

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ -  
МСХА имени К.А. ТИМИРЯЗЕВА

Елисева О.В., Жарких О.А., Дмитревская И.И.

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ  
ТИТРИМЕТРИЯ**

Учебное пособие

Москва 2024

УДК 543(075)  
ББК 24.434.2  
С50

**Рецензенты:**

доктор химических наук, профессор кафедры химии ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина» **М.С. Царькова**

кандидат химических наук, доктор сельскохозяйственных наук, профессор кафедры химии ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет–МСХА имени К.А. Тимирязева» **С.Л. Белопухов**

**О.В. Елисеева, О.А. Жарких, И.И. Дмитревская**

**С Аналитическая химия. Количественный анализ. Титриметрия:** учеб. пособие для студентов очной, очно-заочной и заочной форм обучения. М, 2024. — 70 с.

Учебное пособие предназначено для подготовки студентов к лабораторно-практическим занятиям по аналитической химии, обучающихся по направлениям подготовки 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение», 35.03.04 «Агрономия», 05.03.04 «Гидрометеорология», 19.03.01 «Биотехнология» очной, очно-заочной и заочной форм обучения. Пособие посвящено титриметрическим методам анализа, состоит из 5 разделов, включающих краткие теоретические основы, описание лабораторных работ, перечень вопросов для обсуждения по каждой теме. Завершается учебное пособие приложениями с необходимыми для подготовки к практикуму справочными данными и глоссарием, в котором приведены термины и понятия необходимые для понимания и усвоения изучаемого материала.

© О.В. Елисеева, О.А. Жарких, И.И. Дмитревская 2024

## Содержание

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	5
Правила техники безопасности в химической лаборатории	6
<b>1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ</b>	8
<b>2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ</b>	9
<b>3. КИСЛОТНО–ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ</b>	16
Лабораторная работа №1	17
Приготовление рабочего раствора хлороводородной кислоты	
Лабораторная работа №2	18
Приготовление рабочего раствора гидроксида натрия	
Лабораторная работа №3	19
Приготовление стандартного раствора карбоната натрия	
Лабораторная работа №4	20
Стандартизация рабочего раствора хлороводородной кислоты	
Лабораторная работа №5	21
Определение карбонатной жесткости воды	
Лабораторная работа №6	22
Стандартизация рабочего раствора гидроксида натрия	
Лабораторная работа №7	24
Определение хлороводородной кислоты	
Лабораторная работа №8	25
Определение фосфорной кислоты	
Контрольные вопросы для обсуждения по темам «Количественный анализ», «Титриметрический анализ», «Кислотно-основное титрование»	27
<b>4. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ</b>	28
Лабораторная работа №9	30
Приготовление стандартного раствора ЭДТА	
Лабораторная работа №10	30
Определение общей жесткости воды	
Лабораторная работа №11	31
Определение магния	
Лабораторная работа №12	34
Определение магния и кальция при совместном присутствии	
Контрольные вопросы для обсуждения по теме «Комплексометрическое титрование»	37
<b>5. ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ, ОКСИДИМЕТРИЯ)</b>	38
Лабораторная работа №13	40
Приготовление рабочего раствора перманганата калия	
Лабораторная работа №14	41
Приготовление стандартного раствора оксалата натрия (оксалата аммония или щавелевой кислоты)	
Лабораторная работа №15	42

Стандартизация рабочего раствора перманганата калия Лабораторная работа №16	44
Перманганатометрическое определение железа Лабораторная работа №17	46
Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия Лабораторная работа №18	48
Приготовление стандартного раствора дихромата калия Лабораторная работа №19	49
Стандартизация раствора тиосульфата натрия Лабораторная работа №20	50
Иодометрическое определение меди Лабораторная работа №21	53
Приготовление стандартного раствора дихромата калия Лабораторная работа №22	53
Дихроматометрическое определение железа	
Контрольные вопросы для обсуждения по теме «Окислительно- восстановительное титрование»	56
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	<b>57</b>
<b>СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ</b>	<b>69</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В аграрном вузе аналитическая химия является одной из основополагающих дисциплин в процессе подготовки высококвалифицированных кадров. Содержание курса при изучении аналитической химии определяется рабочей программой конкретного направления подготовки или специальности. Основными формами обучения являются лекции, практические, лабораторные занятия и самостоятельная работа студента. Помимо различных задач и функций, каждая из этих форм отличается уровнем усвоения изучаемого материала.

Аналитическая химия – раздел химической науки о методах определения состава вещества. Предметом аналитической химии как науки является теория и практика химического анализа. Химический анализ обеспечивает контроль технологических процессов и качества продукции во многих отраслях промышленности: металлургии, нефтепереработке, химической, пищевой, фармацевтической промышленности. Химический анализ необходим в клинической диагностике, при разведке полезных ископаемых, в мониторинге окружающей среды. Достижения аналитической химии используются в криминалистике, археологии, космических исследованиях.

Знание теоретических основ аналитической химии и владение химическими методами анализа необходимо и специалистам сельского хозяйства для проведения агрохимических исследований. В агрохимической практике объектами исследований являются почвы, растения, удобрения, средства защиты растений. Определение кислотности почвы и содержания в ней питательных веществ позволяет применять различные агротехнические приемы с целью повышения ее плодородия, создания оптимальных условий выращивания сельскохозяйственных культур и повышения урожая. Определение содержания питательных веществ в удобрениях необходимо для расчета их оптимальных доз. Контроль содержания пестицидов и других токсикантов в почве, водах и сельскохозяйственной продукции позволяет

решать вопросы экологического состояния окружающей среды и здоровья потребителя.

### **Правила техники безопасности в химической лаборатории**

Правила техники безопасности при проведении лабораторных работ по курсу «Аналитическая химия» в целом аналогичны правилам при проведении других работ в лаборатории. Однако в виду специфичности некоторых приборов и оборудования существуют и особые меры предосторожности в зависимости от используемого оборудования. Некоторые типы приборов работают при высоком напряжении, потребляют горючие газы или газы под высоким давлением.

1. На первом занятии до начала выполнения лабораторных работ студенты должны пройти инструктаж по технике безопасности.

2. Студенты должны заходить в лабораторный зал, предварительно сняв верхнюю одежду и надев лабораторный халат. На стол допускается класть лабораторный журнал и необходимые для работы принадлежности. Не допускается класть на столы сумки или одежду!

3. Длинные волосы должны быть убраны.

4. Запрещается без разрешения преподавателя или персонала включать или выключать приборы и оборудование - некоторые приборы надлежит выключать, соблюдая определенную последовательность операций.

5. Работать в лаборатории разрешается только в присутствии преподавателя или персонала.

6. В лаборатории запрещается употреблять пищу и напитки.

7. Если в ходе работы требуется использовать концентрированные кислоты или щелочи, то их необходимо использовать только в специально отведенных для этого вытяжных шкафах. При работе с такими веществами необходимо надевать защитные перчатки и очки. Запрещается перемещать концентрированные кислоты или щелочи по лаборатории.

8. Запрещается проводить эксперименты, не описанные в практикуме.

9. При попадании на кожу или в глаза кислот или щелочей следует немедленно промыть место попадания водой и сразу же обратиться за помощью к врачу.

10. Приборы с атомизацией в пламени имеют в верхней части отверстие для выхода отработанных газов. Нельзя наклоняться над ними или дотрагиваться — это может быть причиной ожогов!

11. Легковоспламеняющиеся и другие огнеопасные вещества использовать вдали от нагревательных приборов и под присмотром преподавателя или персонала.

12. Некоторые приборы оснащены газовыми баллонами под высоким давлением. Категорически запрещается самостоятельно открывать или закрывать редукторы на баллонах — это может быть причиной тяжелых ранений!

13. Следует приготавливать (разбавлять) растворы на специально отведенных для этого столах. При разбавлении рядом с прибором вода может попасть под прибор, что может явиться причиной удара электрическим током. Если студент пролил раствор на прибор, следует немедленно сообщить об этом преподавателю или персоналу. Нельзя включать автоматически отключившиеся выключатели (автоматы). Возможно, их срабатывание - следствие неисправности прибора.

14. Разбившуюся посуду следует аккуратно убрать при помощи веника и совка.

15. После окончания работы необходимо убрать свое рабочее место и сдать его преподавателю или персоналу. После этого можно покинуть лабораторию.

## 1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методы аналитической химии позволяют ответить на два вопроса. Что за вещество перед нами? На этот вопрос дает ответ качественный анализ. И сколько вещества в образце? На этот вопрос дает ответ количественный анализ, который позволяет установить количественные соотношения составных частей данного вещества или смеси веществ.

**Количественный анализ** – это совокупность химических, физико–химических и физических методов, направленных на экспериментальное измерение концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, входящих в состав исследуемого вещества.

В химических методах количественного анализа, которые часто называют классическими, выделяют гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный) анализы.

**Гравиметрический (весовой) анализ (гравиметрия)** — это метод количественного анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений точно известного постоянного состава.

В гравиметрическом анализе различают: метод осаждения, метод выделения и метод отгонки.

*Метод осаждения* основан на выделении определяемого компонента в виде малорастворимого соединения строго определенного состава.

*Метод выделения* основан на выделении определяемого компонента в свободном состоянии из анализируемого вещества с последующим точным определением его массы.

*Метод отгонки* основан на количественной отгонке определяемого компонента в виде летучего соединения при действии кислот, оснований или высокой температуры и т.п. Методы отгонки бывают прямые и косвенные.



## 2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

*Титриметрический (объемный) анализ (титриметрия)* — это метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора с точно известной концентрацией, который израсходован на реакцию с данным количеством определяемого вещества.

Основоположником объемного анализа является французский ученый Ж.Л. Гей-Люссак (1778-1850). Количественные определения с помощью данного анализа выполняются очень быстро, а время, необходимое для завершения определения, измеряется минутами, что является важным преимуществом титриметрии.

В основе титриметрического анализа лежит **закон эквивалентов**: вещества реагируют между собой в количествах, пропорциональных молярным массам их эквивалентов.

Применительно к титриметрическому анализу закон эквивалентов можно изложить в следующей редакции: объемы растворов двух полностью реагирующих между собой веществ обратно пропорциональны молярным концентрациям их эквивалентов:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1},$$

где  $V_1$  — объем раствора первого реагента;  $C_1$  — молярная концентрация эквивалента первого реагента;  $V_2$  — объем раствора второго реагента;  $C_2$  — молярная концентрация эквивалента второго реагента.

Из уравнения 1 получаем:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2.$$

В титриметрическом анализе применяют разные типы реакций, в том числе реакции нейтрализации, комплексообразования, окислительно-восстановительные реакции, реакции осаждения и др.

В зависимости от типа применяемой реакции выделяют методы титриметрического анализа: кислотно-основное титрование,

комплексонометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование, осадительное титрование.

Во всех методах титриметрического анализа используют следующие типы растворов:

- *стандартные растворы* – это растворы с точно известной концентрацией, приготовленные из стандартных веществ или фиксаналов;
- *фиксаналы (стандарт-титры)* — это точные навески химических веществ в сухом виде или в виде водных растворов, расфасованных в герметически закрываемые флаконы или запаянные в ампулы;
- *рабочие растворы* – это растворы с примерно нужной концентрацией, приготовленные из веществ, не отвечающих требованиям, предъявляемым к стандартным веществам;
- *анализируемый раствор* – это раствор, в котором проводят определение содержания заданного компонента. Анализируемый раствор часто называют *титруемый раствор* или *аналит*.

В аналитической химии используют такое понятие как аналитический сигнал. *Аналитический сигнал* – это визуально наблюдаемое или инструментально фиксируемое изменение свойств веществ, вступающих в реакцию. В титриметрическом анализе аналитическим сигналом является точно измеренный объем раствора титранта, требующегося для полного завершения реакции с определяемым веществом.

*Титрант (стандартный или титрованный раствор)* — это раствор с точно известной концентрацией, применяемый для титрования.

*Титрование* — это операция, в ходе которой к аналиту, объем которого точно отмерен с помощью мерной пипетки, постепенно прибавляют титрант до тех пор, пока не будет достигнута *точка эквивалентности*, то есть эквивалентное отношение реагирующих веществ.

Когда химическая реакция между титрантом и определяемым веществом не сопровождается никакими видимыми изменениями, возникают трудности

в фиксировании точки эквивалентности. В этом случае применяют специальные вещества, называемые индикаторами.

**Индикатор** — это вещество, способное изменять свою окраску вблизи точки эквивалентности в результате изменений, происходящих в ходе химической реакции между титрантом и определяемым веществом.

Индикатор изменяет окраску не строго в точке эквивалентности, а с некоторым отклонением от нее. Момент, когда индикатор изменяет свой цвет, называется **конечной точкой титрования (к.т.т.)**.

При проведении титриметрического анализа пользуются специальной химической посудой: мерными пипетками (рис. 2.1), бюретками (рис. 2.2), мерными цилиндрами (рис. 2.3) и мерными колбами (рис. 2.4).



