раствор нитрата серебра объемом 20,00 см³ с концентрацией 0,1000 моль/дм³ оттитровали стандартным раствором хлорида натрия с той же концентрацией. Рассчитайте pAg при прибавлении к титруемому раствору 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 и 20,10 см³ раствора титранта. $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$. (Ответ: 3,60; 4,30; 4,88; 5,45; 6,15).

Пример билета тестового контроля

1. Кривая комплексонометрического титрования строится в координатах: а) pH – объем титранта; б) pMe – объем титранта; в) E (В) – объем титранта.
1) а 2) б 3) в
2. Поправочный коэффициент – это: а) масса вещества в 1 см³; б) величина, показывающая во сколько раз приготовленный раствор концентрированнее или разбавленнее по сравнению с теоретической концентрацией; в) титриметрический фактор пересчета.
1) а 2) б 3) в
3. В аргентометрии в качестве индикаторов используют: а) K₂CrO₄; б) эозин; в) крахмал; г) тропеолин.

- 1) а, в 2) в, г 3) а, б
4. Галогениды по Фольгарду определяют: а) прямым титрованием; б) обратным титрованием; в) титрованием заместителя.
1) а 2) б 3) б, в
5. Навеску хлорида натрия массой 0,050 г оттитровали 18,15 мл раствора нитрата серебра. Вычислите молярную концентрацию раствора титранта.
1) 0,04714 моль/дм³ 2) 0,12480 моль/дм³ 3) 0,03912 моль/дм³

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 14



Тема: Тиоцианатометрическое титрование. Определение массы бромида калия в растворе методом Фольгарда

Цели работы:

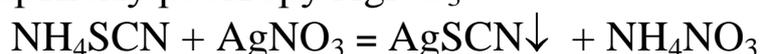
Научиться:

- 1) готовить раствор тиоцианата аммония заданной концентрации по навеске;
- 2) стандартизовать раствор тиоцианата аммония по стандартному раствору нитрата серебра;
- 3) определять массу бромида калия в растворе методом Фольгарда;
- 4) проводить статистическую обработку результатов анализа.

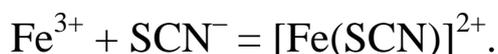
Сущность метода

Тиоцианатометрическое (роданометрическое) титрование основано на титровании катионов серебра раствором тиоцианата аммония в присутствии индикатора катионов железа(III).

Раствор тиоцианата аммония готовят приблизительной концентрации, так как соль гигроскопична. Точную концентрацию устанавливают по стандартному раствору AgNO₃:



Конечную точку титрования определяют с помощью металлохромного индикатора – раствора железоаммонийных квасцов NH₄[Fe(SO₄)₂]·12H₂O. Вблизи точки эквивалентности титруемый раствор при появлении избытка NH₄SCN в присутствии индикатора окрашивается в красный цвет вследствие образования комплексного иона [Fe(SCN)]²⁺:



Для предупреждения гидролиза соли Fe³⁺ к анализируемому раствору

перед титрованием прибавляют азотную кислоту.

Оборудование и реактивы.

№ № п/п	Наименование	Кол-во, шт.	Мерный объем, см³
1.	Бюретка со стеклянным краном	1	25,00
2.	Пипетка Мора	1	10,00
3.	Колба коническая для титрования	3	100
4.	Колба мерная	1	250,00
5.	Воронка Ø 30 мм	1	-
6.	Груша резиновая	1	-
7.	Раствор AgNO ₃ (0,025 М)	1	100
8.	NH ₄ SCN кристал.		
9.	Индикатор - насыщенный раствор NH ₄ [Fe(SO ₄) ₂]·12H ₂ O	1	25
10.	Раствор HNO ₃ (2 М)	1	25

Методика определения

I. Приготовление 250,00 см³ раствора тиоцианата аммония $c(\text{NH}_4\text{SCN}) \approx 0,025$ моль/дм³

1. Раствор нитрата серебра с приблизительной молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ готовят по навеске, рассчитанной по формуле:

$$m(\text{NH}_4\text{SCN}) = c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot M(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V_{\text{к}},$$

где $c(\text{NH}_4\text{SCN})$ – молярная концентрация раствора NH₄SCN;

$M(\text{NH}_4\text{SCN})$ – молярная масса NH₄SCN, г/моль;

$V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³.

2. Навеску рассчитанной массы помещают в стеклянный бюкс и взвешивают на технохимических весах.

3. Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 250,00 см³.

4. Колбу заполняют дистиллированной водой до половины объема, тщательно перемешивают, затем объем доводят до метки.

II. Стандартизация раствора тиоцианата аммония по раствору нитрата серебра

1. Заполняют бюретку приготовленным раствором тиоцианата аммония.

2. В коническую колбу емкостью 100 см³ отмеривают пипеткой 10,00 см³ стандартного раствора AgNO₃, предварительно промытой этим раствором.

