

Министерство образования РФ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Ульяновский государственный технический университет

Е.Н. Калюкова

**Осадительное и комплексонометрическое
титрование**

Методические указания к лабораторной работе

Ульяновск 2002

УДК 546 (075.8)
ББК

Рецензент канд. хим. наук. И.А. Дорофеев

Одобрено секцией методических пособий научно-методического
совета университета

Калюкова Е.Н.

Осадительное и комплексонометрическое титрование: Методические
указания к лабораторной работе по аналитической химии. Ульяновск: Ул-
ГТУ, 2003. 28 с.

Методические указания написаны в соответствии с программой курса
«Аналитическая химия» для инженерной подготовки студентов по направле-
нию «Инженерная защита окружающей среды». Работа подготовлена на ка-
федре «Безопасность жизнедеятельности, экология и химия».

УДК 546 (075.8)
ББК

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	3
I. Осадительное титрование.....	4
1. Методы осадительного титрования (осаждения).....	4
2. Приготовление растворов - титрантов.....	6
2.1. Приготовление 0,1 н. раствора нитрата серебра.....	6
2.2. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия.....	6
2.3. Установка концентрации и титра раствора нитрата серебра по точной навеске хлорида натрия.....	6
а) Метод отдельных навесок.....	7
б) Установка титра методом пипетирования.....	7
2.4. Приготовление 0,1 н. раствора роданида аммония (или калия).....	8
3. Метод прямого титрования.....	9
3.1. Работа 1. Аргентометрическое титрование. Определение ионов хлора по методу Мора.....	9
3.2. Работа 2. Аргентометрическое титрование. Определение хлоридов по методу Фаянса.....	10
5. Работа 3. Тиоцианометрическое титрование. Определение серебра по методу Фольгарда.....	11
6. Работа 4. Меркурометрическое титрование. Определение содержания ионов хлора.....	12
7. Метод обратного титрования.....	14
8. Работа 5. Тиоцианометрическое титрование. Определение хлоридов, бромидов и иодидов.....	14
Примеры решения задач.....	15
6. Контрольные вопросы и задачи.....	16
II. Методы комплексообразования.....	17
1. Комплексометрическое титрование (Комплексометрия).....	18
2. Приготовление стандартных растворов комплексометрического титрования.....	20
2.1. Определение титра раствора ЭДТА.....	20
2.2. Установка титра и концентрации раствора трилона Б по стандартному раствору сульфата магния (сульфата цинка).....	21
а) Приготовление стандартного раствора $MgSO_4$ (или $ZnSO_4$).....	21
б) Определение концентрации рабочего раствора трилона Б (ЭДТА).....	21
2.3. Установка титра 0,1 н. раствора трилона Б по стандартному раствору кальция... ..	21
а) Установка титра в присутствии мурексида.....	21
б) Установка титра с индикатором хромоген черным в присутствии комплексоната магния (или цинка).	22
3. Работа 5. Определение жесткости воды. Определение кальция и магния при совместном присутствии.....	23
а) Определение суммы кальция и магния (общей жесткости воды).....	23
Результаты определения общей жесткости воды.....	24
б) Определение кальция.....	24
в) Определение магния.....	24
Экспериментальные данные определения кальция и магния.....	24
г) Определение карбонатной и некарбонатной жесткости воды.....	25
4. Примеры решения задач.....	26
5. Контрольные вопросы и задачи.....	28
ЛИТЕРАТУРА.....	28

I. Осадительное титрование

Гетерогенное равновесие. Растворимость и произведение растворимости малорастворимых соединений (ПР). Влияние ионной силы на растворимость. Условия растворения или выпадения в осадок малорастворимого соединения. Влияние одноименного иона, кислотности среды и комплексообразующих веществ на растворимость малорастворимых соединений.

Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в осадительном титровании. Виды осадительного титрования. Индикаторы, применяемые в осадительном титровании. Кривые титрования в методе осаждения. Вычисление концентрации ионов в точке эквивалентности и вычисление скачка титрования. Зависимость скачка титрования от произведения растворимости электролита.

Объемный или титриметрический метод анализа является одним из методов количественного анализа. В основе этого метода лежит точное измерение объемов растворов двух веществ, реагирующих между собой. Количественное определение с помощью титриметрического метода анализа выполняется довольно быстро, что позволяет проводить несколько параллельных определений и получать более точное среднее арифметическое. По характеру химической реакции, лежащей в основе определения вещества, методы титриметрического анализа подразделяют на следующие группы: метод нейтрализации или кислотно-основного титрования; метод окисления-восстановления; метод осаждения и метод комплексообразования.

1. Методы осадительного титрования (осаждения)

Методы осаждения основаны на взаимодействии определяемого вещества с титрованным раствором осадителя, в результате которого выпадает осадок. Использование этого метода для количественного определения анализируемого вещества возможно только в том случае, если выделяющиеся осадки практически нерастворимы, если реакция образования осадка протекает быстро и если результаты титрования, не искажаются побочными реакциями соосаждения. В основе образования осадков лежит закон действия масс.

Произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимых электролитов при данной температуре есть величина постоянная.

$$\text{ПР}(\text{Kt}_m\text{An}_n) = \text{C}(\text{Kt}^{n+})^m \cdot \text{C}(\text{An}^{m-})^n = \text{const}$$

Если величина произведения концентраций ионов в растворе становится больше значения произведения растворимости, то малорастворимое соединение выпадает в осадок.