Рис. 2.1. Мерная пипетка Мора

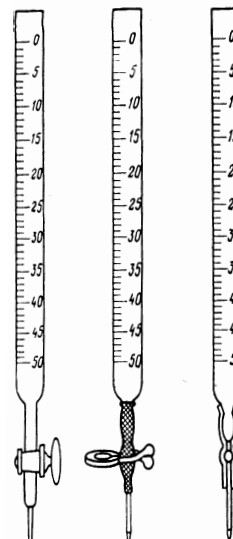


Рис. 2.2. Бюретка

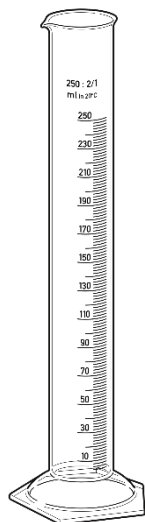


Рис. 2.3. Мерный цилиндр



Рис. 2.4. Мерная колба

Благодаря такому свойству как поверхностное натяжение вода и водные растворы в узких сосудах смачивают стенки стеклянной посуды, что обуславливает появление верхнего и нижнего края мениска жидкости. Уровень прозрачных жидкостей измеряют по нижнему краю мениска, при этом во время измерения уровень жидкости должен быть на уровне глаз аналитика (рис. 2.5).

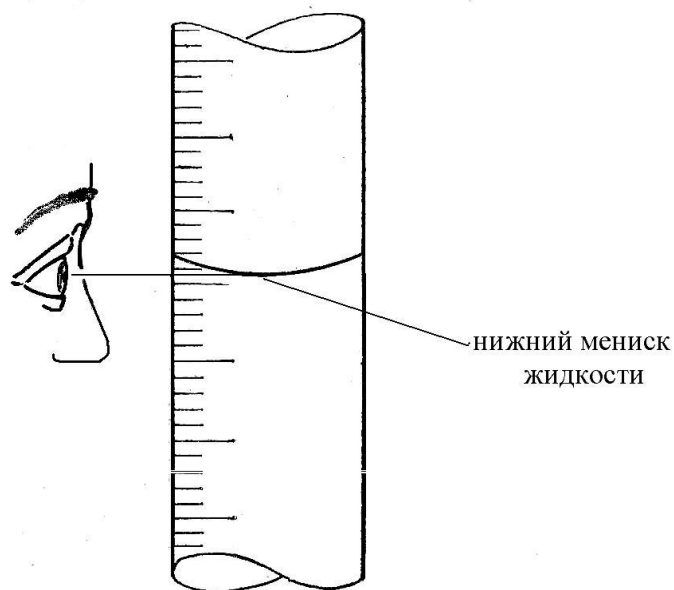


Рис. 2.5. Измерение уровня прозрачной жидкости

Мерными цилиндрами (рис. 2.3) отмеривают объемы вспомогательных растворов с погрешностью 1-2 мл в зависимости от цены деления. Отсчет проводят по нижнему краю мениска для бесцветных растворов и по верхнему краю для окрашенных растворов, при этом глаза наблюдателя должны находиться на уровне мениска.

**Мерные колбы** (рис. 2.4) предназначены для приготовления точно заданного объема раствора. На горле мерной колбы имеется кольцевая метка. Если в мерной колбе находится столько раствора, что нижний край мениска, который образует его поверхность, касается кольцевой метки, то объем раствора равен вместимости мерной колбы. Вместимость мерной колбы указана на ее горле.

Перед проведением анализа необходимо определить цену деления бюретки и мерного цилиндра. Если число маленьких делений между

пронумерованными делениями, например, 1 и 2 мл заключено 10 маленьких делений, то цена одного маленького деления равна 0,1 мл. В этом случае можно определить объем прилитого раствора с точностью до 0,01 мл.

*Порядок действий при проведении титриметрических определений:*

1. Бюретку (рис. 2.2) надежно закрепляют на штативе в строго вертикальном положении и промывают водопроводной водой, после чего ополаскивают дистиллированной водой, а затем небольшим количеством титранта.

2. Используя воронку, раствор титранта наливают в бюретку выше нулевого деления.

3. Аккуратно выпускают воздух из кончика бюретки и заполняют его раствором титранта. Для того, чтобы удалить воздушный пузырек из кончика бюретки, резиновую трубку, соединяющую стеклянный носик с бюреткой, следует поднять вверх под углом  $45^\circ$ , подставить под носик бюретки стакан для слива и, открыв зажим, медленно выпустить раствор титранта из бюретки. Под действием давления, оказываемого столбом жидкости в бюретке, воздушный пузырек будет удален, а резиновая трубка и носик бюретки заполнятся раствором титранта. После удаления воздушного пузыря из носика, следует установить уровень раствора на нулевом делении. После установления уровня жидкости на нулевом делении бюретка готова к работе.

4. Совмещают нижний край мениска раствора титранта с нулевым делением бюретки, медленно сливая раствор в стакан для слива. Важно перед каждым титрованием заполнять бюретку до нулевого деления.

5. Перед отбором аликвоты для титрования мерную пипетку промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой, а затем небольшим количеством титруемого раствора.

6. Готовой к работе мерной пипеткой (рис. 2.1) отбирают точно измеренный объем титруемого раствора, называемый *аликвота* или *аликвотная часть*, и переносят его в коническую колбу для титрования. При отборе аликвоты носик пипетки должен быть все время погружен в

раствор. С помощью резиновой груши отбирают раствор выше метки, после этого верхнее отверстие пипетки быстро закрывают указательным пальцем. Держа пипетку вертикально, так, чтобы метка находилась на уровне глаз, слегка приподнимают указательный палец, которым закрыто отверстие пипетки, и дают жидкости вытекать по каплям в сосуд, из которого ее отобрали, до тех пор, пока нижний край мениска не совпадет с меткой на пипетке. После этого зажимают отверстие пипетки пальцем и переносят пипетку с отобранной аликвотой раствора в колбу для титрования. Опускают нижний конец пипетки в колбу, прислоняют его к нижней части стенки колбы, убирают палец с отверстия пипетки и дают раствору медленно вытечь. Важно, чтобы выливающийся из пипетки раствор попадал на дно, а не разбрызгивался по стенкам колбы. Когда весь раствор вытечет, нужно наклонить колбу под углом  $45^\circ$ , коснуться ее дна кончиком пипетки и медленно сосчитать до десяти. После этого пипетку можно вынуть из колбы. При таком способе переноса аликвотной части достигается ее постоянный объем. ***Ни в коем случае нельзя выдувать или встряхивать оставшиеся капли раствора из пипетки!***

7. В колбу для титрования к аликвоте титруемого раствора добавляют необходимые для проведения анализа реагенты в том порядке, как указано в методике.

8. Приступают к ориентировочному титрованию, во время которого из бюретки к анализируемому раствору приливают титрант по 1 мл, перемешивают содержимое колбы и фиксируют в лабораторном журнале изменения, происходящие в колбе для титрования до тех пор, пока не будет достигнута конечная точка титрования и примерно определено, сколько миллилитров титранта требуется прилить, чтобы изменилась окраска индикатора.

9. Далее приступают к *точному титрованию*, которое проводят не менее трех раз. Во время точного титрования в колбу для титрования из бюретки приливают объем титранта на 1,5 мл меньше, чем было определено

во время ориентировочного титрования, перемешивают раствор, а затем начинают приливать титрант по каплям до тех пор, пока индикатор не изменит свой цвет. Если цена деления бюретки составляет 0,1 мл, то с точностью до сотых долей миллилитра измеряют объем израсходованного титранта и фиксируют его в лабораторном журнале. Разница в объемах между тремя точными титрованиями не должна превышать 0,10 мл. Если разница больше, то необходимо провести еще одно или несколько титрований до получения трех результатов, укладываемых в пределах 0,10 мл. Те результаты титрования, которые не укладываются в разницу, равную 0,10 мл, следует отбросить и не принимать их в расчет.

Числовое значение объема раствора титранта, полученное при точном титровании, всегда следует записывать с точностью до сотых долей миллилитра. Если нижний край мениска раствора точно совпадает с делением бюретки, то в числовом значении объема десятые и сотые доли миллилитра следует указывать нулями. Например, если нижний край мениска раствора совпал с делением 9 мл, числовое значение объема следует записать как 9,00 мл.

10. Рассчитывают среднее арифметическое израсходованных объемов титранта:

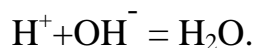
$$V_{\text{титр}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}.$$

11. Рассчитывают концентрацию титруемого раствора по формуле:

$$C_{\text{опр}} = \frac{C_{\text{титр}} \cdot V_{\text{титр}}}{V_{\text{опр}}}.$$

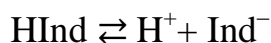
### 3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод кислотно–основного титрования (метод нейтрализации) основан на реакции нейтрализации:



Этим методом определяют кислоты, основания, некоторые гидролизующиеся соли. В качестве титрантов используют растворы сильных кислот и сильных оснований. Поскольку растворы, применяемые в данном методе, как правило, бесцветны, то для определения конечной точки титрования используют **кислотно–основные индикаторы**. Индикаторы метода нейтрализации – это органические соединения, слабые электролиты, изменяющие свой цвет в зависимости от реакции среды, причём молекулярная и ионная форма этих индикаторов имеют различную окраску.

Схематично равновесие между молекулярной HInd и ионной Ind<sup>-</sup> формами индикатора можно описать при помощи уравнения:



Молекулярная и ионная формы кислотно-основного индикатора имеют различную окраску. Изменение окраски становится заметной, когда концентрации молекулярной и ионной форм индикатора различаются в 10 раз:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq \frac{10}{1} \quad \text{или} \quad \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq \frac{1}{10}$$

При этом индикатор меняет цвет в строго определенном узком диапазоне значений pH, который называется **интервал перехода индикатора**. Он зависит от ряда факторов таких, как температура, ионная сила раствора, присутствие органических растворителей и коллоидных частиц. Более ценным является тот индикатор, у которого интервал перехода имеет более узкий диапазон.



**Таблица 3.1.** Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал перехода рН	рК(инд.)	Переход окраски
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	3,4	красная – желтая
Фенолфталеин	8,2–10,0	9,5	бесцветная – малиновая
Тимолфталеин	9,3–10,5	9,6	бесцветная – синяя

Лабораторная работа №1

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ  
КИСЛОТЫ**

*(образец оформления лабораторной работы)*

**Цель работы:** приготовить 1 л 0,1 н. раствора HCl.

**Реактивы:** концентрированный раствор хлороводородной кислоты; вода дистиллированная.

**Приборы и оборудование:** бутылка вместимостью 1 л, мерный цилиндр вместимостью 10 мл, химический стакан вместимостью 50 мл.

**Методика.** Рабочий растворы HCl с ориентировочной концентрацией 0,1 н. готовят разбавлением концентрированного раствора с известной плотностью.

В приложении 1 найдите молярную концентрацию кислоты (которая равна молярной концентрации эквивалента для одноосновных кислот), соответствующую данной плотности концентрированного раствора HCl.

Рассчитайте объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления 1 л 0,1 н. раствора по уравнению:

$$C_{\text{конц}} \cdot V_{\text{конц}} = C_{\text{разб}} \cdot V_{\text{разб}}$$

$$V_{\text{конц}} (\text{HCl}) = \frac{C_{\text{разб}} \cdot V_{\text{разб}}}{C_{\text{конц}}} = \frac{\dots \cdot \dots}{\dots} = \dots \text{ мл.}$$

В стеклянную бутылку вместимостью 1 л наливают примерно 0,5 л дистиллированной воды.

**Внимание!** Дальнейшие операции выполняются в вытяжном шкафу!

Соблюдая необходимую осторожность, отмеривают при помощи мерного цилиндра рассчитанный объем концентрированной кислоты, приливают кислоту к воде, находящейся в бутылки.

Доливают в бутылку дистиллированную воду до объема раствора 1 л. Закрывают бутылку пробкой. Тщательно и осторожно перемешивают раствор.

**Вывод:** \_\_\_\_\_

## Лабораторная работа №2

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

**Цель работы:** приготовить 1 л 0,1 н. раствора NaOH из концентрированного раствора.

**Реактивы:** концентрированный раствор гидроксида натрия, вода дистиллированная.

**Приборы и оборудование:** бутылка вместимостью 1 л, мерный цилиндр вместимостью 10 мл, химический стакан вместимостью 50 мл.

**Методика.** Рабочий раствор NaOH с ориентировочной концентрацией 0,1 н. готовят разбавлением концентрированного раствора с известной плотностью.

В приложении 2 найдите молярную концентрацию гидроксида натрия (которая равна молярной концентрации эквивалента для однокислотных оснований), соответствующую данной плотности концентрированного раствора NaOH.

Рассчитайте объем концентрированной щелочи, необходимый для приготовления 1 л 0,1 н. раствора.

В стеклянную бутылку вместимостью 1 л наливают примерно 0,5 л дистиллированной воды.

**Внимание! Дальнейшие операции выполняются в вытяжном шкафу!**

Соблюдая необходимую осторожность, отмеривают при помощи мерного цилиндра рассчитанный объем концентрированного гидроксида натрия, приливают щелочь к воде, находящейся в бутылки.

Доливают в бутылку дистиллированную воду до объема раствора 1 л. Закрывают бутылку пробкой. Тщательно и осторожно перемешивают раствор.

### Лабораторная работа №3

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА КАРБОНАТА НАТРИЯ

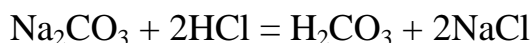
*(образец оформления лабораторной работы)*

**Цель работы:** приготовить 100 мл 0,1 н. раствора карбоната натрия.

**Реактивы:** карбонат натрия безводный, вода дистиллированная.

**Приборы и оборудование:** аналитические весы, бюкс, мерная колба вместимостью 100 мл, стеклянная воронка, пипетка Пастера.