3. Добавляют 1-2 см³ насыщенного раствора NH₄[Fe(SO₄)₂].12H₂O (индикатор) и 3 см³ 2 н. раствора HNO₃.
4. Оттитровывают раствор нитрата серебра раствором тиоцианата аммония. Вблизи точки эквивалентности цвет раствора становится оранжево-красным, а в точке эквивалентности коричнево-красным. Последние капли титранта добавляют медленно, при интенсивном перемешивании.
5. Проводят не менее трех титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на ±0,1 см³. Результаты титрования заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Объем раствора NH ₄ SCN, затраченный на титрование, см ³			Средний объем раствора NH ₄ SCN, см ³	Концентрация раствора NH ₄ SCN, моль/дм ³	Титр раствора NH ₄ SCN, г/см ³
V ₁	V ₂	V ₃	V _{ср.}	c(NH ₄ SCN)	T(NH ₄ SCN)

III. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}}(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3},$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{NH}_4\text{SCN})$ – средний объем раствора NH₄SCN, пошедшего на титрование, см³;

$$c(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V_{\text{ср.}}(\text{NH}_4\text{SCN})};$$

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot M(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000},$$

где $c(\text{NH}_4\text{SCN})$ – молярная концентрация раствора NH₄SCN, моль/дм³;

$c(\text{AgNO}_3)$ – молярная концентрация раствора AgNO₃, моль/дм³;

$T(\text{NH}_4\text{SCN})$ – титр раствора NH₄SCN, г/см³;

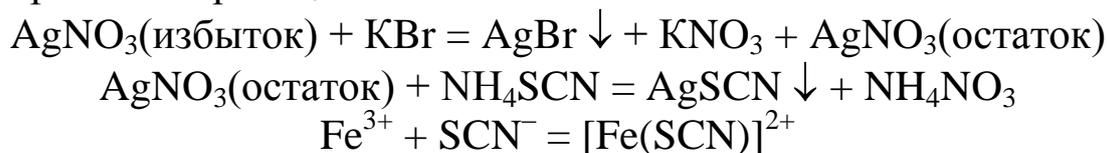
$M(\text{NH}_4\text{SCN})$ – молярная масса тиоцианата аммония, г/моль.

IV. Определение массы бромида калия в растворе методом Фольгарда

Сущность метода

Галогениды по Фольгарду определяют обратным титрованием остатка нитрата серебра раствором тиоцианата аммония NH₄SCN. Количество AgNO₃ должно значительно превышать тот объем, который необходим для полного осаждения бромид-ионов. Затем остаток AgNO₃

оттитровывают раствором NH_4SCN в кислой среде в присутствии индикатора – железоммонийных квасцов $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При этом протекают реакции:



Способ Фольгарда неприменим в присутствии тех катионов, которые образуют труднорастворимые соединения с ионами SCN^- (например, Hg^{2+} , Cu^{2+}), а также в присутствии окислителей, которые разрушают ионы SCN^- (например, MnO_4^-).

Методика определения

1. Полученную в мерной колбе на $100,00 \text{ см}^3$ задачу доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
2. Заполняют бюретку раствором тиоцианата аммония.
3. В коническую колбу для титрования емкостью 100 см^3 отмеривают $10,00 \text{ см}^3$ приготовленного раствора.
4. Добавляют $20,0 \text{ см}^3$ раствора AgNO_3 (заведомый избыток), $1-2 \text{ см}^3$ железоммонийных квасцов и 3 см^3 2 М раствора HNO_3 .
5. Оттитровывают остаток AgNO_3 $0,0250$ моль/ дм^3 раствором тиоцианата аммония до появления коричнево-розовой окраски раствора, не исчезающей при энергичном перемешивании.
6. Проводят не менее пяти титрований. Измеренные объемы не должны отличаться более, чем на $\pm 0,1 \text{ см}^3$. Результаты титрования заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Объем раствора NH_4SCN , затраченный на титрование, см^3					Средний объем раствора NH_4SCN , см^3	Масса бромида калия в препарате, г
V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	$V_{\text{ср.}}$	

V. Расчеты по экспериментальным данным

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}{5},$$

где $V_{\text{ср.}}$ – средний объем раствора NH_4SCN , пошедшего на титрование, см^3 ;

$$m(\text{KBr}) = \frac{[c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V_{\text{ср.}}(\text{NH}_4\text{SCN})] \cdot M(\text{KBr}) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{н}} \cdot 1000};$$

где $m(\text{KBr})$ – масса бромида калия в препарате, г;

$c(\text{AgNO}_3)$ – молярная концентрация раствора AgNO_3 , моль/ дм^3 ;

$c(\text{NH}_4\text{SCN})$ – молярная концентрация раствора NH_4SCN , моль/дм³;
 $M(\text{KBr})$ – молярная масса бромида калия, г/моль;
 $V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, см³;
 $V_{\text{п}}$ – объем пипетки, см³.

VI. Статистическая обработка результатов анализа

Руководствуясь учебным материалом, изложенным на стр. 6-10 данных методических указаний, рассчитайте среднее значение \bar{m} , отклонения Δm_i и квадраты отклонений Δm_i^2 . Результаты занесите в таблицу отклонений.