В методе осадительного титрования применяются титранты, образующие осадки с определяемыми веществами. При этом используют реакции, дающие осадки с произведением растворимости меньше 10^{-10} . Точку эквивалентности в методах осадительного титрования определяют химическим путем (индикаторами на избыток титранта или исчезновение определяемого вещества), а также инструментальными методами. В методе осаждения приме-

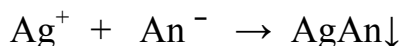
няют следующие типы индикаторов: осадительные, металлохромные (комплексобразующие) и адсорбционные.

Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых заканчивают титрование. *Металлохромные индикаторы* дают с титрантом цветной комплекс, образующийся около точки эквивалентности. Устойчивость этого комплекса должна быть меньше, чем устойчивость осадка, получающегося при осадительном титровании, иначе комплекс с индикатором будет образовываться раньше осадка. *Адсорбционные индикаторы* представляют собой органические соединения, являющиеся слабыми кислотами. Анионы индикатора, адсорбируясь на поверхности положительно заряженных коллоидных частиц, выпадающих в процессе титрования осадков, вызывают изменение цвета поверхности этих осадков. Таким образом, адсорбционные индикаторы вызывают изменение окраски не в растворе, а на поверхности коллоидного осадка, несущего положительный заряд.

Наиболее широкое применение получили следующие виды осадительного титрования:

1. Аргентометрическое титрование, титрант – раствор AgNO_3 .

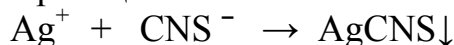
В основе метода лежит реакция образования трудно растворимого галогенида серебра:



Для определения анионов применяют нитрат серебра, для определения катионов серебра – хлорид натрия. Аргентометрическим методом пользуются главным образом для количественного определения галогенид-ионов и ионов серебра.

2. Тиоцианометрическое титрование (роданометрическое), титрант – раствор NH_4CNS .

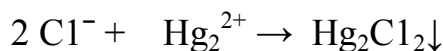
В основе метода лежит реакция:



Роданометрическим методом пользуются для определения галогенид-ионов и серебра. Для определения катионов Ag^+ в качестве стандартного раствора используют роданид (тиоцианат) аммония, для определения галогенидов и других анионов – нитрат серебра и роданид аммония. В качестве индикатора применяют насыщенный раствор железоммонийных квасцов.

3. Меркурометрическое титрование, титрант – раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

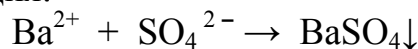
Этот метод основан на реакции осаждения раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ различных анионов:



Меркурометрический метод имеет ряд преимуществ по сравнению с аргентометрическим методом: может применяться для титрования в кислой среде; соли ртути менее дефицитны; меньшее число ионов оказывает влияние на точность определения. Главный недостаток заключается в том, что соли ртути ядовиты. Поэтому при применении меркурометрического титрования необходимо соблюдать особую осторожность и аккуратность.

4. Сульфатометрическое титрование, титрант – раствор BaCl_2 или раствор H_2SO_4 .

Этот метод применяют для анализа солей бария, титруя их раствором H_2SO_4 или для определения сульфатов титрованием раствором соли бария. В основе метода лежит реакция:



В методе сульфатометрического титрования применяют металлохромные индикаторы. Этим методом все чаще заменяют трудоемкий гравиметрический метод анализа по определению сульфатов и солей бария.

В зависимости от способа выполнения осадительного титрования различают следующие виды: прямое, обратное и заместительное титрование.

2. Приготовление растворов - титрантов

2.1. Приготовление 0,1 н. раствора нитрата серебра

Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,1 или 0,05 моль/л (0,1н. или 0,05 н.) получают растворением рассчитанного количества химически чистого кристаллического AgNO_3 в определенном объеме воды или растворением определенной навески химически чистого серебра в химически чистой азотной кислоте. Приготовленный раствор AgNO_3 изменяется при длительном хранении. Под влиянием света разложение нитрата серебра ускоряется, поэтому раствор хранят в склянках из оранжевого стекла или в посуде, обернутой черной бумагой. Концентрацию раствора нитрата серебра определяют по раствору химически чистого хлорида натрия.

2.2. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия

Стандартный раствор хлорида натрия получают растворением точно известного количества химически чистого хлорида натрия в определенном объеме воды. Химически чистый хлорид натрия или чистую соль, полученную из насыщенного раствора хлорида натрия осаждением хлористым водородом, высушивают. Рассчитанную навеску предварительно взвешивают на технических, а затем на аналитических весах и растворяют в мерной колбе. Объем раствора доводят до метки и тщательно перемешивают. Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида натрия по формулам:

$$T(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{V_K}$$

$$C(1/z * \text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(1/z * \text{NaCl}) \cdot V_K}$$

где V_K – вместимость мерной колбы, мл.

2.3. Установка концентрации и титра раствора нитрата серебра по точной навеске хлорида натрия

Концентрацию или титр раствора нитрата серебра по NaCl можно установить двумя способами.

а) Метод отдельных навесок

Титр раствора нитрата серебра по хлориду натрия устанавливают методом прямого титрования в присутствии индикатора – хромата калия. Для того чтобы на титрование пошло не более 25 мл раствора нитрата серебра, необходимо взять определенную навеску хлорида натрия:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{58,44 \cdot 0,1 \cdot V}{1000} (z)$$

где V – объем титранта.