**Методика.** Записывают уравнение реакции:



Из этого уравнения видно, что фактор эквивалентности для карбоната натрия равен 1/2, поэтому молярная масса эквивалента этой соли будет равна:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M \cdot \frac{1}{f_{\text{ЭКВ}}} = 106 \cdot \frac{1}{2} = 53,00 \text{ г/моль.}$$

Рассчитывают массу карбоната натрия, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{теор}} = \frac{C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}} \cdot V}{1000} = \frac{0,1 \cdot 53,00 \cdot 100}{1000} = 0,5300 \text{ г}$$

Записывают результаты взвешивания:  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{практ}} = \underline{\hspace{2cm}}$  г

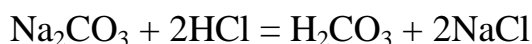
Молярная концентрация эквивалента приготовленного стандартного раствора карбоната натрия рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{практ}} = \frac{C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{теор}} \cdot m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} = \frac{0,1 \cdot \underline{\hspace{2cm}}}{0,5300} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ МОЛЬ/Л}$$

## СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

*(образец оформления лабораторной работы)*

*Стандартизация раствора* — это определение концентрации рабочего раствора по стандартному раствору путем титрования. Для стандартизации хлороводородной кислоты используют титрование с карбонатом натрия до угольной кислоты (pH= 3,85), и в качестве индикатора применяют метиловый оранжевый (pK = 3,4).



**Цель работы:** определить концентрацию рабочего раствора хлороводородной кислоты, используя стандартный карбоната натрия.

**Реактивы:** карбонат натрия (стандартный раствор), рабочий раствор хлороводородной кислоты, метиловый оранжевый, дистиллированная вода.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 100-150 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерный цилиндр вместимостью 50 мл.

**Методика.** Бюретку промывают и заполняют раствором хлороводородной кислоты. Мерной пипеткой отбирают аликвоту (10 мл) стандартного раствора карбоната натрия и переносят ее в коническую колбу для титрования вместимостью 100-150 мл. С помощью мерного цилиндра добавляют 20 мл дистиллированной воды и 1 каплю индикатора метилового оранжевого. Перемешивают раствор в колбе для титрования, а затем титруют его раствором хлороводородной кислоты до изменения окраски индикатора из желтого в золотисто–оранжевый.

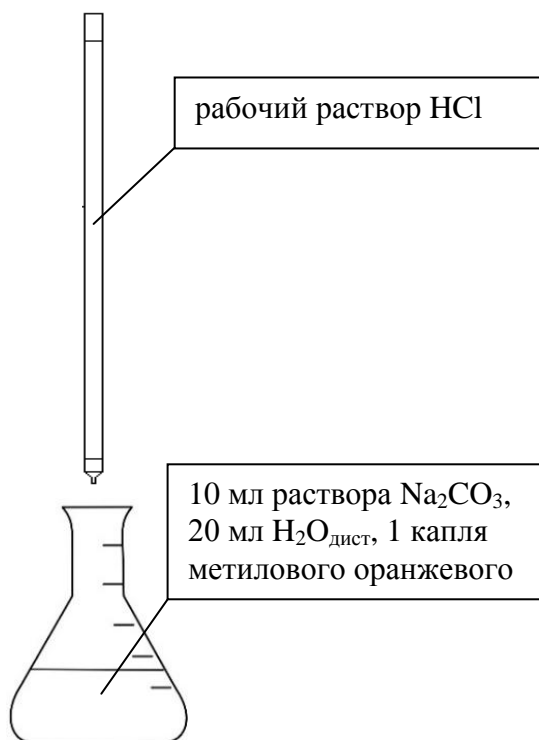


Рис. 3.1. Модуль для стандартизации рабочего раствора хлороводородной кислоты

### Результаты титрования:

Ориентировочное титрование:

точка эквивалентности находится

между \_\_\_\_\_ и \_\_\_\_\_ мл

$V_{\text{ориент}} = \text{_____ мл}$

Точное титрование:

$V_1 = \text{_____ мл}$

$V_2 = \text{_____ мл}$

$V_3 = \text{_____ мл}$

Средний объем рассчитывают по формуле:

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

$$V_{\text{сред}}(\text{HCl}) = \frac{\text{.....} + \text{.....} + \text{.....}}{3} = \text{_____ мл}$$

Молярная концентрация эквивалента раствора хлороводородной кислоты

$$C_{\text{н}}(\text{HCl}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{HCl})} = \frac{\text{.....} \cdot \text{.....}}{\text{.....}} = \text{_____ моль/л}$$

**Вывод:** \_\_\_\_\_

## Лабораторная работа №5

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Карбонатная жесткость воды обусловлена содержанием в ней таких растворимых солей, как гидрокарбонат кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и гидрокарбонат магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Карбонатную жесткость определяют путем титрования некоторого объема водопроводной воды стандартизированным раствором хлороводородной кислоты с индикатором метиловый оранжевый.

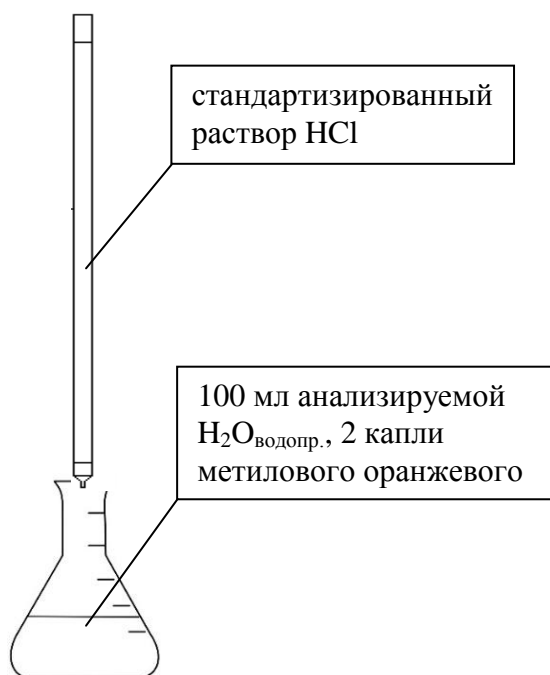
В основе определения лежит реакция:



**Цель работы:** определить карбонатную жесткость анализируемой воды.

**Реактивы:** хлороводородная кислота (стандартизированный раствор), метиловый оранжевый.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, коническая колба для титрования вместимостью 250 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерная пипетка вместимостью 100 мл.



**Методика.** С помощью мерной пипетки отбирают и переносят в колбу для титрования 100 мл водопроводной воды. Добавляют 2 капли метилового оранжевого и перемешивают содержимое колбы. Подготовленный раствор титруют раствором хлороводородной кислоты из бюретки до изменения окраски раствора из желтой в золотисто-оранжевую.

Рис. 3.2. Модуль для определения карбонатной жесткости воды

Жесткость воды измеряется в ммоль/л и рассчитывается по формуле:

$$Ж = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{сред}}(\text{HCl}) \cdot 1000}{V_{\text{анализируемой воды}}}$$

### Лабораторная работа №6

## СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Стандартизацию рабочего раствора гидроксида натрия проводят с использованием стандартизированного раствора хлороводородной кислоты, в качестве индикатора используют фенолфталеин.

**Цель работы:** определить концентрацию рабочего раствора гидроксида натрия, используя стандартизированный раствор хлороводородной кислоты.

**Реактивы:** хлороводородная кислота (стандартизированный раствор), рабочий раствор гидроксида натрия, фенолфталеин.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 100-150 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив).

**Методика.** Уравнение реакции:  $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Бюретку промывают и заполняют рабочим раствором гидроксида натрия. Мерной пипеткой отбирают аликвоту (10 мл) стандартизованного раствора хлороводородной кислоты, переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100-150 мл и добавляют 2–3 капли индикатора фенолфталеина. Раствор перемешивают, а затем титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из бесцветного в бледно–

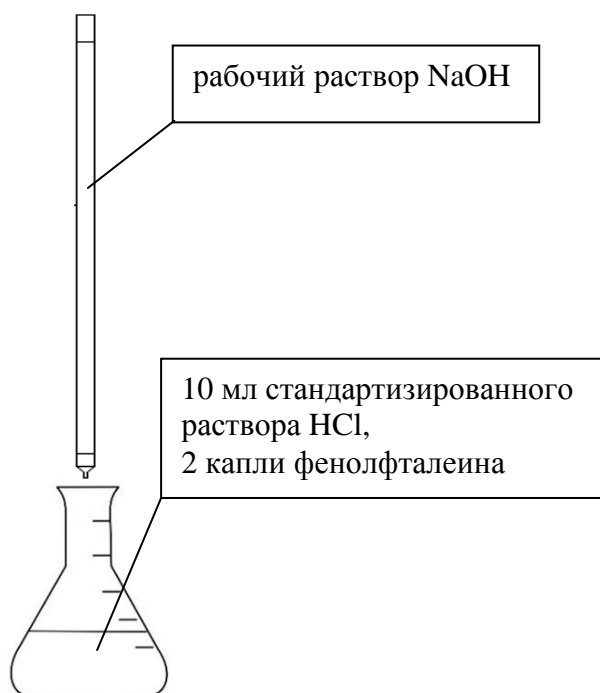


Рис. 3.3. Модуль для стандартизации рабочего раствора гидроксида натрия

розовый цвет. Через 30 секунд это окрашивание исчезает вследствие взаимодействия избытка щелочи с углекислым газом воздуха. Титрование нужно проводить по возможности быстро, при этом перемешивать раствор не слишком интенсивно, чтобы предотвратить появление погрешностей, которые могут возникнуть вследствие поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха.

Молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида

натрия рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_{\text{сред}}(\text{NaOH})}$$

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

**Цель работы:** определить массу хлороводородной кислоты в растворе, используя стандартизированный раствор гидроксида натрия.

**Реактивы:** гидроксид натрия (стандартизированный раствор), фенолфталеин, дистиллированная вода.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 100-150 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерная колба вместимостью 100 мл.

**Методика:** контрольный раствор хлороводородной кислоты получают у преподавателя в мерной колбе вместимостью 100 мл. Доводят объем полученного раствора дистиллированной водой до метки и тщательно

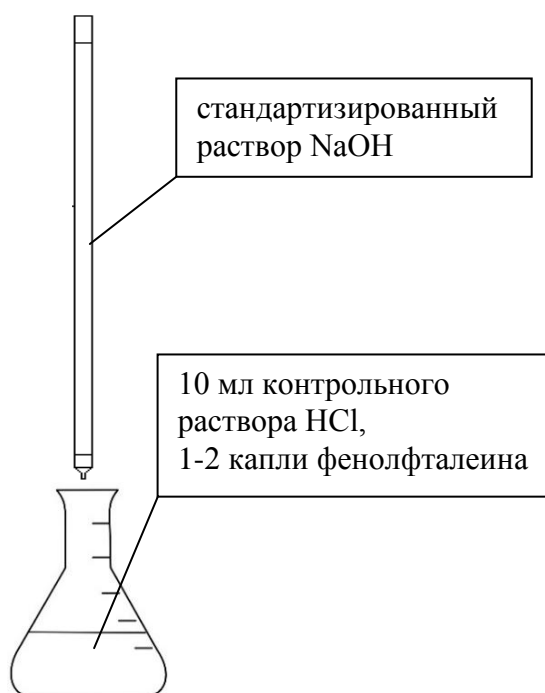


Рис. 3.4. Модуль для определения хлороводородной кислоты

перемешивают. Мерной пипеткой отбирают аликвоту (10 мл) контрольного раствора, переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100-150 мл, добавляют 1-2 капли фенолфталеина и перемешивают содержимое колбы. Титрование проводят раствором гидроксида натрия из бюретки до изменения окраски раствора из бесцветного в бледно-розовый цвет, устойчивый в течение тридцати секунд.

Массу хлороводородной кислоты рассчитывают по формуле:

$$m(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{сред}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}$$



## Лабораторная работа №8

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  трехосновная. Соотношения констант ее диссоциации  $\frac{K_1}{K_2}$  и  $\frac{K_2}{K_3}$  больше  $10^4$ , поэтому теоретически можно провести определение этой кислоты методом кислотного-основного титрования по трем ступеням. На практике  $\text{H}_3\text{PO}_4$  можно оттитровать лишь по первой и второй ступеням, так как константа диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени очень мала ( $5,0 \cdot 10^{-13}$ ). Титрование до дигидрофосфата ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) проводят с индикатором метиловым оранжевым, титрование до гидрофосфата ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) – с фенолфталеином или тимолфталеином.

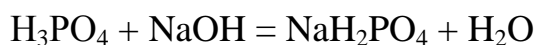
**Цель работы:** определить массу фосфорной кислоты по первой и по второй ступеням, используя стандартизированный раствор гидроксида натрия.

**Реактивы:** гидроксид натрия (стандартизированный раствор), метиловый оранжевый, тимолфталеин, дистиллированная вода.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 100-150 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерная колба вместимостью 100 мл, мерный цилиндр вместимостью 10 мл.

**Методика:** контрольный раствор хлороводородной кислоты получают у преподавателя в мерной колбе вместимостью 100 мл. Доводят объем полученного раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Бюретку промывают и заполняют стандартизированным раствором гидроксида натрия.