Таблица отклонений

№	m_i	$\Delta m_i = m_i - \bar{m}$	Δm_i^2
1.			
2.			
3.			

Затем рассчитайте сумму квадратов отклонений $\sum \Delta m_i^2$, стандартное отклонение s , полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{m}$, доверительный интервал среднего $\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$ и относительную ошибку среднего результата $\bar{\varepsilon}$, %.

Полученные результаты представьте в виде итоговой таблицы.

Итоговая таблица

m_i	
n	
\bar{m}	
s	
$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	
$\bar{\varepsilon}$	

Контрольные вопросы

1. Как классифицируют методы осадительного титрования?
2. Какие требования предъявляются к реакциям в методе осадительного титрования?
3. Как готовят и стандартизируют титранты в методе аргентометрии?
4. В чем сущность метода Мора?

5. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе метода Фольгарда?
6. В чем сущность определения хлорида натрия методом Фаянса?
7. Охарактеризуйте индикаторы осадительного титрования (осадительные, металлохромные, адсорбционные).
8. Назовите титранты метода меркурометрии. Как его готовят?
9. Какие факторы влияют на величину скачка титрования в методах осадительного титрования?
10. Какие лекарственные вещества определяют методом осадительного титрования?

На следующем занятии проводится контрольная работа по теме: «Комплексиметрическое и осадительное титрование».

**Содержание контрольной работы по теме:
«Комплексиметрическое и осадительное титрование».**

1. Комплексиметрическое титрование

Сущность метода. Требования к реакциям в комплексиметрии. Комплексонометрическое титрование. Комплексоны. Равновесия в водных растворах ЭДТА. Комплексоны металлов. Состав и устойчивость комплексонов металлов.

Кривые комплексонометрического титрования, их расчет, построение, анализ. Влияние различных факторов на скачок на кривой титрования: устойчивость комплексонов, концентрация ионов металла, рН раствора.

Металлохромные индикаторы, механизм их действия. Требования к металлохромным индикаторам. Интервал изменения окраски индикаторов. Примеры металлохромных индикаторов: эриохром черный Т, мурексид, ксиленоловый оранжевый. Выбор металлохромных индикаторов. Титрант метода, его приготовление и стандартизация. Способы комплексонометрического титрования: прямое, обратное, заместительное. Применение комплексонометрии для определения солей кальция, магния, свинца.

Меркуриметрическое титрование. Титрант метода, его приготовление и стандартизация. Индикаторы метода. Применение меркуриметрического титрования для определения галогенидов.

2. Осадительное титрование

Сущность метода. Требования к реакциям, применяемым в осадительном титровании. Классификация методов осадительного титрования.

Кривые осадительного титрования, их расчет, построение, анализ. Влияние различных факторов на скачок титрования: концентрация растворов реагентов, растворимость осадка.

Индикаторы метода осадительного титрования: осадительные, металлохромные, адсорбционные. Механизм их действия и условия применения.

Аргентометрическое титрование. Титрант метода, его приготовление и стандартизация. Метод Мора. Индикатор. Определение хлоридов и бромидов.

Метод Фаянса. Индикаторы. Определение галогенид-ионов.

Метод Фольгарда. Титранты. Индикаторы. Примеры определений.

3. Типы расчетных задач

Расчеты точек кривых комплексонометрического и осадительного титрования.

Расчеты по приготовлению и стандартизации титрантов.

Расчеты по результатам титрования.

Приложение

Таблица 1. Значения коэффициентов Стьюдента для расчета доверительных границ

Число измерений, n	Степени свободы $K = n - 1$	Коэффициенты Стьюдента при значениях доверительная вероятность				
		80%	90%	95%	99%	99,9%
2	1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
3	2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
5	4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
6	5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
7	6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
8	7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
9	8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
10	9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
11	10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
12	11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
13	12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
14	13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
15	14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14
∞	∞	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

Таблица 2. Значения Q-теста в зависимости от общего числа выполненных определений (n) и от принятой доверительной вероятности (α)

	3	4	5	6	7	8	9	10
90%	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
95%	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
99%	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Таблица 3. Константы растворимости K_s^o малорастворимых сильных электролитов ($t^o = 25^\circ\text{C}$)

Формула вещества	K_s^o	Формула вещества	K_s^o
Ag ₃ AsO ₃	$1,0 \cdot 10^{-17}$	CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Ag ₃ AsO ₄	$1,0 \cdot 10^{-22}$	CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	$7,6 \cdot 10^{-29}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CoCO ₃	$1,05 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	$1,3 \cdot 10^{-16}$