Для титрования берут 3 – 5 навесок высушенного хлорида натрия. Взвешивание проводят на аналитических весах. Отвешенное количество NaCl осторожно пересыпают в коническую колбу и обмывают бюкс 20 – 25 мл дистиллированной воды. Приготовленный раствор нитрата серебра заливают в бюретку, предварительно промытую небольшим количеством этого же раствора. К навеске хлорида натрия, находящейся в конической колбе и растворенной в небольшом количестве воды (~25 мл), прибавляют 1 – 2 мл раствора хромата калия и при энергичном перемешивании титруют раствором AgNO_3 , пока не появится красное не исчезающее окрашивание. Концентрацию раствора нитрата серебра или титр раствора AgNO_3 вычисляют следующим образом:

$$v(1/z \cdot \text{AgNO}_3) = v(1/z \cdot \text{NaCl});$$

$$C(1/z \cdot \text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(1/z \cdot \text{NaCl}) \cdot V(\text{AgNO}_3)}$$

$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{C(1/z \cdot \text{AgNO}_3) \cdot M(1/z \cdot \text{AgNO}_3)}{1000} = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot M(1/z \cdot \text{AgNO}_3)}{M(1/z \cdot \text{NaCl}) \cdot V(\text{AgNO}_3)}$$

б) Установка титра методом пипетирования

Для приготовления 0,1 н. раствора хлорида натрия объемом 100 – 250 мл рассчитывают навеску соли:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{58,44 \cdot 0,1 \cdot V}{1000} (z)$$

Навеску хлорида натрия взвешивают на аналитических весах и осторожно через воронку переносят в мерную колбу, смывают NaCl с воронки дистиллированной водой и растворяют навеску в небольшом количестве воды. После растворения навески раствор доводят водой до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают раствор. Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента NaCl по формулам:

$$T(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{V_K}$$

$$C(1/z \cdot \text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(1/z \cdot \text{NaCl}) \cdot V_K}$$

где V_K – вместимость мерной колбы, мл.

Для титрования отбирают из мерной колбы 2 – 10 мл раствора NaCl, переносят раствор в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, разбавляют водой до 10 мл, добавляют 2-5 капель раствора индикатора хромата калия (каждый раз одинаковое количество). Раствор титруют приблизительно 0,05 н. раствором AgNO₃. Титрование продолжают до тех пор, пока не появится желто-розовое не исчезающее окрашивание. Концентрацию раствора нитрата серебра или титр раствора AgNO₃ вычисляют следующим образом:

$$v(1/z * AgNO_3) = v(1/z * NaCl);$$

$$C(1/z * AgNO_3) = \frac{C(1/z * NaCl) \cdot V(NaCl)}{V(AgNO_3)}$$

$$T(AgNO_3) = \frac{C(1/z * AgNO_3) \cdot M(1/z * AgNO_3)}{1000} = \frac{C(1/z * NaCl) \cdot V(NaCl) \cdot M(1/z * AgNO_3)}{V(AgNO_3)}$$

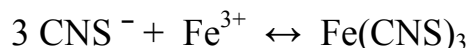
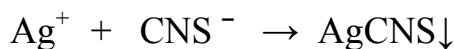
Можно ввести поправку на индикатор, которую определяют холостым опытом. Эта поправка не должна быть более 0,03 – 0,05 мл 0,05 н. раствора AgNO₃.

Оттитрованные растворы содержат серебро, поэтому их следует выливать не в раковину, а в специальную склянку для серебряных остатков

2.4. Приготовление 0,1 н. раствора роданида аммония (или калия)

Раствор точной концентрации роданида аммония приготовить нельзя, так как NH₄CNS гигроскопичен. Поэтому сначала готовят раствор с концентрацией 0,1 н. (или 0,05 н.), взвешивая рассчитанную навеску на технических весах, а затем уже устанавливают титр приблизительно 0,1 н. (0,05 н.) раствора NH₄CNS по стандартному раствору AgNO₃.

Установку титра раствора роданида аммония по нитрату серебра проводят в присутствии железоаммонийных квасцов Fe₂(SO₄)₃ · (NH₄)₂SO₄ · 24 H₂O в качестве индикатора, отличающихся от других солей железа(III) наименьшей склонностью к гидролизу.



Бюретку заполняют раствором роданида аммония. В коническую колбу помещают точно отмеренный объем ранее приготовленного титрованного раствора нитрата серебра известной концентрации (2 – 10 мл), к которому прибавляют 2-4 капли концентрированной азотной кислоты и 5-10 капель насыщенного раствора индикатора. Титрование ведут при энергичном перемешивании. По мере прибавления к титруемому раствору AgNO₃ раствора NH₄CNS в месте падения капель роданида аммония появляется красное окрашивание, исчезающее при перемешивании содержимого колбы. Незадолго до достижения точки эквивалентности цвет раствора переходит в оранжево-красный цвет. В точке эквивалентности раствор приобретает коричнево-красный оттенок. Поправку на индикатор определяют холостым опытом.

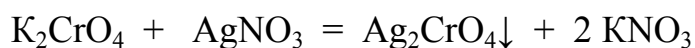
3. Метод прямого титрования

3.1. Работа 1. Аргентометрическое титрование. Определение ионов хлора по методу Мора

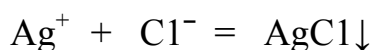
Цель работы: ознакомиться с методом осаждения, освоить методику аргентометрического определения массы хлоридов по методу Мора.

Метод Мора предназначен для определения хлоридов и бромидов. Иодиды и тиоцианаты этим методом не определяют, так как осадки AgI и AgSCN способны адсорбировать индикатор – хромат калия. И поэтому они окрашиваются до точки эквивалентности и имеют нечеткую окраску.