**Титрование  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по 1-й ступени.**



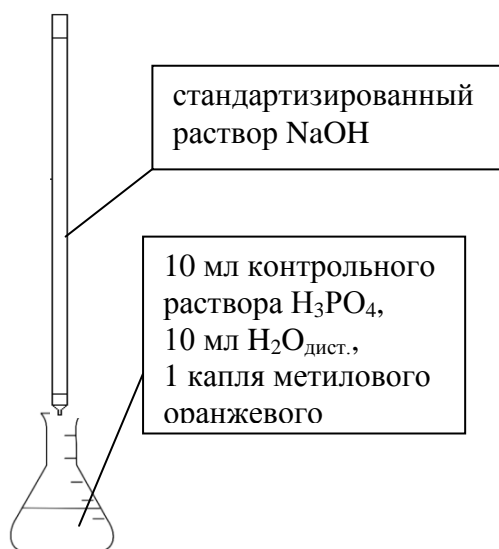


Рис. 3.5. Модуль для определения фосфорной кислоты по 1-й ступени

Мерной пипеткой отбирают аликвоту (10 мл) контрольного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и переносят в колбу для титрования. С помощью мерного цилиндра отбирают 10 мл  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$  и приливают в колбу для титрования, а затем добавляют 1 каплю метилового оранжевого, перемешивают содержимое колбы и титруют из бюретки раствором стандартизованного раствора NaOH

до изменения окраски раствора из розовой в желтую.

Массу фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по 1-й ступени определяют по формуле:

$$m_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{сред}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{экв } 1}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}$$

#### Титрование $\text{H}_3\text{PO}_4$ по 2-й ступени.

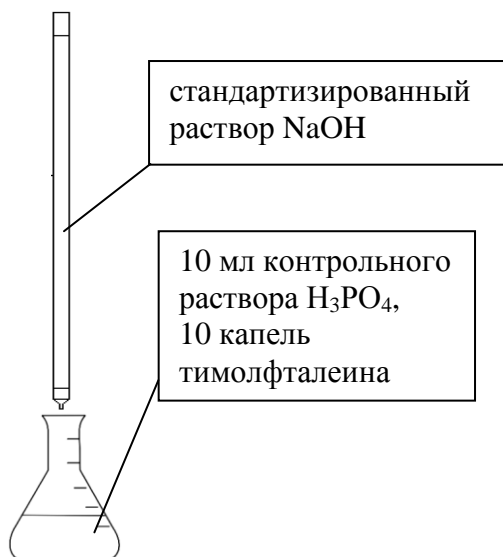
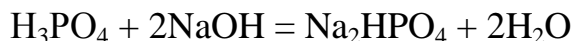


Рис. 3.6. Модуль для определения фосфорной кислоты по 2-й ступени

Мерной пипеткой отбирают аликвоту (10 мл) контрольного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , переносят в колбу для титрования, добавляют 10 капель индикатора тимолфталеина, перемешивают содержимое колбы и титруют из бюретки стандартизованным раствором NaOH до изменения окраски раствора из бесцветной в бледно-голубую. Массу фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по 2-й ступени

определяют по формуле:

$$m_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{C_{\text{H}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{сред}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{экв } 2}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}$$

**Контрольные вопросы для обсуждения по темам «Количественный анализ», «Титриметрический анализ», «Кислотно–основное титрование»**

1. Что такое титрование?
2. Какие методы титриметрического анализа Вы знаете?
3. Что такое стандартное вещество?
4. Что такое титрант?
5. Что такое стандартизация?
6. Какие растворы называют рабочими и стандартными?
7. Какие требования предъявляют к стандартным веществам?
8. Какие требования предъявляют к реакциям, используемым в титриметрическом анализе?
9. Какие вещества можно определять методом кислотно–основного титрования?
10. Какие стандартные вещества и рабочие растворы используют в методе кислотно–основного титрования?
11. Какие индикаторы используют в методе кислотно–основного титрования. Какой принцип их действия?
12. Как определяют конечную точку титрования в методе кислотно–основного титрования?

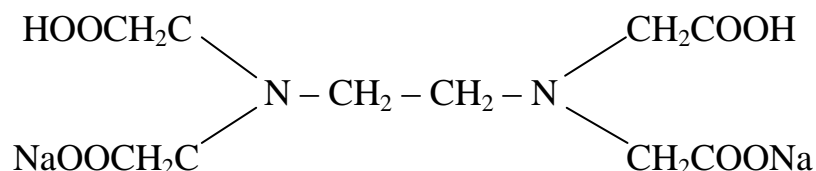
#### 4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основе комплексонометрического титрования лежат реакции образования прочных комплексных соединений между катионами металлов, являющихся комплексообразователями, и хелатообразующими органическими лигандами – комплексонами.

К **комплексонам** относится группа аминополикарбоновых кислот и их производные (например, этилендиаминтетрауксусная кислота  $\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$ ), а также соединения с другими кислотными группами (например, нитрилтриметиленфосфоная кислота  $\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_3$ ). Всего известно более 200 комплексонов.

Комплексоны неизбирательные реагенты, но можно повысить их селективность, изменяя рН среды, выделяя определяемый катион при помощи осаждения или экстракции, изменяя степень окисления определяемого катиона, а также применяя маскирующие реагенты.

Этилендиаминтетрауксусная кислота является слабым электролитом, отличающимся малой растворимостью, поэтому чаще применяют ее двузамещенную натриевую соль – этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА, комплексон III, трилон Б)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$ :



ЭДТА образует внутрикомплексные соли с катионами многих металлов, при этом катион металла замещает катионы водорода в карбоксильных группах и связывается координационной связью с атомами азота.

Образующиеся комплексные соединения очень прочны и называются **комплексонатами**. Комплексонаты различаются числовым значением заряда внутренней координационной сферы и ее прочностью.

Комплексоны – полидентатные лиганды, образующие прочные комплексные соединения с катионами металлов за счет образования хелатных циклов. Чем больше хелатных циклов образуется во внутренней

координационной сфере, тем прочнее комплексопат. Это называется *хелатным эффектом*.

Фиксирование конечной точки титрования в комплексометрии проводят с помощью специальных веществ – металлоиндикаторов.

*Металлоиндикаторы* – это индикаторы, которые образуют с катионами металлов растворимые в воде окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплексопаты. Это вещества имеют окраску в свободном виде благодаря наличию в их молекулах хромофорных групп, которая изменяется при образовании комплекса с катионами металлов. Такие индикаторы называются металлохромными (например, эриохром черный Т (хромоген), мурексид).

Хромоген в водном растворе существует в трех различно окрашенных формах, и в какой именно, зависит от реакции среды:

pH < 6,3	H <sub>2</sub> Ind <sup>-</sup> (красная окраска)
pH 6,3-11,2	HInd <sup>2-</sup> (синяя окраска)
pH > 11,2	Ind <sup>3-</sup> (желто-оранжевая окраска)

Эриохром черный Т с большинством катионов металлов в нейтральной и щелочной среде образует соединения красного цвета, поэтому титрование с хромогеном проводят при pH 9-10, чтобы фиксирование конечной точки титрования было резким и точным.

Мурексид так же, как и хромоген, имеет различную окраску в зависимости от реакции среды:

pH < 9	красно-фиолетовая окраска
pH 9-10	фиолетовая окраска
pH > 11	сине-фиолетовая окраска

Мурексид с катионами металлов образует соединения красного или желтого цвета. Титрование с мурексидом проводят при pH > 11.

## Лабораторная работа №9

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ЭДТА

**Цель работы:** приготовить 250 мл 0,05 М стандартного раствора этилендиаминтетраацетата натрия.

**Реактивы:** ЭДТА (крист.), дистиллированная вода.

**Приборы и оборудование:** мерная колба вместимостью 250 мл, аналитические весы, пластиковый бюкс, шпатель, пипетка Пастера.

**Методика:** стандартный раствор этилендиаминтетраацетата натрия  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 372$  г/моль) с концентрацией 0,05 М готовят в мерной колбе на 250 мл.

Массу навески ЭДТА рассчитывают по уравнению:

$$m_{\text{теор.}}(\text{ЭДТА}) = \frac{C_{\text{м}}(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{ЭДТА})}{1000}$$

Результаты взвешивания записывают в лабораторный журнал:

$$m_{\text{практ.}}(\text{ЭДТА}) = \text{_____} \text{ г}$$

Молярную концентрацию приготовленного раствора ЭДТА рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{м}}(\text{ЭДТА}) = \frac{0,05 \cdot m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}}$$

Взвешенную на аналитических весах навеску ЭДТА растворяют в мерной колбе на 250 мл.

Растворение легче вести в горячей воде. Если полученный раствор мутный, его фильтруют.

## Лабораторная работа №10

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

**Цель работы:** определить общую жесткость анализируемой воды.

**Реактивы:** стандартный 0,05 М раствор ЭДТА, аммиачный буферный раствор, эриохром черный Т (хромоген).

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, коническая колба для титрования вместимостью 250 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерная пипетка вместимостью 100 мл.

**Методика.** С помощью мерной пипетки отбирают аликвоту (100 мл)

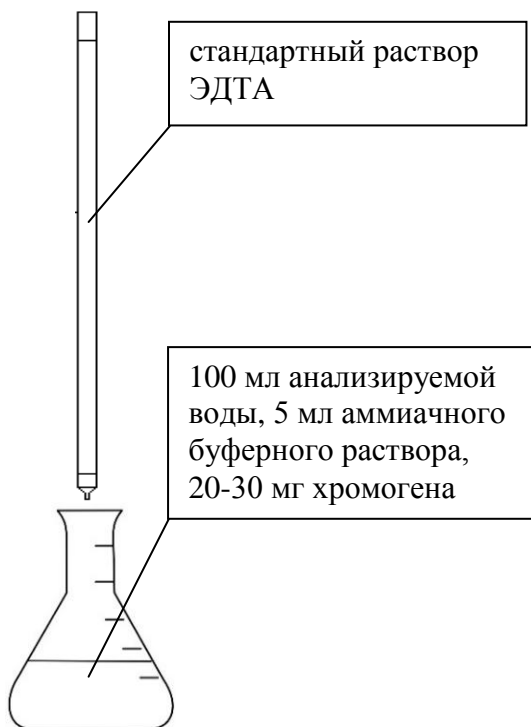


Рис. 4.1. Модуль для комплексонометрического определения общей жесткости воды

анализируемой воды и переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл. В вытяжном шкафу мерным цилиндром приливают 5 мл аммиачного буферного раствора. Добавляют на кончике шпателя в колбу для титрования 20-30 мг индикатора эриохрома черного Т, после чего содержимое колбы перемешивают. Из бюретки титруют стандартным раствором комплексона III при постоянном перемешивании сначала быстро до изменения окраски из винно-красной **в фиолетовую**, а

затем медленно, по каплям до перехода фиолетовой окраски **в синюю**.

Общую жесткость анализируемой воды (ммоль/л) рассчитывают по формуле:

$$Ж = \frac{C_{\text{м}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{сред}}(\text{ЭДТА})}{V_{\text{анализируемой воды}}} \cdot 1000.$$

Лабораторная работа №11

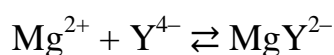
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

**Цель работы:** определить массу магния в растворе, используя стандартный раствор ЭДТА.

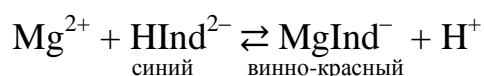
**Реактивы:** стандартный 0,05 М раствор ЭДТА, аммиачный буферный раствор, эриохром черный Т (хромоген), вода дистиллированная.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 100-150 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерная колба вместимостью 100 мл, мерный цилиндр вместимостью 25 мл, мерный цилиндр вместимостью 10 мл, пипетка Пастера, шпатель.

**Методика.** В основе определения лежит реакция образования бесцветного комплексоната магния:



Комплексонат магния  $\text{MgY}^{2-}$  образуется в щелочной среде. При комплексонометрическом определении магния следует учитывать, что при  $\text{pH} > 11$  в растворе, содержащем катионы  $\text{Mg}^{2+}$ , происходит образование малорастворимого гидроксида магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , выпадающего в осадок. В связи с этим титрование нужно проводить при  $\text{pH}$  9-10. Однако выделяющиеся в ходе реакции катионы водорода будут увеличивать кислотность раствора, что приведет к тому, что индикатор эриохром черный Т в свободном виде будет иметь красную окраску, трудноотличимую от окраски комплекса индикатора с магнием:



Для исключения подобной ситуации титрование проводят в присутствии аммиачного буферного раствора с  $\text{pH}$  от 9 до 10. В этом диапазоне значений  $\text{pH}$  эриохром черный Т в свободном виде будет иметь синюю окраску, что позволит легко определить конечную точку титрования.

При титровании ЭДТА сначала взаимодействует со свободными катионами магния, имеющимися в растворе. Раствор при этом окрашен в винно-красный цвет, обусловленный соединением магния с индикатором  $\text{MgInd}^-$ . Далее в ходе титрования комплексон III начинает вытеснять индикатор из менее прочного комплекса магния с хромогеном. При этом в



растворе выделяется индикатор в свободном виде, имеющий синюю окраску. Смешение винно-красной и синей окраски обуславливает появление фиолетового окрашивания раствора вблизи точки эквивалентности. После того, как все катионы магния будут связаны в комплекс с ЭДТА, раствор приобретет синий цвет обусловленный окраской свободным индикатором.