Формула вещества	K_s^o	Формула вещества	K_s^o
Ag ₃ PO ₄	1,3·10 ⁻²⁰	MgNH ₄ PO ₄	2,5·10 ⁻¹³
Ag ₂ S	6,3·10 ⁻⁵⁰	Mg(OH) ₂	6,0·10 ⁻¹⁰
AuI ₃	1,0·10 ⁻⁴⁶	Ni(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁵
BaCO ₃	4,0·10 ⁻¹⁰	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,1·10 ⁻³⁶
Ba ₃ (IO ₃) ₂	1,5·10 ⁻⁹	PbCl ₂	1,6·10 ⁻⁵
Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0·10 ⁻³⁹	PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴
BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	PbI ₂	1,1·10 ⁻⁹
Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃	4,0·10 ⁻³⁶	Pb(IO ₃) ₂	2,6·10 ⁻¹³
BiI ₃	8,1·10 ⁻¹⁹	PbS	2,5·10 ⁻²⁷
Bi ₂ S ₃	1,0·10 ⁻⁹⁷	PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸
CaCO ₃	3,8·10 ⁻⁹	SrCrO ₄	3,6·10 ⁻⁵
CaC ₂ O ₄	2,3·10 ⁻⁹	SrSO ₃	4,0·10 ⁻⁸
CaCrO ₄	7,1·10 ⁻⁴	SrSO ₄	3,2·10 ⁻⁷
CaF ₂	4,0·10 ⁻¹¹	ZnCO ₃	1,45·10 ⁻¹¹
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0·10 ⁻²⁹	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1·10 ⁻³³
Cr(OH) ₃	6,3·10 ⁻³¹	Tl ₂ S	5,0·10 ⁻²¹
Cu(OH) ₂	5,0·10 ⁻²⁰	Tl ₂ SO ₃	6,3·10 ⁻⁴
CuS	6,3·10 ⁻³⁶	Tl ₂ SO ₄	4,0·10 ⁻³
Cu ₂ S	2,5·10 ⁻⁴⁸	Zn(OH) ₂	7,1·10 ⁻¹⁸
		ZnS	1,6·10 ⁻²⁴

Таблица 4. Термодинамические константы ионизации кислот и оснований ($t^o = 25^oC$)

Кислоты				
Название		Формула	K_a	pK_a
Азотистая		HNO ₂	6,2·10 ⁻⁴	3,16
Аминоуксусная		NH ₂ CH ₂ COOH	1,7·10 ⁻¹⁰	9,77
Бензойная		C ₆ H ₅ COOH	6,3·10 ⁻⁵	4,20
Борная (орто)	K_1	H ₃ BO ₃	7,1·10 ⁻¹⁰	9,15
	K_2		1,8·10 ⁻¹³	12,74
	K_3		1,6·10 ⁻¹⁴	13,80
Бромноватистая		HBrO	2,2·10 ⁻⁹	8,66
Иодноватистая		HIО	2,3·10 ⁻¹¹	10,64
Молочная		CH ₃ CH(OH)COOH	1,5·10 ⁻⁴	3,83
Муравьиная		HCOOH	1,8·10 ⁻⁴	3,75
Мышьяковая	K_1	H ₃ AsO ₄	5,6·10 ⁻³	2,25
	K_2		1,7·10 ⁻⁷	6,77
	K_3		2,95·10 ⁻¹²	11,70
Водород пероксид		H ₂ O ₂	2,0·10 ⁻¹²	11,53
Пропионовая		C ₂ H ₅ COOH	1,3·10 ⁻⁵	4,87

Кислоты				
Название		Формула	K_a	pK_a
Сернистая	K_1	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	K_1	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Синильная		HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Сурьмяная		$H[Sb(OH)_6]$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4
Угольная	K_1	$CO_2(aq) + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная		CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол		C_6H_5OH	$1,00 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфористая	K_1	H_3PO_3	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
	K_2		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная	K_1	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Фтороводородная		HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлорноватистая		$HClO$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлоруксусная		$ClCH_2COOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Щавелевая	K_1	$H_2C_2O_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	K_2		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Основания				
Название		Формула	K_b	pK_b
Аммиака раствор		$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Диметиламин		$(CH_3)_2NH + H_2O$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Диэтиламин		$(C_2H_5)_2NH + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Метиламин		$CH_3NH_2 + H_2O$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Пиридин		$C_5H_5N + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Триметиламин		$(CH_3)_3N + H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Уротропин		$(CH_2)_6N_4 + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87

Таблица 5. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых редокс-пар ($t^\circ = 25^\circ C$)

Элемент	Окисленная форма	$+ne$	Восстановленная форма	E°, B
As	$H_3AsO_4 + 2H^+$	$+2e$	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O$	$+2e$	$AsO_2^- + 4OH^-$	-0,71
Bi	$NaBiO_3 \downarrow + 4H^+$	$+2e$	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	+1,8