Определение ионов хлора основано на прямом титровании навески анализируемого вещества или его раствора стандартным раствором AgNO₃ в присутствии индикатора – хромата калия или адсорбционного индикатора. Хромат калия с нитратом серебра образует кирпично-красный осадок хромата серебра:



Титрование проводят в нейтральном растворе:



Реактивы:

Нитрат серебра, 0,05 н. титрованный раствор;

Хлорид натрия, 0,1 н. титрованный раствор;

5 %-ный раствор хромата калия;

Ход определения. Рассчитанную навеску хлорида или его раствор переносят в мерную колбу, доводят объем до метки и перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой аликвотную часть полученного раствора (2 – 10 мл), раствор немного разбавляют водой (примерно до 10мл). К раствору прибавляют 3 – 5 капель 5 %-ного раствора хромата калия и титруют при энергичном перемешивании раствором AgNO₃ до тех пор, пока не появится первое исчезающее окрашивание суспензии в слабый красновато-коричневый цвет (до перехода окраски содержимого колбы от лимонно-желтой окраски до темно-розовой окраски).

Титрование повторите 3 раза.

Рассчитайте содержание хлорида натрия в исследуемом растворе.

$$v(1/z * \text{AgNO}_3) = v(1/z * \text{NaCl});$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{C(1/z * \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(1/z * \text{NaCl}) \cdot \frac{V_k}{V_n}}{1000},$$

$$\text{или} \quad m(\text{NaCl}) = \frac{T(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(1/z * \text{NaCl}) \cdot \frac{V_k}{V_n}}{M(1/z * \text{AgNO}_3)},$$

где V_п – объем аликвотной части раствора определяемого вещества,

V_к – общий объем исследуемого раствора.

Экспериментальные данные определения ионов хлора по методу Мора

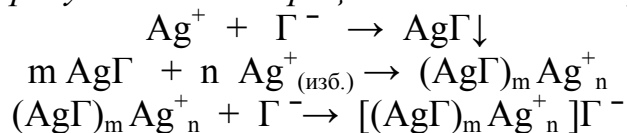
Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем аликвотной части исследуемого раствора	Объем раствора AgNO ₃	Концентрация раствора AgNO ₃	Титр раствора AgNO ₃	Масса NaCl
	мл	мл	мл	моль/л	г/мл	г
1						
2						
3						

Этот метод неприменим в кислых растворах и сильно щелочных растворах. Так как в кислотах хромат калия переходит в дихромат калия, который образует с ионами серебра красный осадок, растворимый в кислотах. В сильнощелочном растворе образуется оксид серебра. Поэтому pH раствора должен быть не меньше 6,5 и не больше 10. Если раствор кислый, то его предварительно нейтрализуют раствором буры или раствором бикарбоната натрия, или оксидом магния.

3.2. Работа 2. Аргентометрическое титрование. Определение хлоридов по методу Фаянса

Цель работы: ознакомиться с методом осаждения, освоить методику аргентометрического определения массы хлоридов по методу Фаянса.

Метод Фаянса основан на прямом титровании галогенидов стандартным раствором AgNO₃ в присутствии адсорбционных индикаторов:



Реактивы:

Нитрат серебра, 0,1 н. титрованный раствор;

Флуоресцеин

Крахмал, 0,5% раствор

Ход определения. Для определения хлорида отбирают аликвотные части исследуемого раствора (2-10 мл), переносят раствор в коническую колбу, прибавляют по 5 капель флуоресцеина и титруют стандартным раствором AgNO₃, непрерывно перемешивая раствор до появления розовато-красного окрашивания жидкости или осадка. Окрашивание жидкости вызывается тем, что часть осадка AgCl удерживается в коллоидно-растворенном состоянии. Поэтому исследуемый раствор можно разбавить до 0,05 н. и к раствору кроме индикатора прибавляют 1-4 мл 0,5% крахмала (или декстрина). При таких условиях переход окраски достаточно отчетлив. По мере прибавления по каплям раствора AgNO₃ титруемая смесь мутнеет. Вблизи точки эквивалентности наблюдается частичная коагуляция коллоидного осадка AgCl. В этот момент титруют еще более внимательно и осторожно, сильно перемешивая содержимое колбы. Титрование заканчивают, когда белый осадок AgCl ок-

рашивается в красный цвет. Титрование выполняют 3 – 4 раза и делают вычисления.

$$Y(1/z * AgNO_3) = v(1/z * NaCl);$$

$$m(NaCl) = \frac{C(1/z * AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot M(1/z * NaCl) \cdot V_k}{1000 \cdot V_n};$$

$$\text{или } m(NaCl) = \frac{T(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot M(1/z * NaCl) \cdot V_k}{M(1/z * AgNO_3) \cdot V_n};$$

где V_n – объем аликвотной части раствора определяемого вещества,
 V_k – общий объем исследуемого раствора.

Таблица 2.

Экспериментальные данные определения ионов хлора по методу Фаянса

Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем аликвотной части исследуемого раствора	Объем раствора $AgNO_3$	Концентрация раствора $AgNO_3$	Титр раствора $AgNO_3$	Масса $NaCl$
	мл	мл	мл	моль/л	г/мл	г
1						
2						
3						

5. Работа 3. Тиоцианометрическое титрование. Определение серебра по методу Фольгарда

Цель работы: ознакомиться с методом осаждения, освоить методику роданометрического определения массы серебра по методу Фольгарда.

Метод Фольгарда – роданометрический метод осадительного титрования, основан на применении в качестве осадителя титрованного раствора, содержащего ионы CNS^- :



Этим методом пользуются для определения галогенов и серебра. В качестве индикатора для определения точки эквивалентности используют раствор железоаммонийных квасцов. Метод может быть использован для определения ионов в кислых растворах, в которых неприменим метод Мора.