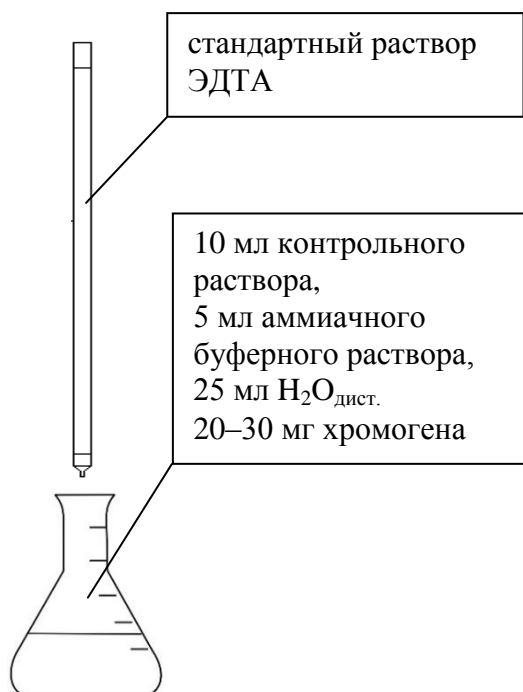


Рис. 4.2. Модуль для комплексонометрического определения магния

Контрольный раствор, содержащий катионы магния, получают у преподавателя в мерной колбе вместимостью 100 мл. Доводят объем полученного у преподавателя раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Бюретку промывают и заполняют раствором комплексона III. С помощью мерной пипетки отбирают аликвоту (10 мл) контрольного раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 100-150 мл. В вытяжном шкафу мерным

цилиндром приливают 5 мл аммиачного буферного раствора. Добавляют 25 мл дистиллированной воды и на кончике шпателя вносят в колбу для титрования 20–30 мг индикатора эриохрома черного Т, после чего содержимое колбы перемешивают. Из бюретки титруют стандартным раствором комплексона III при постоянном перемешивании сначала быстро до изменения окраски из винно-красной **в фиолетовую**, а затем медленно, по каплям до перехода фиолетовой окраски **в синюю**.

Массу магния в контрольном растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = \frac{M(\text{Mg}^{2+}) \cdot C_{\text{M}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{сред}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}$$

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ ПРИ СОВМЕСТИМ ПРИСУТСТВИИ

**Цель работы:** определить массу магния и кальция в мерной колбе вместимостью 100 мл, используя стандартный раствор ЭДТА.

**Реактивы:** стандартный 0,05 М раствор ЭДТА, аммиачный буферный раствор, 2 н. раствор гидроксида натрия, вода дистиллированная, эриохром черный Т (хромоген), мурексид.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 100-150 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерная колба вместимостью 100 мл, мерный цилиндр вместимостью 25 мл, мерный цилиндр вместимостью 10 мл, пипетка Пастера, шпатель.

**Методика.** Кальций так же, как и магний, образует комплексные соединения с ЭДТА в щелочной среде. Однако соли кальция не гидролизуются по катиону, так как гидроксид кальция – сильный электролит, хорошо растворимый в воде. Благодаря этому можно проводить определение кальция комплексометрическим титрованием в сильнощелочной среде. При  $\text{pH} > 11$  из раствора выпадает в осадок гидроксид магния, а катионы кальция остаются в растворе.

В ходе титрования проводят два определения в двух разных пробах из одного анализируемого раствора. В первой пробе определяют общее содержание магния и кальция в растворе при  $\text{pH} 9-10$  с хромогеном. Во второй – при  $\text{pH} > 11$  определяют содержание кальция с индикатором мурексидом.

Контрольный раствор, содержащий катионы магния и кальция, получают у преподавателя в мерной колбе вместимостью 100 мл. Доводят объем полученного раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Бюретку промывают и заполняют раствором комплексона III.

### Определение общего содержания магния и кальция.

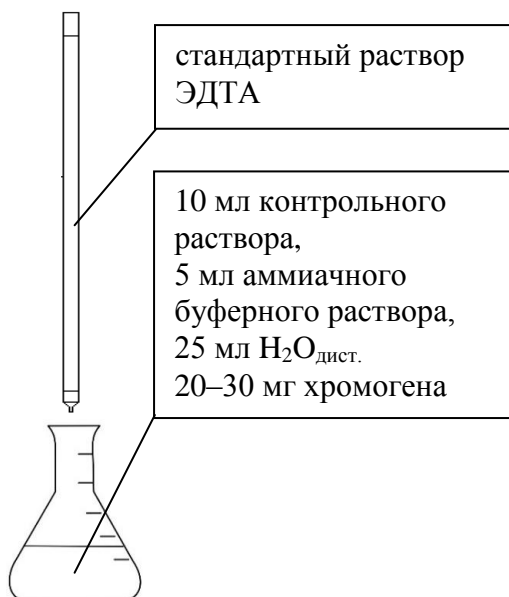


Рис. 4.3. Модуль для комплексонометрического определения общего содержания магния и кальция

С помощью мерной пипетки отбирают аликвоту (10 мл) контрольного раствора и переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100-150 мл. В вытяжном шкафу мерным цилиндром приливают 5 мл аммиачного буферного раствора. Добавляют 25 мл дистиллированной воды и на кончике шпателя вносят в колбу для титрования 20–30 мг индикатора эриохрома черного Т, после чего перемешивают содержимое

колбы. Из бюретки титруют стандартным раствором комплексона III при постоянном перемешивании сначала быстро до изменения окраски из винно-красной **в фиолетовую**, а затем медленно, по каплям до перехода фиолетовой окраски **в синюю**.

Рассчитывают средний объем ЭДТА ( $V_{\text{общ сред}}$ ), пошедший на титрование общего содержания магния и кальция.

### Определение кальция. С помощью мерной пипетки отбирают аликвоту

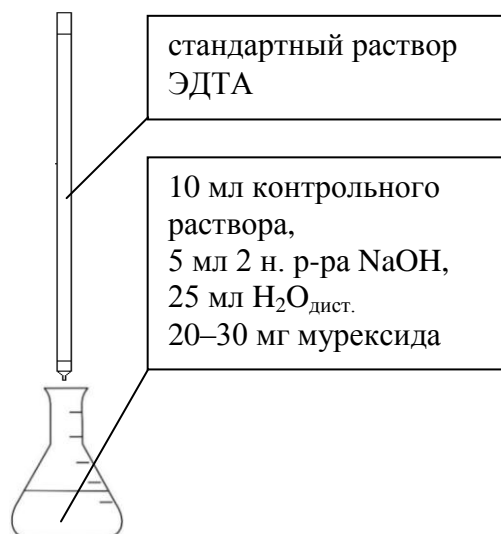


Рис. 4.4. Модуль для комплексонометрического определения кальция

(10 мл) контрольного раствора и переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100-150 мл. С помощью мерного цилиндра приливают 5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. Добавляют 25 мл дистиллированной воды и на кончике шпателя вносят в колбу для титрования 20-30 мг индикатора мурексида, после чего содержимое

колбы перемешивают. Из бюретки титруют стандартным раствором комплексона III при постоянном перемешивании до изменения розовой окраски в фиолетовую.

Рассчитывают средний объем ЭДТА ( $V_{Ca\text{ сред}}$ ), пошедший на титрование кальция.

Массу кальция в контрольном растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = \frac{M(\text{Ca}^{2+}) \cdot C_{\text{М}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{Ca сред}}(\text{ЭДТА}) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000};$$

***Определение магния.***

Объем раствора комплексона, пошедший на титрование магния, равен разности  $V_{\text{общ сред}} - V_{\text{Ca сред}}$ . Аналогично предыдущему расчету рассчитывают массу магния:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = \frac{M(\text{Mg}^{2+}) \cdot C_{\text{М}}(\text{ЭДТА}) \cdot (V_{\text{общ сред}} - V_{\text{Ca сред}}) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}.$$

## Контрольные вопросы для обсуждения по теме

### «Комплексонометрическое титрование»

1. Какие реакции лежат в основе комплексонометрического титрования?
2. Какие вещества называют комплексонами?
3. Почему динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты часто используют в комплексонометрическом титровании?
4. Какова декарбонированность ЭДТА?
5. Какими способами можно повысить селективность комплексонов?
6. Какие вещества называют комплексонатами?
7. Что такое хелатный эффект?
8. Каково молярное соотношение комплексообразователя и лигандов при образовании комплексонов?
9. Как готовят стандартный раствор ЭДТА?
10. Какие вещества называют металлоиндикаторами? С какими металлоиндикаторами Вы работали?
11. С какими лигандами катионы металлов образуют более прочные комплексные соединения: с металлоиндикаторами или с комплексонами?

## 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ, ОКСИДИМЕТРИЯ)

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на реакциях, связанных с переносом электронов от одних атомов к другим, то есть на окислительно-восстановительных реакциях.

Рабочие растворы в методах редоксиметрии – это растворы окислителей и восстановителей. Название метода в редоксиметрии определяется названием главного раствора (перманганатометрия, дихроматометрия, иодометрия, ванадатометрия, цериметрия и др.).

В ходе титрования в оксидиметрии происходит изменение окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) взаимодействующих друг с другом систем.

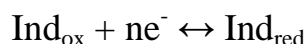
Электродные потенциалы определяют по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \lg \frac{P_{\text{аокисл.формы}}}{P_{\text{авосст.формы}}}, [В].$$

Прослеживая за изменением окислительно-восстановительных потенциалов во время титрования, можно судить о протекании процесса на различных его этапах, в том числе в точке эквивалентности.

Фиксирование конечной точки титрования в методах редоксиметрии можно осуществлять с помощью инструментальных методов или с помощью редокс-индикаторов.

**Редокс-индикаторы** – это индикаторы, которые способны обратимо окисляться или восстанавливаться в зависимости от величины ОВП системы, причём окисленная и восстановленная формы имеют различную окраску.



где  $\text{Ind}_{\text{ox}}$  – окисленная форма индикатора,  $\text{Ind}_{\text{red}}$  – восстановленная форма индикатора.

Потенциал индикаторной системы рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]}, \text{ В.}$$

Интервал перехода редокс-индикатора находят по уравнению:

$$E = E^{\circ} \pm \frac{0.059}{n}, \text{ В.}$$

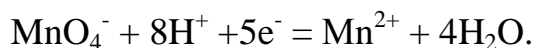
Изменение цвета индикатора обуславливается восстановлением окисленной формы индикатора и превращением её в восстановленную форму или наоборот, то есть редокс-индикатор вступает в реакцию окисления-восстановления с окислителем или восстановителем реакционной системы. Появление в растворе избытка окислителя обуславливает окисление молекул самого индикатора, а избытка восстановителя – восстановление индикатора.

Редокс-индикатор даёт правильное показание, если момент изменения его окраски совпадает с точкой эквивалентности, то есть если он вступает в реакцию окисления-восстановления вблизи точки эквивалентности.

### ***Перманганатометрия***

Это метод титриметрического анализа, главным рабочим раствором которого является раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . В зависимости от реакции среды марганец в составе перманганат-иона может принимать разное число электронов, при этом образуются различные продукты его восстановления.

Продукты восстановления  $\text{MnO}_4^-$  в нейтральной и щелочной средах мешают определению конечной точки титрования, поэтому количественные определения с  $\text{KMnO}_4$  проводят в кислой среде:



В этом случае образуются катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , а раствор становится бесцветным, поэтому при прямом титровании фиксирование конечной точки титрования проводят при появлении бледно-розового окрашивания раствора, вызванного первой избыточной каплей перманганата калия. Катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , накапливаясь в растворе в ходе реакции, каталитически ускоряют течение реакции. Это явление называется ***автокатализ***.

Раствор  $\text{KMnO}_4$  готовят рабочим раствором, так как соль перманганат калия всегда содержит ряд трудно удаляемых примесей. Также, являясь сильным окислителем, перманганат калия взаимодействует с органическими веществами, содержащимися в дистиллированной воде, и окисляет, в том числе, резину, корковые пробки, бумагу.

### Лабораторная работа №13

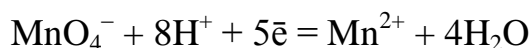
## ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

**Цель работы:** приготовить 1 л 0,05 н. рабочего раствора перманганата калия.

**Приборы и оборудование:** технические весы, бюкс, химический стакан вместимостью 250 мл, бутылка вместимостью 1 л, стеклянная палочка.

**Реактивы:** перманганат калия, вода дистиллированная.

**Методика.** Для расчета массы навески перманганата калия вычисляют молярную массу эквивалента этой соли, опираясь на полуреакцию восстановления  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде:



$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = M \cdot \frac{1}{f_{\text{ЭКВ}}}.$$

Массу  $\text{KMnO}_4$ , необходимую для приготовления 1 л 0,05 н. раствора, рассчитывают по формуле:

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{н}} \cdot V \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}.$$

На технических весах взвешивают чистый сухой бюкс. Снимают бюкс с весов, насыпают в него рассчитанную массу навески перманганата калия и взвешивают. Если отобранная навеска больше рассчитанной, то бюкс снимают с весов и убавляют часть соли, после чего снова взвешивают. Если отобранная навеска меньше рассчитанной, то бюкс снимают с весов, добавляют недостающее количество соли и снова взвешивают. В результате в бюксе должна быть рассчитанная масса навески перманганата калия. Затем



переносят содержимое бюкса в стеклянный химический стакан вместимостью 250 мл, приливают из другого стакана 200-250 мл горячей воды. Осторожно с помощью стеклянной палочки перемешивают содержимое стакана, после чего на несколько минут оставляют раствор отстояться. Первую порцию приготовленного раствора декантируют в чистую бутылку вместимостью 1 л, оставляя на дне стакана небольшое количество раствора с осадком. Повторяют растворение и декантацию еще три раза, не забывая следить за объемом приготовленного раствора в бутылки. Перманганат калия полностью растворен, если на дне стакана остается лишь небольшое количество нерастворимого осадка  $MnO_2$ . Бутылку с приготовленным раствором аккуратно перемешивают круговыми движениями, маркируют и оставляют на 5-7 дней.