Элемент	Окисленная форма	+ne	Восстановленная форма	E°, В
Br	Br ₂	+2e	2Br ⁻	+1,087
	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e	2Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
	BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+6e	Br ⁻ + 6OH ⁻	+0,61
Ce	Ce ⁴⁺	+e	Ce ³⁺	+1,74
	[Ce(SO ₄) ₃] ²⁻	+e	Ce ³⁺ + 3SO ₄ ²⁻	+1,44
Cl	Cl ₂	+2e	2Cl ⁻	+1,359
	HClO + H ⁺	+2e	Cl ⁻ + H ₂ O	+1,50
	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e	Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
	ClO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+6e	Cl ⁻ + 6OH ⁻	+0,63
Cr	Cr ³⁺	+e	Cr ²⁺	-0,41
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	+6e	2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
Cu	Cu ²⁺ + I ⁻	+e	CuI↓	+0,86
Fe	Fe ³⁺	+e	Fe ²⁺	+0,771
	[Fe(CN) ₆] ³⁻	+e	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,36
H	2H ⁺	+2e	H ₂ ↑	0,0000
I	I ₂ ↓	+2e	2I ⁻	+0,54
	I ₃ ⁻	+2e	3I ⁻	+0,545
	2ICl	+2e	I ₂ ↓ + 2Cl ⁻	+1,19
	HIO + H ⁺	+2e	I ⁻ + H ₂ O	+0,99
	IO ⁻ + H ₂ O	+2e	I ⁻ + 2OH ⁻	+0,49
	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e	I ⁻ + 3H ₂ O	+1,08
	IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+6e	I ⁻ + 6OH ⁻	+0,26
Mn	MnO ₂ ↓ + 4H ⁺	+2e	Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,23
	MnO ₄ ⁻	+e	MnO ₄ ²⁻	+0,56
	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	+5e	Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	+3e	MnO ₂ ↓ + 4OH ⁻	+0,60
N	HNO ₂ + H ⁺	+e	NO + H ₂ O	+0,98
	NO ₃ ⁻ + 3H ⁺	+2e	HNO ₂ + H ₂ O	+0,94
	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺	+3e	NO↑ + 2H ₂ O	+0,96
	NO ₃ ⁻ + 6H ₂ O	+8e	NH ₃ ↑ + 9OH ⁻	-0,12
O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺	+2e	2H ₂ O	+1,77
	O ₂ ↑ + 2H ⁺	+2e	H ₂ O ₂	+0,68
Pb	PbO ₂ ↓ + 4H ⁺	+2e	Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,455
S	S ₄ O ₆ ²⁻	+2e	2S ₂ O ₃ ²⁻	+0,09
	SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺	+2e	H ₂ SO ₃ + 2H ₂ O	+0,17
	SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺	+8e	H ₂ S + 4H ₂ O	+0,31

Элемент	Окисленная форма	+ne	Восстановленная форма	E°, В
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow + 6\text{H}^+$	+4e	$2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,58
	$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+2e	$\text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,43
Sn	Sn^{4+}	+2e	Sn^{2+}	+0,15
	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	+2e	$\text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,93
Ti	Ti^{4+}	+e	Ti^{3+}	+0,092
	Ti^{3+}	+e	Ti^{2+}	-0,37
V	V^{3+}	+e	V^{2+}	-0,255
	VO_2^+	+2e	$\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,9996

Условные обозначения: \downarrow – насыщенный раствор в присутствии твердого или жидкого вещества; \uparrow – раствор, насыщенный газом при 101,3 кПа

Таблица 6. Константы устойчивости (β) комплексных ионов ($t^\circ = 25^\circ\text{C}$)

Комплексный ион	$\lg\beta$	Ионная сила	Этилендиаминтетраацетатные комплексы		
			Центральный ион	$\lg\beta$	Ионная сила
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	19,85	0	Al^{3+}	16,5	0,1
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7,23	0	Ca^{2+}	10,59	0,1
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$	8,82	0	Cu^{2+}	18,8	0,1
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$	14,15	0	Fe^{2+}	14,2	0,1
$[\text{AgCl}_2]^-$	5,63	0	Fe^{3+}	24,23	0
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	33	0	Mg^{2+}	9,12	0
$[\text{AlF}_6]^-$	20,67	0	Pb^{2+}	18,04	0,1
$[\text{BiI}_6]^{3-}$	19,1	0	Sn^{2+}	18,3	1
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	17,11	0	Zn^{2+}	16,26	0,1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35,21	2			
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	28,6	0			
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	16,1	0			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	43,9	0			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	36,9	0			
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	21,0	0,5			
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	30,3	0			
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8,01	0			
$[\text{PbI}_4]^{2-}$	3,92	1			
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	8,7	0			
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	14,8	0			
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	19,0	0			
$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	19,02	0			
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4,56	0			

**Таблица 7. Характерные свойства некоторых
кисотно-основных индикаторов**

Индикатор	pK	Интервал перехода окраски	pT	Цвет	
				кислотная форма	основная форма
Тимоловый синий	1,6	1,2–2,8	2,0	красный	желтый
Метиловый желтый	3,1	2,9–4,0	3,0	красный	желтый
Метиловый оранжевый	3,5	3,2–4,4	4,0	красный	желтый
Бромкрезоловый зеленый	4,9	3,8–5,4	4,5	желтый	синий
Метиловый красный	5,0	4,2–6,2	5,5	красный	желтый
Бромкрезоловый пурпурный	6,4	5,2–6,8	6,0	желтый	фиолетовый
Бромтимоловый синий	7,1	6,0–7,6	7,0	желтый	синий
Феноловый красный	8,0	6,8–8,2	7,5	желтый	красный
Тимоловый синий	9,0	8,0–9,2	8,5	желтый	синий
Фенолфталеин	8,7	8,2–10,0	9,0	бесцветный	розовый
Тимолфталеин	9,2	9,8–10,5	10,0	бесцветный	синий
Ализориновый желтый	10,07	10,1–12,0	11,0	желтый	фиолетовый