Метод Фольгарда – это важнейший метод определения серебра. В нем используется малая растворимость роданида серебра. Анализируемый раствор титруют раствором роданида калия, о конце реакции узнают по образованию красного комплекса $FeCNS^{2+}$. Титрование можно проводить в кислой среде, лучше всего в 0,4 – 0,6 н. растворе азотной кислоты.

Мешающие ионы: никель, кобальт, свинец, медь, ртуть и другие металлы, образующие комплексы с роданид-ионами. Мешают также ионы, связывающие в комплексы ионы серебра и железа(III), а также вещества, окисляющие роданид-ионы.

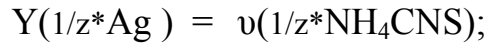
Реактивы:

Железоаммонийные квасцы. Растворяют 140 г соли в 1 л воды, содержащей несколько миллилитров азотной кислоты.

Роданид калия, 0,05 М титрованный раствор. Титр устанавливают по нитрату серебра.

Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 6 моль/л.

Ход определения. К 5 мл анализируемого раствора прибавляют 5-10 капель 6 н. азотной кислоты и 3-5 капель раствора железоаммонийных квасцов. Затем титруют раствором роданида до появления розовой окраски. При приближении к концу титрования раствор надо сильно перемешивать.



$$m(Ag) = \frac{C(1/z * NH_4CNS) \cdot V(NH_4CNS) \cdot M(1/z * Ag)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

$$\text{или } m(Ag) = \frac{T(NH_4CNS) \cdot V(NH_4CNS) \cdot M(1/z * Ag)}{M(1/z * NH_4CNS)} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

$$\text{или } m(Ag) = T(NH_4CNS / Ag) \cdot V(NH_4CNS) \cdot \frac{V_k}{V_n};$$

где V_n – объем аликвотной части раствора определяемого вещества,
 V_k – общий объем исследуемого раствора.

Таблица 3.

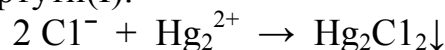
Экспериментальные данные определения серебра по методу
 Фольгарда

Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем аликвотной части исследуемого раствора	Объем раствора NH_4CNS	Концентрация раствора NH_4CNS	Титр раствора NH_4CNS	Титр раствора NH_4CNS по Ag	Масса NaCl
	мл	мл	мл	моль/л	г/мл	г/мл	г
1							
2							
3							

6. Работа 4. Меркурометрическое титрование. Определение содержания ионов хлора

Цель работы: ознакомиться с методом осаждения, освоить методику меркурометрического определения массы хлоридов с использованием адсорбционного индикатора.

Меркурометрическое определение хлоридов основано на образовании труднорастворимых солей ртути(I):



Реактивы:

Хлорид натрия, 0,05 н. стандартный раствор;

Нитрат ртути(I), 0,05 н. титрованный раствор;

Раствор азотной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/л;

Раствор дефинилкарбазона.

**А) Определение концентрации рабочего раствора нитрата ртути(I)
 $Hg_2(NO_3)_2$**

В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой аликвотную часть стандартного раствора хлорида натрия, подкисляют 5-7 мл раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/л и добавляют 8-10 капель индикатора дифенилкарбазона. Затем проводят ориентировочное титрование с точностью до 1 мл. Во время титрования раствор приобретает голубую окраску, которая при переходе через точку эквивалентности становится сине-фиолетовой. Чтобы голубая окраска раствора не мешала фиксированию точки эквивалентности, при повторном титровании индикатор вводят перед концом титрования, когда не дотитровано 1-2 мл. Одним из признаков приближения точки эквивалентности является осветление раствора над осадком. Для расчетов берут среднее значение объемов, пошедших на титрование без учета ориентировочного объема. Молярную концентрацию эквивалента и титр $Hg_2(NO_3)_2$ вычисляют по формулам:

$$\begin{aligned} \nu[1/z * Hg_2(NO_3)_2] &= \nu(1/z * NaCl); \\ C[1/z * Hg_2(NO_3)_2] &= \frac{C(1/z * NaCl) \cdot V(NaCl)}{V[Hg_2(NO_3)_2]} \\ T[Hg_2(NO_3)_2] &= \frac{C(1/z * [Hg_2(NO_3)_2]) \cdot M(1/z * [Hg_2(NO_3)_2])}{1000} = \\ &= \frac{C(1/z * NaCl) \cdot V(NaCl) \cdot M(1/z * [Hg_2(NO_3)_2])}{V[Hg_2(NO_3)_2]} \\ T[Hg_2(NO_3)_2 / Cl^-] &= \frac{C(1/z * [Hg_2(NO_3)_2]) \cdot M(1/z * Cl^-)}{1000} \end{aligned}$$

б) Определение содержания хлорид-ионов в растворе

Полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают аликвотную часть исследуемого раствора, подкисляют 5-7 мл раствора азотной кислоты и добавляют 8-10 капель индикатора дифенилкарбазона. Проводят ориентировочное титрование с точностью до 1 мл. Во время титрования раствор приобретает голубую окраску, которая при переходе через точку эквивалентности становится сине-фиолетовой. Чтобы голубая окраска раствора не мешала фиксированию точки эквивалентности, при повторном титровании индикатор вводят перед концом титрования, когда не дотитровано 1-2 мл. Одним из признаков приближения точки эквивалентности является осветление раствора над осадком. Для расчетов берут среднее значение объемов, пошедших на титрование без учета ориентировочного объема. Содержание хлорид-ионов в растворе рассчитывают по формулам:

$$\begin{aligned} m(Cl^-) &= \frac{C[1/z * Hg_2(NO_3)_2] \cdot V[Hg_2(NO_3)_2] \cdot M(1/z * Cl^-)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n}; \\ \text{или} \quad m(Cl^-) &= T[1/z * Hg_2(NO_3)_2 / Cl^-] \cdot V[Hg_2(NO_3)_2] \cdot \frac{V_k}{V_n}; \end{aligned}$$

где V_n – объем аликвотной части раствора определяемого вещества,
 V_k – общий объем исследуемого раствора.