#### Лабораторная работа №14

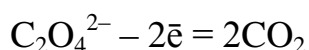
### **ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ОКСАЛАТА НАТРИЯ (ОКСАЛАТА АММОНИЯ ИЛИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ)**

**Цель работы:** приготовить 100 мл 0,05 н. раствора оксалата натрия (оксалата аммония или щавелевой кислоты).

**Приборы и оборудование:** аналитические весы, бюкс, мерная колба вместимостью 100 мл, воронка, пипетка Пастера.

**Реактивы:** оксалат натрия или щавелевая кислота, вода дистиллированная.

**Методика.** Для стандартизации рабочего раствора  $KMnO_4$  используют оксалат натрия  $Na_2C_2O_4$ , оксалат аммония  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  или щавелевую кислоту  $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ . При взаимодействии этих веществ с перманганатом калия протекает реакция окисления оксалат-иона до углекислого газа:



В результате этой реакции оксалат-ион теряет два электрона, поэтому молярная масса эквивалента любого из названных выше восстановителей равна половине молярной массы (*при расчете необходимо учитывать*

*массу кристаллизационной воды, если она есть в составе используемого вещества).*

Молярную массу эквивалента оксалата натрия рассчитывают по формуле:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = M \cdot \frac{1}{f_{\text{ЭКВ}}}$$

Массу  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , необходимую для приготовления 100 мл 0,05 н. раствора, рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{теор}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{C_{\text{н}} \cdot V \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}$$

Результаты взвешивания записывают в лабораторный журнал:

$$m_{\text{практ.}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \text{_____} \text{ г}$$

Молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора оксалата натрия рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{0,05 \cdot m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}}$$

Взвешенную на аналитических весах навеску  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл.

#### Лабораторная работа №15

### СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА

### ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

**Цель работы:** определить молярную концентрацию эквивалента рабочего раствора перманганата калия.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 100-150 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерный цилиндр вместимостью 10 мл, электрическая плитка.

**Реактивы:** оксалат натрия (стандартный раствор), 2 н. раствор серной кислоты, вода дистиллированная.

**Методика.** При стандартизации рабочего раствора перманганата калия в системе протекает реакция:

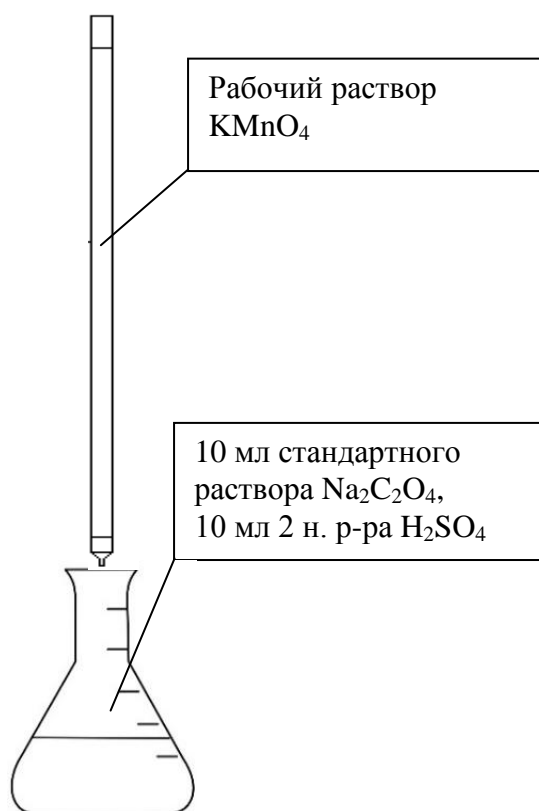


Рис. 5.1. Модуль для стандартизации рабочего раствора перманганата калия

Бюретку промывают и заполняют рабочим раствором перманганата калия, совмещая верхний край мениска раствора с нулевой отметкой. Поскольку раствор  $\text{KMnO}_4$  имеет насыщенный малиновый цвет, то при титровании по методу перманганатометрии допускается титрование по верхнему краю мениска. Мерной пипеткой отбирают аликвоту (10 мл) стандартного раствора оксалата натрия, переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100-150 мл и в вытяжном шкафу мерным цилиндром

добавляют 10 мл 2 н. раствора серной кислоты. Раствор перемешивают и нагревают до температуры  $80^\circ\text{C}$ . Необходимо следить за нагреваемым раствором, чтобы не допустить кипения. Нагретый раствор титруют раствором перманганата калия. Сначала раствор перманганата калия приливают по каплям, добиваясь исчезновения розового окрашивания. Далее перманганат калия приливают быстрее и титруют до изменения окраски раствора из бесцветного в бледно-розовый, устойчивый в течение 30 с.

Молярную концентрацию эквивалента раствора перманганата калия рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{сред}}(\text{KMnO}_4)}$$

## Лабораторная работа №16

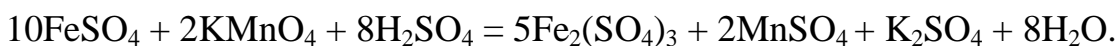
### ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

**Цель работы:** определить массу  $\text{Fe}^{2+}$  в мерной колбе вместимостью 100 мл.

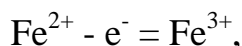
**Реактивы:** перманганат калия, стандартизированный раствор, 2н. раствор серной кислоты, вода дистиллированная.

**Приборы и оборудование:** мерная колба вместимостью 100 мл, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 150 мл, бюретка, мерный цилиндр.

**Методика.** Перманганатометрическое определение железа. Определение железа основано на реакции:



Каждый катион  $\text{Fe}^{2+}$  в результате этой реакции теряет один электрон:



поэтому молярная масса эквивалента железа равна его молярной массе.

Бюретку промывают и заполняют рабочим раствором перманганата калия, совмещая верхний край мениска раствора с нулевой отметкой.

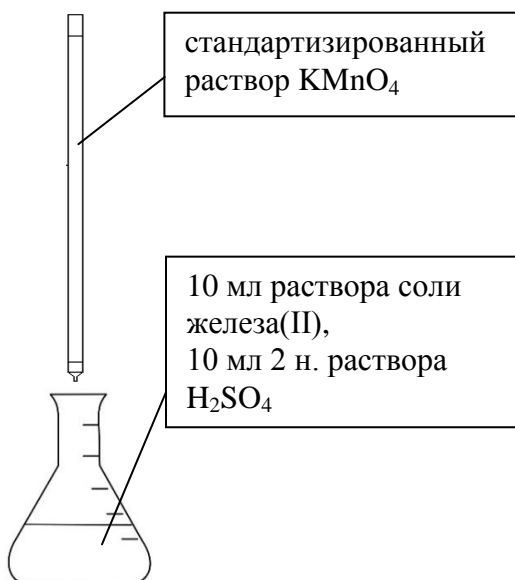


Рис. 5.2. Модуль для перманганатометрического определения железа

Контрольный раствор, содержащий катионы  $\text{Fe}^{2+}$  получают у преподавателя в мерной колбе вместимостью 100 мл. Доводят объем полученного раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. С помощью мерной пипетки отбирают аликвоту (10 мл) контрольного раствора, переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100-150 мл, в вытяжном

шкафу мерным цилиндром добавляют 10 мл 2 н. раствора серной кислоты. Раствор перемешивают и титруют раствором перманганата калия до изменения окраски раствора в колбе из бесцветной в бледно-розовую.

Массу железа в контрольном растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{M(\text{Fe}^{2+}) \cdot C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{сред}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}$$

### *Иодометрия*

Это метод окислительно-восстановительного титрования, главным раствором которого является раствор иода, причем растворенного не в воде, а в растворе иодида калия в связи с малой растворимостью кристаллического иода в воде.

В основе иодометрических определений лежит полуреакция:

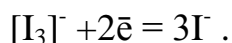


то есть в качестве окислителя применяется элементарный иод.

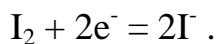
При растворении иода в растворе KI образуются комплексные ионы:



В ходе иодометрического титрования протекает полуреакция восстановления окислителя:



Поскольку при образовании  $\text{I}_3^-$ -иона величина стандартного потенциала изменяется незначительно, то при составлении окислительно-восстановительной реакции допускается использовать следующую схему полуреакции с иодом:



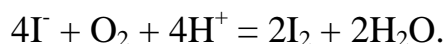
В титриметрии используют и окислительные свойства иода, и восстановительные свойства иодид-ионов. Свободный иод ( $\text{I}_2$ ) – окислитель средней силы, иодид-ион ( $\text{I}^-$ ) – восстановитель средней силы.

Прямым титрованием с помощью раствора иода можно определять содержание восстановителей, имеющих более низкие стандартные потенциалы, например, сульфиты, тиосульфаты, сульфиды, цианиды и др.

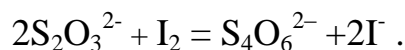
Иодометрическое титрование можно проводить только в диапазоне значений pH раствора от 5 до 8. Это связано с тем, что в сильнощелочной среде ( $\text{pH} > 10$ ) протекает диспропорционирование иода:



а в кислой среде ( $\text{pH} < 4$ ) иодид-ионы могут окисляться кислородом воздуха:



Основным веществом, применяемым в качестве восстановителя в иодометрии, является тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , который реагирует с иодом по уравнению:



Раствор тиосульфата натрия применяют для титрования иода, образующегося при взаимодействии иодида калия с окислителями или для титрования избытка иода, добавляемого в процессе титрования некоторых восстановителей.

Для фиксирования конечной точки титрования в иодометрии при титровании бесцветных растворов используют собственную окраску иода, которая окрашивает раствор в желтый или янтарно-коричневый цвет. При титровании окрашенных или разбавленных растворов в качестве индикатора применяют раствор крахмала, который окрашивается иодом в темно-синий цвет.

#### Лабораторная работа №17

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧЕГО РАСТВОРА

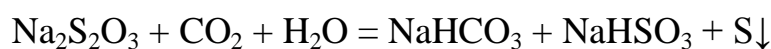
### ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

**Цель работы:** приготовить 1 л 0,05 н. раствора тиосульфата натрия.

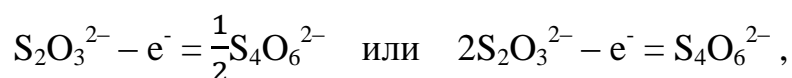
**Приборы и оборудование:** технические весы, бюкс, бутылка вместимостью 1 л, воронка.

**Реактивы:** тиосульфат натрия, вода дистиллированная.

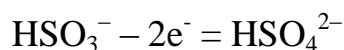
**Методика.** Раствор тиосульфата натрия готовят рабочим раствором, так как кристаллическая соль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  легко теряет часть молекул кристаллизационной воды. Это приводит к тому, что ее состав часто не соответствует химической формуле. Кроме того, при хранении титр раствора тиосульфата натрия может измениться под влиянием углекислого газа  $\text{CO}_2$  и кислорода  $\text{O}_2$ . Под влиянием диоксида углерода происходит увеличение концентрации раствора в результате диспропорционирования тиосульфат-ионов с образованием гидросульфит-ионов и серы:



Тиосульфат-ион при окислении до тетрагидрат-иона отдает только один электрон:

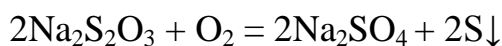


а гидросульфит-ион, окисляясь в тех же условиях до гидросульфат-иона, отдает два электрона:

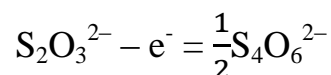


В связи с этим, если в растворе часть тиосульфата превратилась в гидросульфит, на титрование такого раствора будет израсходован больший объем титранта, чем на титрование раствора, содержащего только тиосульфат. В результате кажущаяся концентрация тиосульфата в присутствии диоксида углерода увеличивается.

Под действием кислорода концентрация тиосульфата в растворе уменьшается вследствие реакции:



Для расчета массы навески тиосульфата натрия вычисляют молярную массу эквивалента этой соли, опираясь на полуреакцию:



$$M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = M \cdot \frac{1}{f}$$

Массу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , необходимую для приготовления 1 л 0,05 н. раствора, рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{теор}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_{\text{н}} \cdot V \cdot M_{\text{экв}}}{1000}$$

На технических весах взвешивают чистый сухой бюкс, снимают бюкс с весов, а затем насыпают в него кристаллический тиосульфат натрия, масса которого приблизительно соответствует рассчитанной. Взвешивают навеску, переносят через воронку в стеклянную бутылку вместимостью 1 л и заливают дистиллированной водой. Растворяют навеску, раствор перемешивают, бутылку закрывают пробкой, маркируют и оставляют в тёмном месте на несколько дней.

#### Лабораторная работа №18

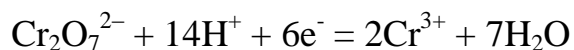
### ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ДИХРОМАТА КАЛИЯ

**Цель работы:** приготовить 100 мл 0,05 н. стандартного раствора дихромата калия.

**Приборы и оборудование:** аналитические весы, бюкс, мерная колба вместимостью 100 мл, воронка, пипетка Пастера.

**Реактивы:** дихромат калия, вода дистиллированная.

**Методика.** Для расчета массы навески дихромата калия вычисляют молярную массу эквивалента этой соли, опираясь на полуреакцию:



$$M_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M \cdot \frac{1}{f}$$

Массу  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , необходимую для приготовления 100 мл 0,05 н. раствора, рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{теор}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{C_{\text{н}} \cdot V \cdot M_{\text{экв}}}{1000}$$

Результаты взвешивания записывают в лабораторный журнал:

$$m_{\text{практ.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ г}$$



Молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора оксалата натрия рассчитывают по формуле:

$$C_n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,05 \cdot m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}}$$

Взвешенную на аналитических весах навеску  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл.