**Таблица 8. Характерные свойства некоторых
окислительно-восстановительных индикаторов**

Индикатор	Цвет формы		E°, В при pH = 1
	восстановленной	окисленной	
Индиго-5- ионосulfоkислота	бесцветный	синий	0,262
Метиленовая синяя	бесцветный	синий	0,532
Толуиленовый синий	бесцветный	синий	0,601
Дифениламин	бесцветный	фиолетовый	0,76
Дифениламинсульфонат натрия	бесцветный	синий	0,78
N-фенил-антралиловая кислота	бесцветный	фиолетово- красный	1,00
Ферроин	красный	голубой	1,06
Нитроферроин	красный	голубой	1,25

Таблица 9. Значения рМ в точке перехода окраски некоторых индикаторов

Хромовый синий Т			Эриохром черный Т			Ксиленовый оранжевый			Мурексид		
<i>M</i>	<i>pH</i>	<i>pM</i>	<i>M</i>	<i>pH</i>	<i>pM</i>	<i>M</i>	<i>pH</i>	<i>pM</i>	<i>M</i>	<i>pH</i>	<i>pM</i>
Ca ²⁺	12	3,1	Ca ²⁺	10	3,8	Ca ²⁺	7	6,8	Ca ²⁺	12	4,0
Mg ²⁺	11	0,7	Mg ²⁺	10	5,4	Pb ²⁺	6	8,2	Cu ²⁺	8	10,2
Zn ²⁺	10	0,7	Zn ²⁺	10	11,9	Zn ²⁺	6	6,5	Ni ²⁺	9	7,2
			Ba ²⁺	10	2,9						

Расчетные формулы

Способы выражения концентрации растворов в аналитической химии

$$M(1/zX) = \frac{1}{z} M(X), \text{ г/моль}$$

$$c_{X} \text{ (моль/дм}^3) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

$$c_{1/z X} \text{ (моль/дм}^3) = \frac{m(X)}{M(1/zX) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

$$\omega \% = \frac{m(X) \cdot 100\%}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X) \cdot 100\%}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}$$

$$T_{X} \text{ (г/см}^3) = \frac{m(X)}{V(X)}$$

$$t_{X/X} = \frac{m_{X}}{V_{X}}$$

$$F = \frac{c_{1/zT} \text{ (нр.)}}{c_{1/zT} \text{ (теор.)}} = \frac{T_{X} \text{ (нр.)}}{T_{X} \text{ (теор.)}} = \frac{t_{X/X} \text{ (нр.)}}{t_{X/X} \text{ (теор.)}}$$

$$c_{X} = \frac{\omega(X) \cdot \rho \cdot 10}{M(X)} = c_{1/z X} \cdot \frac{1}{z} = \frac{T(X) \cdot 1000}{M(X)}$$

$$c_{1/z X} = \frac{\omega(X) \cdot \rho \cdot 10}{M(1/zX)} = \frac{c_{X}}{1/z} = \frac{T(X) \cdot 1000}{M(1/zX)}$$

$$T_{X} = \frac{c_{X} \cdot M(X)}{1000} = \frac{c_{1/z X} \cdot M(1/z X)}{1000}$$

$$t_{X/X} = \frac{T_{X} \cdot M(1/z X)}{M(1/zT)} = \frac{c_{1/z X} \cdot M(1/z X)}{1000}$$

Гравиметрический анализ

$$F = \frac{a}{v} \cdot \frac{M}{M'} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{определяемый компонент} \\ \text{гравиметрическая форма} \end{array} \right.$$

Расчет навески анализируемого вещества

$$q = \frac{a}{v} \cdot 0,5 \cdot \frac{M}{M'} \quad \text{— кристаллический осадок}$$

$$q = \frac{a}{v} \cdot 0,1 \cdot \frac{M}{M'} \quad \text{— аморфный осадок}$$

Расчет объема раствора осадителя

$$V(B) = 1,5 \cdot \frac{a}{v} \cdot \frac{M}{M'} \cdot \frac{q \cdot 100 \%}{\omega \cdot \rho}$$