Таблица 4.

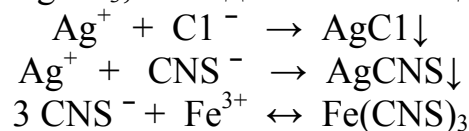
Экспериментальные данные определения ионов хлора

Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем aliquотной части исследуемого раствора	Объем раствора Hg ₂ (NO ₃) ₂	Молярная концентрация эквивалента Hg ₂ (NO ₃) ₂	Титр раствора Hg ₂ (NO ₃) ₂	Масса хлорид-ионов
	мл	мл	мл	моль/л	г/мл	г
1						
2						
3						

7. Метод обратного титрования**8. Работа 5. Тиоцианометрическое титрование. Определение хлоридов, бромидов и иодидов**

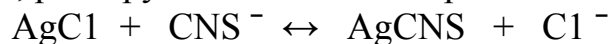
Цель работы: ознакомиться с методом осаждения, освоить методику тиоцианометрического определения массы хлоридов по методу Фольгарда.

Определение хлорид-ионов по методу Фольгарда основано на применение метода обратного титрования. Ионы Cl⁻ сначала осаждают определенным объемом стандартного раствора AgNO₃, взятого в с избытком. Выпадает осадок галогенида серебра. Затем оттитровывают не вступивший в реакцию с хлоридом избыток AgNO₃ стандартным раствором KCNS (или NH₄CNS) в присутствии железоаммонийных квасцов в качестве индикатора. Как только будет прибавлен избыток титрующего реактива, появится красная окраска роданида железа(III). По разности двух объемов раствора нитрата натрия определяют объем раствора AgNO₃, пошедшего на осаждение хлорид-ионов.



Этим методом определение можно проводить даже в сильно кислых растворах.

При определении бромид- и иодид-ионов никакие затруднения не возникают. При определении хлорид-ионов титрование осложняется тем, что хлорид серебра более растворим, чем роданид серебра, поэтому может переходить в это соединение, реагируя с избыточными роданид-ионами:



Чтобы избежать этой реакции, хлорид серебра или отфильтровывают, или кипятят раствор, что вызывает агломерацию частиц осадка, или, наконец, отделяют осадок AgCl от раствора, прибавляя немного нитробензола, который обволакивает частицы осадка, отделяя его, таким образом, от водной фазы.

Реактивы:

Железоаммонийные квасцы, насыщенный раствор (приблизительно 140 г/л);

Нитрат серебра, 0,05 н. титрованный раствор;

Роданид аммония (или калия), 0,05н. (0,1 н.) титрованный раствор;
Нитробензол, чистый

Ход определения. К 5 – 10 мл анализируемого раствора хлорида прибавляют 1 мл 6 н. азотной кислоты и прибавляют в избыточном количестве титрованный раствор нитрата серебра, точно его отмеривая. Вводят в раствор 1 мл нитробензола, 1 мл раствора железоаммонийных квасцов и энергично перемешивают для коагуляции осадка. Избыток ионов серебра титруют раствором роданида до появления оранжевой окраски, сохраняющейся в течение 1 минуты. Цвет раствора можно легко наблюдать, если дать осадку осесть на дно сосуда.

$$Y(1/z \cdot NaCl) = \nu(1/z \cdot AgNO_3) - \nu(1/z \cdot NH_4SCN);$$

$$m(NaCl) = \frac{[C(1/z \cdot AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) - C(1/z \cdot NH_4SCN) \cdot V(NH_4SCN)] \cdot M(1/z \cdot NaCl)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

где V_n – объем аликвотной части раствора определяемого вещества,
 V_k – общий объем исследуемого раствора.

Таблица 4.

Экспериментальные данные определения ионов хлора

Номер пробы	Общий объем исследуемого раствора	Объем аликвотной части исследуемого раствора	Объем раствора $AgNO_3$	Концентрация раствора $AgNO_3$	Объем раствора NH_4CNS	Концентрация раствора NH_4CNS	Масса $NaCl$
	мл	мл	мл	моль/л	мл	моль/л	г
1							
2							
3							

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте молярную концентрацию $Hg_2(NO_3)_2$, если на титрование 0,1050 г $NaCl$ прошло 20,00 мл раствора $Hg_2(NO_3)_2$.

Решение. $2 NaCl + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2Cl_2 \downarrow + 2 NaNO_3$

Расчет результатов прямого титрования можно провести по уравнению:

$$\nu(1/z \cdot NaCl) = \nu[1/z \cdot Hg_2(NO_3)_2]$$

$$\frac{m(NaCl)}{M(NaCl)} = C[1/z \cdot Hg_2(NO_3)_2] \cdot V[Hg_2(NO_3)_2]$$

$$C[1/z \cdot Hg_2(NO_3)_2] = \frac{0,1050 \cdot 1000}{58,5 \cdot 20,00} = 0,0897 \text{ (моль / л)}$$

$$C[Hg_2(NO_3)_2] = 0,1794 \text{ (моль/л)}$$

Пример 2. К навеске хлоридов массой 0,2266 г прибавлено 30 мл 0,1121 н. раствора $AgNO_3$. Избыток раствора нитрата серебра оттитровали 6,50 мл 0,1158 н. NH_4CNS . Рассчитайте массовую долю хлора в анализируемом веществе.