## Лабораторная работа №19

### СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

**Цель работы:** определить молярную концентрацию эквивалента рабочего раствора тиосульфата натрия.

**Реактивы:** дихромат калия, стандартный раствор, 2 н. раствор серной кислоты, 5-% раствор иодида калия, 1% раствор крахмала, вода дистиллированная.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 250 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерный цилиндр вместимостью 10 мл, градуированная пипетка вместимостью 1 мл.

**Методика.** Бюретку промывают и заполняют рабочим раствором

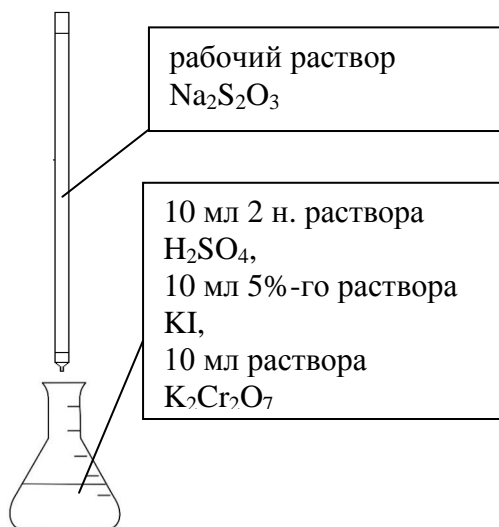


Рис. 5.3. Модуль для стандартизации рабочего раствора тиосульфата натрия

тиосульфата натрия. В коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл с помощью мерного цилиндра наливают 10 мл 2 н. раствора серной кислоты и 10 мл 5%-го раствора иодида калия. После сливания этих двух растворов окраска содержимого колбы не должна меняться. С помощью мерной пипетки переносят

в колбу для титрования 10 мл стандартного раствора дихромата калия. Содержимое колбы перемешивают, затем колбу накрывают часовым стеклом и ставят в темное место на 3-5 минут. После этого добавляют в колбу мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды, и выделившийся йод быстро титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1 мл 1%-го раствора крахмала и продолжают титровать медленно при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора.

Молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_{\text{н}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V_{\text{сред}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

#### Лабораторная работа №20

### ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

**Цель работы:** определить содержание катионов меди(II) в мерной колбе вместимостью 100 мл.

**Приборы и оборудование:** мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 250 мл, бюретка, штатив, воронка, мерный цилиндр.

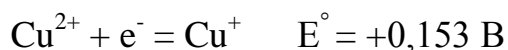
**Реактивы:** тиосульфат натрия, стандартный раствор, 2 н. раствор серной кислоты, 5%-й раствор иодида калия, 1%-й раствор крахмала.

**Методика.** Иодометрическое определение содержания катионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе проводят, используя способ титрование заместителя. В результате реакции:



ионы  $\text{Cu}^{2+}$  замещаются элементарным иодом, причем  $v_{\text{ЭКВ}}(\text{I}_2) = v_{\text{ЭКВ}}(\text{Cu}^{2+})$ .

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции



меньше, чем полуреакции



В связи с этим окислителем в этой реакции должен быть элементный иод, а не катионы меди(II)  $Cu^{2+}$ , а сама реакция должна протекать в обратном направлении. Однако восстановленной формой в этой реакции является выпадающий в осадок иодид меди(I)  $CuI$ , а не катионы  $Cu^+$ , поэтому окислительно-восстановительный потенциал полуреакции



больше, чем полуреакции



Следовательно, в реакции



окислителем является  $Cu^{2+}$ , а не  $I_2$ , и реакция протекает количественно слева направо.

Иод, образовавшийся в результате реакции, оттитровывают стандартизированным раствором тиосульфата натрия. Молярная масса эквивалента меди в этой реакции равна молярной массе меди.

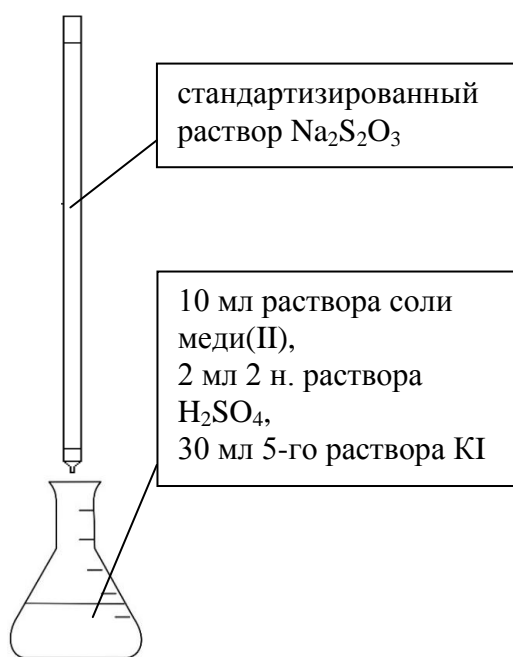


Рис. 5.4. Модуль для иодометрического определения меди(II)

Бюретку промывают и заполняют стандартизированным раствором тиосульфата натрия. Контрольный раствор, содержащий катионы  $Cu^{2+}$  получают у преподавателя в мерной колбе вместимостью 100 мл. Доводят объем полученного раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. С помощью мерной пипетки отбирают аликвоту (10 мл) контрольного раствора, переносят в коническую колбу для титрования вместимостью

100-150 мл, мерным цилиндром добавляют 2 мл 2 н. раствора  $H_2SO_4$ , приливают 30 мл 5%-го раствора  $KI$ . Затем медленно титруют раствором тиосульфата натрия до появления желтой окраски суспензии. Далее приливают 2 мл 1%-го раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. После завершения титрования в колбе останется бледно-желтый осадок  $CuI$ .

Массу меди в контрольном растворе рассчитывают по формуле:

$$m(Cu^{2+}) = \frac{M(Cu^{2+}) \cdot C_H(Na_2S_2O_3) \cdot V_{\text{сред}}(Na_2S_2O_3) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}$$

### *Дихроматометрия*

Это метод окислительно-восстановительного титрования, главным раствором которого является раствор дихромата калия.  $K_2Cr_2O_7$  является стандартным веществом, что позволяет готовить его растворы по точной навеске.

Основная реакция данного метода – это реакция окисления дихроматом в кислой среде, в которой дихромат-ион проявляет свойства довольно сильного окислителя:



Дихроматометрию применяют для определения катионов железа(II) и органических веществ в почвах и водах (окисляемость по дихромату), для определения окислителей, например, нитратов, пероксида водорода, катионов железа(III).

При титровании дихроматом калия кислую среду можно создавать не только при помощи серной кислоты, но и разбавленной (не более 2 н. раствор) хлороводородной кислоты, потому что в отличие от перманганата калия он не окисляет хлорид-ионы до свободного хлора.

Для определения конечной точки титрования в дихроматометрии применяют редокс-индикаторы. Чаще всего в качестве редокс-индикатора используют дифениламин.

## Лабораторная работа №21

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ДИХРОМАТА КАЛИЯ

**Цель работы:** приготовить 250 мл 0,05 н. стандартного раствора дихромата калия.

**Приборы и оборудование:** аналитические весы, бюкс, мерная колба вместимостью 250 мл, воронка, пипетка Пастера.

**Реактивы:** дихромат калия, вода дистиллированная.

**Методика.** Для расчета массы навески дихромата калия вычисляют молярную массу эквивалента этой соли, опираясь на полуреакцию:



$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M \cdot \frac{1}{f}$$

Массу  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , необходимую для приготовления 250 мл 0,05 н. раствора, рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{теор}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{C_{\text{н}} \cdot V \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}$$

Результаты взвешивания записывают в лабораторный журнал:

$$m_{\text{практ.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ г.}$$

Взвешенную на аналитических весах навеску  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл.

Молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора оксалата натрия рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{н}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{0,05 \cdot m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}}$$

## Лабораторная работа №22

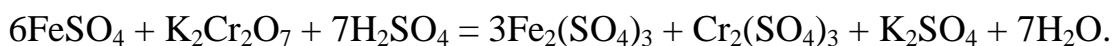
### ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

**Цель работы:** определить содержание катионов железа(II) в мерной колбе вместимостью 100 мл.

**Реактивы:** дихромат калия (стандартный раствор), 1%-й раствор индикатора дифениламина в концентрированной серной кислоте, концентрированный раствор ортофосфорной кислоты, 2 н. раствор серной кислоты.

**Приборы и оборудование:** бюретка вместимостью 25 мл, штатив, мерная пипетка вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 100-150 мл, воронка, химический стакан вместимостью 250 мл (под слив), мерная колба вместимостью 100 мл, мерный цилиндр вместимостью 10 мл, пипетка Пастера.

**Методика.** В ходе дихроматометрического определения содержания  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе протекает реакция:



В колбу для титрования добавляют концентрированную фосфорную кислоту, чтобы образующиеся в результате реакции  $\text{Fe}^{3+}$  связывались в бесцветное комплексное соединение

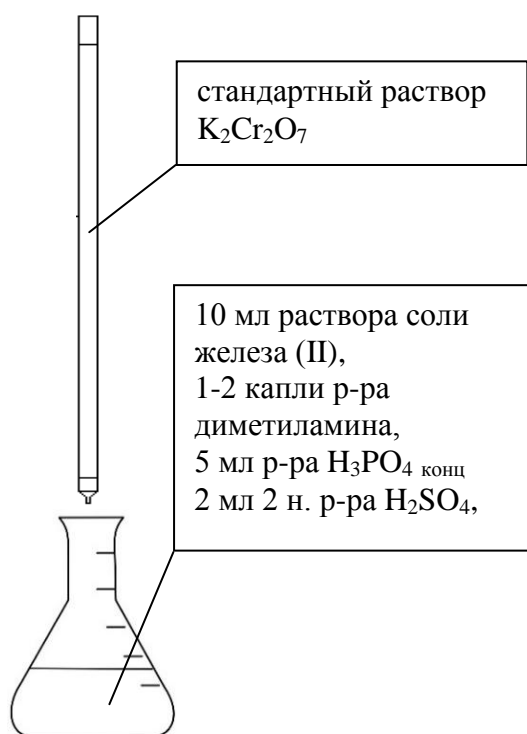
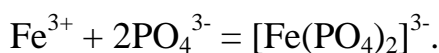


Рис. 5.5. Модуль для дихроматического определения содержания железа(II)

Образование данного комплексного соединения снижает окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , в результате не происходит преждевременное изменение окраски индикатора, а также в растворе не появляется характерная для растворов солей  $\text{Fe}^{3+}$  желтая окраска, которая затрудняет фиксирование конечной точки титрования.

Бюретку промывают и заполняют раствором дихромата

калия. Контрольный раствор, содержащий катионы  $\text{Fe}^{2+}$  получают у преподавателя в мерной колбе вместимостью 100 мл. Доводят объем полученного раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. С помощью мерной пипетки отбирают аликвоту (10 мл) контрольного раствора и переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 100-150 мл. Добавляют *не больше* (!) 1-2 капель раствора дифениламина, с помощью мерного цилиндра приливают 3 мл концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 5 мл 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Содержимое колбы перемешивают и титруют раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Сначала титрование проводят быстро до изменения зеленой окраски раствора в серо-зеленую, затем титруют медленно до появления устойчивого сине-фиолетового цвета раствора.

Массу железа в контрольном растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{M(\text{Fe}^{2+}) \cdot C_{\text{н}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{сред}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_{\text{мерной колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000}$$

## **Контрольные вопросы для обсуждения по теме «Окислительно-восстановительное титрование»**

1. Как определяют фактор эквивалентности в реакциях, используемых в окислительно-восстановительном титровании?
2. Какие вещества относят к редокс-индикаторам?
3. Как связан интервал перехода редокс-индикатора с его стандартным потенциалом?
4. Какие реакции называют автокаталитическими?
5. Что является достоинством, а что недостатком перманганатометрического титрования?
6. Какой окислитель является более сильным окислителем: перманганат калия или иод?
7. Какое вещество используют в качестве восстановителя в иодометрии?
8. Почему перманганат калия и тиосульфат натрия не используют в качестве стандартных веществ?
9. Что может вызывать изменение концентрации раствора тиосульфата натрия при хранении?
10. Какие индикаторы применяют в дихроматометрическом титровании?



## ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

### Зависимость плотности растворов хлороводородной кислоты от их состава (при 20°C)

Плотность, г/мл	Молярная концентрация, моль/л	Плотность, г/мл	Молярная концентрация, моль/л
1,000	0,09872	1,100	6,150
1,005	0,3748	1,105	6,472
1,010	0,6547	1,110	6,796
1,015	0,9391	1,115	7,122
1,020	1,227	1,120	7,449
1,025	1,520	1,125	7,782
1,030	1,817	1,130	8,118
1,035	2,118	1,135	8,459
1,040	2,421	1,140	8,809
1,045	2,725	1,145	9,159
1,050	3,029	1,150	9,505
1,055	3,333	1,155	9,863
1,060	3,638	1,160	10,22
1,065	3,944	1,165	10,59
1,070	4,253	1,170	10,97
1,075	4,565	1,175	11,34
1,080	4,878	1,180	11,73
1,085	5,192	1,185	12,11
1,090	5,509	1,190	12,50
1,095	5,829	1,195	12,90

**Зависимость плотности растворов гидроксида натрия  
от их состава (при 20°C)**

Плотность, г/мл	Молярная кон- центрация, моль/л	Плотность, г/мл	Молярная концентрация, моль/л
1,305	9,092	1,420	13,84
1,310	9,278	1,425	14,07
1,315	9,466	1,430	14,30
1,320	9,656	1,435	14,53
1,325	9,847	1,440	14,77
1,330	10,04	1,445	15,01
1,335	10,23	1,450	15,25
1,340	10,43	1,455	15,49
1,345	10,63	1,460	15,74
1,350	10,83	1,465	15,98
1,355	11,03	1,470	16,23
1,360	11,24	1,475	16,48
1,365	11,45	1,480	16,73
1,370	11,65	1,485	16,98
1,375	11,86	1,490	17,23
1,380	12,08	1,495	17,49
1,385	12,29	1,500	17,75
1,390	12,51	1,505	18,00
1,395	12,73	1,510	18,26
1,400	12,95	1,515	18,52
1,405	13,17	1,520	18,78
1,410	13,39	1,525	19,05
1,415	13,61	1,530	19,31

**Зависимость плотности растворов гидроксида калия  
от их состава (при 20°C)**

Плотность, г/мл	Молярная концентрация, моль/л	Плотность, г/мл	Молярная концентрация, моль/л
1,305	7,36	1,420	10,67
1,310	7,49	1,425	10,82
1,315	7,63	1,430	10,97
1,320	7,77	1,435	11,12
1,325	7,91	1,440	11,28
1,330	8,05	1,445	11,42
1,335	8,19	1,450	11,58
1,340	8,33	1,455	11,73
1,345	8,48	1,460	11,88
1,350	8,62	1,465	12,04
1,355	8,76	1,470	12,19
1,360	8,90	1,475	12,35
1,365	9,05	1,480	12,50
1,370	9,19	1,485	12,66
1,375	9,34	1,490	12,82
1,380	9,48	1,495	12,97
1,385	9,63	1,500	13,13
1,390	9,78	1,505	13,29
1,395	9,93	1,510	13,45
1,400	10,07	1,515	13,60
1,405	10,22	1,520	13,76
1,410	10,37	1,525	13,92
1,415	10,52	1,530	14,08

## Константы диссоциации слабых кислот и оснований (25°C)

## Слабые кислоты

Название кислоты	Формула кислоты	К
Азотистая	$\text{HNO}_2$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
Азотноватистая	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	(I) $1,0 \cdot 10^{-7}$ (II) $1,0 \cdot 10^{-11}$
Борная (орто)	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Бромноватая	$\text{HBrO}_3$	$2 \cdot 10^{-1}$
Бромноватистая	$\text{HBrO}$	$2,06 \cdot 10^{-9}$
Дифосфорная (пирофосфорная)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	(I) $1,4 \cdot 10^{-1}$ (II) $1,1 \cdot 10^{-2}$ (III) $2,1 \cdot 10^{-7}$ (IV) $4,1 \cdot 10^{-10}$
Иодная (орто)	$\text{H}_5\text{IO}_6$	(I) $2 \cdot 10^{-4}$ (II) $7,08 \cdot 10^{-9}$ (III) $2,5 \cdot 10^{-13}$
Иодноватая	$\text{HIO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
Иодноватистая	$\text{HIO}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Кремниевая (мета)	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	(I) $2,2 \cdot 10^{-10}$ (II) $1,6 \cdot 10^{-12}$
Кремниевая (орто)	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	(I) $1,0 \cdot 10^{-10}$ (II) $1,6 \cdot 10^{-12}$ (III) $1 \cdot 10^{-12}$ (IV) $1 \cdot 10^{-12}$
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	(I) $5,6 \cdot 10^{-3}$ (II) $1,7 \cdot 10^{-7}$ (III) $3,0 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая (мета)	$\text{HAsO}_2$	$6 \cdot 10^{-10}$
Селеноводородная	$\text{H}_2\text{Se}$	(I) $1,7 \cdot 10^{-4}$ (II) $1 \cdot 10^{-11}$
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	(II) $1,3 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	(I) $1,54 \cdot 10^{-2}$ (II) $1,02 \cdot 10^{-7}$
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S}$	(I) $9,5 \cdot 10^{-8}$ (II) $1 \cdot 10^{-14}$
Теллуриводородная	$\text{H}_2\text{Te}$	(I) $2,3 \cdot 10^{-3}$ (II) $1 \cdot 10^{-11}$
Тиоциановая	$\text{HCNS}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	(I) $4,27 \cdot 10^{-7}$ (II) $4,68 \cdot 10^{-11}$

Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Фосфористая	$\text{H}_3\text{PO}_3$	(I) $5,1 \cdot 10^{-2}$ (II) $1,8 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная (орто)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	(I) $7,1 \cdot 10^{-3}$ (II) $6,2 \cdot 10^{-8}$ (III) $5,0 \cdot 10^{-13}$
Фосфорноватистая	$\text{H}_3\text{PO}_2$	$8,9 \cdot 10^{-2}$
Фтороводородная	$\text{HF}$	$6,61 \cdot 10^{-4}$
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$
Хлористая	$\text{HClO}_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Циановодородная	$\text{HCN}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	(I) $5,6 \cdot 10^{-2}$ (II) $5,4 \cdot 10^{-5}$

**Слабые основания**

Название основания	Формула основания	K
Алюминия гидроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	(I) $8,3 \cdot 10^{-9}$ (II) $2,1 \cdot 10^{-9}$ (III) $1,38 \cdot 10^{-9}$
Аммиака раствор	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Гидразина раствор	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(I) $3,2 \cdot 10^{-7}$ (II) $6,3 \cdot 10^{-16}$
Гидроксиламина раствор	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$
Железа (II) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	(II) $1,3 \cdot 10^{-4}$
Железа (III) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	(II) $1,82 \cdot 10^{-11}$ (III) $1,35 \cdot 10^{-12}$
Магния гидроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	(II) $2,5 \cdot 10^{-3}$
Марганца гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	(I) $9,1 \cdot 10^{-4}$ (II) $5 \cdot 10^{-4}$
Меди гидроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	(I) $4,5 \cdot 10^{-5}$ (II) $3,4 \cdot 10^{-7}$
Никеля гидроксид	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	(I) $1,3 \cdot 10^{-4}$ (II) $2,5 \cdot 10^{-5}$
Свинца гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	(I) $9,6 \cdot 10^{-4}$ (I) $3,0 \cdot 10^{-8}$
Хрома (III) гидроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	(III) $1,02 \cdot 10^{-10}$
Цинка гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	(I) $4,4 \cdot 10^{-5}$ (II) $1,5 \cdot 10^{-9}$

## Интервалы перехода кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал перехода рН	Индикатор	Интервал перехода рН
Ализариновый красный	3,7-5,2	Нейтральный красный	6,8-8,0
Ализариновый желтый	10,0-12,0	Нильский синий	10,1-11,1
Бромфеноловый синий	3,0-4,6	Тимоловый синий	1,2-2,8 8,0-9,6
Бромтимоловый синий	6,0-7,6	Тропеолин 00	1,3-3,2
Крезоловый красный	0,2-1,8 7,2-8,8	Тропеолин 000	7,6-8,9
Конго красный	3,0-5,2	Тропеолин 0	11,0-13,0
Метилловый зеленый	0,1-2,0	Тимолфталеин	9,3-10,5
Метилловый желтый	2,9-4,0	Феноловый красный	6,8-8,4
Метилловый оранжевый	3,1-4,4	Фенолфталеин	8,0-9,6
Метилловый красный	4,2-6,2	Хлорфеноловый красный	5,0-6,6
Метаниловый желтый	1,2-2,4	$\alpha$ -Нафтолфталеин	7,3-8,7
Малахитовый зеленый	11,5-13,2	<i>n</i> -Нитрофенол	5,6-7,4

## Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах (температура 25°C, давление 101,325 кПа)

Полуреакция восстановления	$E^\circ$ , В
<i>Азот</i>	
$N_2 + 4H_2O + 2e = 2NH_2OH + 2OH^-$	-3,04
$N_2 + 2H_2O + 2H^+ + 2e = 2NH_2OH$	-1,87
$N_2 + 4H_2O + 4e = N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16
$NO_2^- + H_2O + e = NO + 2OH^-$	-0,46
$NO_3^- + 2H_2O + 3e = NO + 4OH^-$	-0,14
$N_2H_4 + 2H_2O + 2e = 2NH_3 + 2OH^-$	0,11
$N_2 + 6H^+ + 6e = 2NH_3$	0,06

$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{NH}_4^+$	0,28
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,41
$2\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,53
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
$2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	0,85
$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,86
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$2\text{NO}_2 + 2\text{e} = 2\text{NO}_2^-$	0,88
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
$\text{NH}_2\text{OH} + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,35
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$	0,12
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,835
$\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{NH}_2\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,30
<b>Алюминий</b>	
$\text{Al}[(\text{OH})_4]^- + 3\text{e} = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1,66
$\text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,26
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e} = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,31
<b>Барий</b>	
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ba}$	-2,91
<b>Бор</b>	
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,87
<b>Бром</b>	
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e} = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	0,50
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76

$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,34
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,59
<b><i>Водород</i></b>	
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
<b><i>Железо</i></b>	
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
<b><i>Иод</i></b>	
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0,14
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,21
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,25
$2\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + \text{OH}^-$	0,49
$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,54
$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	0,55
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,09
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
<b><i>Кадмий</i></b>	
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,81
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
<b><i>Кальций</i></b>	
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
<b><i>Кислород</i></b>	
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,076
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682



$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} = 2\text{OH}^-$	0,88
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
<b><i>Кобальт</i></b>	
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0,277
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,17
$\text{Co}^{3+} + 3\text{e} = \text{Co}$	-0,33
$\text{Co}^{3+} + \text{e} = \text{Co}^{2+}$	1,808
<b><i>Магний</i></b>	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2,363
<b><i>Марганец</i></b>	
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1,179
$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,57
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	692
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257
<b><i>Медь</i></b>	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,337
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e} = \text{CuI}$	0,86
$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	0,203
<b><i>Мышьяк</i></b>	
$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$	0,57
<b><i>Никель</i></b>	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,110
<b><i>Олово</i></b>	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{SnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,108
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	0,151

<b>Полоний</b>	
$\text{Po}^{2+} + 2e = \text{Po}$	0,65
<b>Ртуть</b>	
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2 \text{Hg}$	0,788
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,850
<b>Свинец</b>	
$\text{PbS} + 2e = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0,93
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
<b>Селен</b>	
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,741
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
<b>Сера</b>	
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,10
$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10 \text{OH}^-$	-0,76
$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,311
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,5
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
<b>Серебро</b>	
$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,799

<b>Стронций</b>	
$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$	-2,888
<b>Сурьма</b>	
$\text{SbO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,43
$\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 3e = \text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,353
<b>Теллур</b>	
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
<b>Углерод</b>	
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
<b>Фосфор</b>	
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + e = \text{P(белый)} + 2\text{OH}^-$	-2,05
$\text{P(белый)} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,499
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e = \text{P(белый)} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,411
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e = \text{P(красный)} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
<b>Фтор</b>	
$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2,87
<b>Хлор</b>	
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,359
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,470
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,494
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,630
<b>Хром</b>	
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,913
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
<b><i>Цинк</i></b>	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,763
$\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,441

## СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

**Аликвотная часть (аликвота)** – определенная часть всего приготовленного раствора, отобранная при помощи пипетки, вместимость которой точно известна.

**Бюкс** – небольшой стеклянный сосуд с притертой крышкой.

**Бюретка** – градуированная сверху вниз стеклянная трубка, узкая нижняя часть которой снабжена краном или резиновой трубкой с зажимом.

**Декантация** – способ промывания раствора, при котором промывной раствор сливают на фильтр, не взмучивая осадок.

**Дихроматометрия** – метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на взаимодействии дихромата калия с восстановителями в кислой среде.

**Иодометрия** – метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на окислительных свойствах иода и восстановительных свойствах иодидов.

**Комплексон III** – см. этилендиаминтетраацетат натрия.

**Комплексоны** – органические хелатообразующие реагенты, содержащие в молекуле способные к координации атомы азота, серы или фосфора, а также карбоксильные, фосфоновые, фосфонистые и другие группы.

**Навеска** – небольшая часть средней пробы анализируемого вещества с точно известной массой, которая подвергается всем необходимым операциям в процессе анализа.

**Перманганатометрия** – метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на взаимодействии перманганата калия с восстановителями (главным образом, в кислой среде).

**Пипетка Мора** – узкая стеклянная трубка с расширением посередине, кольцевой меткой на верхней части и узким отверстием в нижнем конце.

**Редокс-индикаторы** – вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала раствора.

**Соль Мора** – гексагидрат сульфата аммония-железа(II)  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , двойная сернокислая соль железа и аммония, неяркие сине-зелёные моноклинные кристаллы.

**Стандартный образец** – материал, в котором с высокой точностью известно содержание определяемого элемента.

**Трилон Б** – см. этилендиаминтетраацетат натрия.

**Фильтрат** – раствор, прошедший сквозь фильтр.

**ЭДТА** – см. этилендиаминтетраацетат натрия.

**Этилендиаминтетраацетат натрия** – (другие названия: ЭДТА, трилон Б, комплексон III, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) белое мелкокристаллическое хорошо растворимое в воде вещество, используют для приготовления титрантов в комплексонометрическом титровании.