Расчет массы определяемого вещества

$$m(A) = m(A') \cdot F$$

Расчет массовой доли определяемого вещества:

$$\omega \% = \frac{m(A') \cdot F}{q} \cdot 100 \%$$

Титриметрический анализ

Прямое и заместительное титрование

$$c_{1/z X} = \frac{c(1/z T) \cdot V(T)}{V(X)}$$

$$m(X) = c(1/z T) \cdot V(T) \cdot M(1/z X) = \frac{c(1/z T) \cdot V(T)}{V_{\text{пробы}}(X)} \cdot M(1/z X) \cdot V_{\text{колбы}}(X)$$

$$\omega \% = \frac{c_{1/z X} \cdot V \cdot M(1/z X)}{m'} \cdot 100 \%$$

Обратное титрование

$$c_{1/z X} = \frac{c(1/z T_1) \cdot V(T_1) - c(1/z T_2) \cdot V(T_2)}{V(X)}$$

Кривые кислотно-основного титрования

I Титрование сильной кислоты сильным основанием

$$1. \text{pH} = -\lg c(\text{X}) = -\lg \frac{c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c^\circ(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}$$

$$2. \text{pH} = 7$$

$$3. \text{pH} = 14 + \lg \frac{c^\circ(\text{T}) \cdot V(\text{T}) - c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}$$

II Титрование сильного основания сильной кислотой

$$1. \text{pH} = 14 + \lg \frac{c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c^\circ(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}$$

$$2. \text{pH} = 7$$

$$3. \text{pH} = -\lg \frac{c^\circ(\text{T}) \cdot V(\text{T}) - c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}$$

III Титрование слабой кислоты сильным основанием

$$1. \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c^\circ(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{c(\text{X}) \cdot V(\text{T})}$$

$$2. \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a + \lg \frac{c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X})}{V(\text{X}) + V(\text{T})} \right)$$

$$3. \text{pH} = 14 + \lg \frac{c^\circ(\text{T}) \cdot V(\text{T}) - c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}$$

IV Титрование слабого основания сильной кислотой

$$1. \text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c^\circ(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{c^\circ(\text{T}) \cdot V(\text{T})}$$

$$2. \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \left(\text{p}K_b + \lg \frac{c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X})}{V(\text{X}) + V(\text{T})} \right)$$

$$3. \text{pH} = -\lg c(\text{X}) = -\lg \frac{c^\circ(\text{X}) \cdot V(\text{X}) - c^\circ(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{X}) + V(\text{T})}$$

Кривые комплексометрического титрования

1. $pM = -\lg c(X) = -\lg \frac{c^{\circ} \left(\frac{V}{V(X) + V(T)} \right)}{V(X) + V(T)}$
2. $pM = -\lg M = \frac{1}{2} \left[c^{\circ} + \lg \beta \right]$
3. $pM = pc^{\circ}(X) + \lg \beta + \lg \frac{c^{\circ} \left(\frac{V}{V(X) + V(T)} \right)}{V(X) + V(T)}$

Кривые окислительно-восстановительного титрования

Титрант – окислитель

1. $E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c \left(\frac{V}{V} \right)^{\frac{n}{n}}}{c \left(\frac{V}{V} \right)^{\frac{n}{n}}}$
2. $E_{т.э.} = \frac{n E^{\circ} + n E^{\circ}}{n + n} + \frac{0,059}{n + n} \lg \frac{I^{+q}}{I^{-q}}$
3. $E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{c \left(\frac{V}{V} \right)^{\frac{n}{n}}}{c \left(\frac{V}{V} \right)^{\frac{n}{n}}} \right) \frac{I^{+q}}{I^{-q}}$

Кривые осадительного титрования

1. $pAn = -\lg c(X) = -\lg \frac{c^{\circ} \left(\frac{V}{V(X) + V(T)} \right)}{V(X) + V(T)}$
2. $pKt = pAn = -\lg \sqrt{K_s(KtAn)} = \frac{1}{2} pK_s(KtAn)$
3. $pAn = pK_s(KtAn) + \lg \frac{c^{\circ} \left(\frac{V}{V(X) + V(T)} \right)}{V(X) + V(T)}$

Расчет индикаторных ошибок кисотно-основного титрования

$$\text{Водородная ошибка } X(\text{H}^+): X_{\text{H}^+} = \pm \frac{10^{-pT} [V(a) + V(\epsilon)]}{c(1/z_a) \cdot V(a)} \cdot 100 \%$$

$$\text{Гидроксидная ошибка } X(\text{OH}^-): X_{\text{OH}^-} = \pm \frac{10^{-(14-pT)} [V(a) + V(\epsilon)]}{c(1/z_\epsilon) \cdot V(\epsilon)} \cdot 100 \%$$

$$\text{Кислотная ошибка } X_a: X_a = \frac{10^{pK_a - pT}}{10^{pK_a - pT} + 1} \cdot 100 \%$$

$$\text{Основная ошибка } X_\epsilon: X_\epsilon = \frac{10^{pK_\epsilon + pT - 14}}{10^{pK_\epsilon + pT - 14} + 1} \cdot 100 \%$$

Расчет индикаторных ошибок окислительно- восстановительного титрования

$$X_{(\text{O-R})} = \frac{n(x)}{n'(x)} \cdot 100 \%$$

Расчет индикаторных ошибок осадительного титрования

$$X_s = + \frac{n(T) \cdot 100 \%}{n'(T)} = + \frac{c(T) \cdot [V(T) + V(X)] \cdot 100 \%}{c'(T) \cdot V(T)}$$