Решение. В данном случае применяется прием обратного титрования (титрование остатка). По условию задачи можем записать следующее соотношение:

$$\nu(1/2 \cdot \text{Cl}^-) = \nu(1/2 \cdot \text{AgNO}_3) - \nu(1/2 \cdot \text{NH}_4\text{SCN});$$

Подставим значения и вычислим массовую долю хлора в анализируемом веществе:

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{[C(1/2 \cdot \text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C(1/2 \cdot \text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})] \cdot M(1/2 \cdot \text{Cl}^-)}{1000};$$

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{[0,1121 \cdot 30 - 0,1158 \cdot 6,50] \cdot 35,5}{1000} = 0,0925 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Cl}^-) = \frac{0,0925}{0,2266} \cdot 100 = 40,82\%$$

Пример 3. Пестицид массой 0,510 г разложили сплавлением с карбонатом натрия и выщелачиванием плава горячей водой. Фторид, содержащийся в пробе осадил в виде PbClF добавлением HCl и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в азотной кислоте. Хлорид-ион осадил добавлением 50,00 мл 0,200 н. раствора нитрата натрия. Осадок AgCl покрыли слоем нитробензола, Избыток AgNO_3 оттитровали, затратив 7,42 мл 0,176 н. раствора NH_4SCN . Рассчитайте массовую долю F и Na_2SeF_6 в пробе.

Решение. В данном случае применяется прием заместительного и обратного титрования. По условию задачи можем записать следующие соотношения:

$$\nu(1/2 \cdot \text{F}^-) = \nu(1/2 \cdot \text{Cl}^-)$$

$$\nu(1/2 \cdot \text{Cl}^-) = \nu(1/2 \cdot \text{AgNO}_3) - \nu(1/2 \cdot \text{NH}_4\text{SCN});$$

$$\nu(1/2 \cdot \text{Cl}^-) = 50,00 \cdot 0,200 - 7,42 \cdot 0,176 = 8,694 \text{ ммоль/л}$$

$$m(\text{F}) = 19 \cdot 8,694 \cdot 10^{-3} = 0,165 \text{ г}; \quad \omega(\text{F}) = 0,165/0,510 \cdot 100 = 32,39\%$$

$$\nu(\text{Na}_2[\text{SeF}_6]) = 1/6 \cdot \nu(\text{F}^-) = 8,694/6 = 1,449 \text{ ммоль}$$

$$m(\text{Na}_2[\text{SeF}_6]) = 239 \cdot 1,449 \cdot 10^{-3} = 0,346 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Na}_2[\text{SeF}_6]) = 0,346/0,510 \cdot 100 = 67,9\%$$

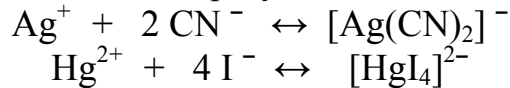
6. Контрольные вопросы и задачи

1. Какие реакции лежат в основе метода осаждения? Какие требования к ним предъявляются?
2. Какая соль более растворима в воде оксалат кальция или фосфат кальция и во сколько раз?
3. Выпадет ли осадок гидроксида марганца(II), если к 20 мл раствора с концентрацией
4. Классификация методов осаждения.
5. Какие реакции лежат в основе метода Мора, Фаянса, Фольгарда?
6. Какие типы индикаторов применяются в осадительном титровании?
7. На чем основано применение хромата калия в качестве индикатора при титровании хлоридов раствором нитрата серебра? Почему нельзя проводить количественное определение по методу Мора а) в кислой среде, б) в щелочной среде?
8. На чем основано применение железоаммонийных квасцов в качестве индикатора?

9. Каков механизм действия адсорбционных индикаторов в аргентометрии? Какие вещества применяются в качестве адсорбционных индикаторов?
10. В чем сущность аргентометрического метода а) метод Мора; б) метод Фаянса? Укажите условия применения этих методов.
11. Как можно приготовить титрованные растворы аргентометрического метода?
12. В чем сущность тиоцианометрического (роданометрического) метода определения серебра и галогенидов? Какие реакции лежат в основе этого метода?
13. Какие реакции положены в основу меркурометрического метода. Стандартные растворы метода и индикаторы.
14. Для приготовления 200 мл раствора хлорида натрия взята навеска 0,1228 г. На титрование 5 мл раствора хлорида натрия израсходовано 5,18 мл раствора нитрата серебра. Вычислите молярную концентрацию раствора нитрата серебра, его титр и титр по NaCl.
15. На титрование 10 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,098 моль/л пошло 9,5 мл раствора роданида аммония. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора роданида аммония.
16. К определяемому раствору прилили 25 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,0505 моль/л. На титрование избытка раствора нитрата серебра пошло 10 мл раствора роданида калия с молярной концентрацией 0,05 моль/л. Рассчитайте массу хлорида натрия в исследуемом растворе.