Расчет индикаторных ошибок комплексонометрического титрования

$$X_\beta = \frac{n(M) \cdot 100 \%}{n'(M)} = \frac{10^{-pM} \cdot [V(M) + V(T)] \cdot 100 \%}{c(M) \cdot V(M)}$$

Литература

Основная:

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. –М.: Высш. шк., 2001. – 559 с.
2. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеев В.И. и др. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Под ред. Ю.А. Золотова. –М.: Высш шк., 2000. – 887 с.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учебн. пособие для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. –М.: Высш. шк., 1982. – 228 с.
4. Понамарев В.Д. Аналитическая химия. Ч. 2. –М.: Высш. шк., 1982. – 288 с.
5. Практикум по аналитической химии. Под ред. В.Д. Понамарева, М.И. Ивановой. –М.: Высш. шк., 1983. – 271 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. –М.: Химия, 1989. – 448 с.

Дополнительная:

7. Алексеев В.Н. Количественный анализ. –М.: Химия, 1972. – 504 с.
8. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2. –М.: Химия, 1976. – с.
9. Шемякин Ф.М., Карпов А.Н., Бруснецов А.Н. Аналитическая химия. – М.: Высш. шк., 1973. –559 с.
10. Джабаров Д.Н. Сборник упражнений и задач по аналитической химии. –М.: Изд-во Русский врач, 1977. – 219 с.
11. Лекции.

Содержание

Предисловие.....	4
Тема 1. Гравиметрические методы анализа.....	14
Занятия № 1-2. Тема: Основы гравиметрического анализа. Определение сульфат-ионов в лекарственном веществе «Natrii Sulfas» методом гравиметрического анализа.....	19
УИЛР № 1. Тема: Определение сульфат-ионов в лекарственном веществе «Natrii Sulfas».....	23
Содержание контрольной работы по теме: «Гравиметрический анализ».....	29
Тема 2. Титриметрические методы анализа.....	30
2.1 Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).....	37
Занятие № 3. Тема: Химические титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование. Приготовление и стандартизация хлороводородной кислоты.....	49
УИЛР № 2. Приготовление и стандартизация рабочего раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия.....	51
УИЛР № 3. Приготовление и стандартизация рабочего раствора NaOH.....	55
Занятие № 4. Тема: Кислотно-основное титрование. Определение массы щелочи и карбоната при их совместном присутствии.....	57
УИЛР № 4. Тема: Определение массы щелочи и карбоната в растворе при совместном присутствии.....	58
Занятие № 5. Тема: Кислотно-основное титрование. Кривые кислотно-основного титрования: расчет, построение, анализ. Определение содержания аммиака в солях аммония.....	62
УИЛР № 5. Тема: Определение содержания аммиака в солях аммония обратным титрованием.....	64
Содержание контрольной работы по теме: «Титриметрические методы анализа. Кислотно-основной титриметрический анализ».....	68
2.2. Окислительно-восстановительное титрование.....	69
Занятие № 6. Тема: Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия.....	75
УИЛР № 6. Тема: Перманганатометрическое титрование. Определение массовой доли железа(II) в сухом образце.....	76
Занятие № 7. Тема: Окислительно-восстановительное титрование. Нитритометрия.....	83
УИЛР № 7. Тема: Нитритометрическое титрование. Определение содержания белого стрептоцида в аптечном препарате.....	84
Занятие № 8. Тема: Окислительно-восстановительное титрование. Иодиметрия. Иодометрия. Иодатометрия.....	90
УИЛР № 8. Тема: Иодометрическое титрование. Определение содержания меди(II) в растворе.....	91
Занятие № 9. Тема: Окислительно-восстановительное титрование. Броматометрия. Бромометрия.....	98
УИЛР № 9. Тема: Броматометрическое титрование. Определение массовой доли салицилата натрия в аптечном препарате.....	100

Содержание контрольной работы по теме: «Окислительное-восстановительное титрование».....	104
2.3. Комплексиметрическое титрование.....	106
Занятие № 10. Тема: Комплексиметрическое титрование.....	110
УИЛР № 10. Тема: Комплексонометрическое титрование. Определение количества кальция и магния в препарате «Глюконат кальция».....	112
УИЛР № 11. Тема: Определение содержания свинца в препарате методом обратного комплексонометрического титрования.....	118
2. 4. Осадительное титрование.....	122
Занятие № 11. Тема: Осадительное титрование. Аргентометрия.....	125
УИЛР № 12. Тема: Аргентометрическое титрование. Определение массы бромида калия в растворе методом Мора.....	126
УИЛР № 13. Тема: Аргентометрическое титрование. Определение массы бромида калия в растворе методом Фаянса.....	131
Занятие № 12. Тема: Осадительное титрование. Тиоцианатометрическое титрование.....	133
УИЛР № 14. Тема: Тиоцианатометрическое титрование. Определение массы бромида калия в растворе методом Фольгарда.....	135
Содержание контрольной работы по теме: «Комплексиметрическое и осадительное титрование».....	140
Приложение.....	142