II. Методы комплексообразования

Методы комплексообразования основаны на реакциях, в результате которых между катионами и анионами образуются комплексные ионы:



Комплексы, полученные в результате этих реакций, должны быть устойчивыми. Устойчивость комплексов определяется константой нестойкости или константой устойчивости (константой образования – β):

$$K_{\text{н.} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

$$K_{\text{н.} [\text{HgI}_4]^{2-}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]} = 1,38 \cdot 10^{-30}$$

$$K_{\text{уст.} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2} = 1,0 \cdot 10^{21} = \beta$$

$$K_{\text{уст.} [\text{HgI}_4]^{2-}} = \frac{[\text{HgI}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4} = 7,25 \cdot 10^{29} = \beta$$

Чем меньше константа нестойкости или чем больше константа устойчивости, тем более устойчивый комплексный ион образуется и тем больше вероятность применения его в объемном анализе. При титровании концентрация титруемых ионов постепенно уменьшается, а концентрация реагирующих с ними ионов рабочего раствора постепенно увеличивается. Если реакция идет в несколько стадий, то на кривой титрования будет несколько ступеней. Для определения точки эквивалентности применяют индикаторы, которые дают

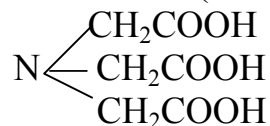
либо окрашенные, либо нерастворимые соединения с определяемым веществом. Причем эти соединения индикатора должны быть менее прочными, чем соединения, получаемые по основной реакции титрования.

В настоящее время наиболее широко применяется метод комплексонометрии, основанный на реакциях, осуществляемых с помощью комплексонов.

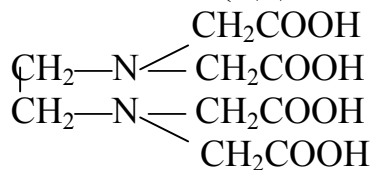
1. Комплексонометрическое титрование (Комплексонометрия)

Метод комплексонометрии основан на реакциях, которые сопровождаются образованием комплексных соединений катионов с органическими реагентами – комплексонами. При этом образуются комплексные соединения, которые называют внутрикомплексными или хелатными комплексными соединениями. Комплексонами называют органические соединения, представляющие собой производные аминополикарбоновых кислот.

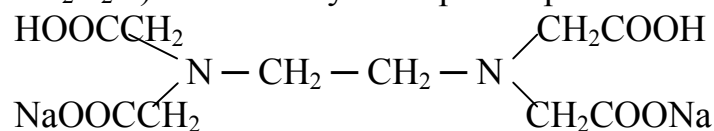
Например: нитрилотриуксусная кислота (НТА или H_3Y) – *комплексон I*



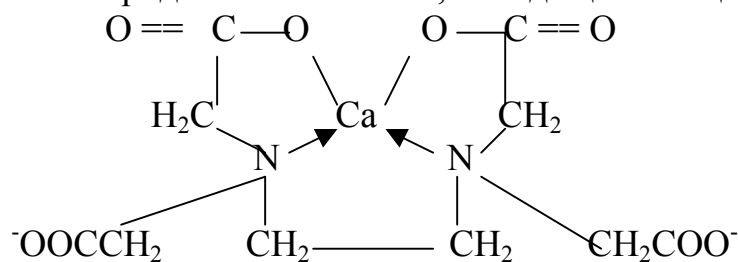
Этилендиамминтетрауксусная кислота (ЭДТУК или H_4Y) – *комплексон II*



На практике наиболее часто применяют двунариевую соль этилендиамминтетрауксусной кислоты - *комплексон III* или трилон Б (Na-ЭДТА или ЭДТА, сокращенно Na_2H_2Y) в связи с лучшей растворимостью ее в воде:

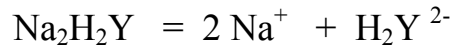


ЭДТА образует со многими катионами металлов устойчивые малодиссоциированные растворимые в воде внутрикомплексные соли. В комплексах часть связей носит ионный характер, часть – донорно-акцепторный. Трилон Б с ионами металлов любого заряда образует четырех- пяти- или шестикоординационный комплекс с пятичленными циклами. Атом металла находится в окружении атомов кислорода и атомов азота, находящихся в цис-положении.

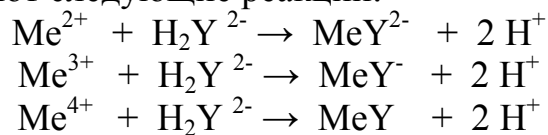


Устойчивость комплексов с ЭДТА возрастает с увеличением заряда центрального иона, поэтому однозарядные катионы комплексонометрически в водных растворах не определяют.

Метод, в котором используют трилон Б, называют трилонометрией. Трилонометрический метод основан на мгновенном образовании малодиссоциированных комплексных соединений различных катионов с трилоном Б. Трилон Б представляет белый растворимый в воде порошок. Растворы трилона Б очень устойчивы, поэтому можно применять довольно разбавленные растворы (0,0001 М). В водном растворе трилон Б диссоциирует и имеет кислую реакцию.

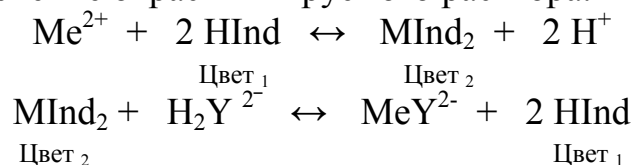


В реакциях комплексообразования реакции между трилоном Б и ионами металлов протекают стехиометрически в соотношении 1 : 1. Следовательно, молярная масса эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молярным массам. При титровании ЭДТА солей металлов-комплексообразователей протекают следующие реакции:



Из приведенных реакций следует, что на 1 моль ионов металла, независимо от степени окисления металла, идет 1 моль трилона Б и освобождается 2 моль ионов водорода. Образующиеся комплексные соединения различаются лишь по заряду. Ионы водорода понижают рН раствора, в результате повышения кислотности среды требуемого комплексного соединения может не получиться. Поэтому титрование проводят в буферном растворе, поддерживающем определенное значение рН. Все это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов.

Для определения точки эквивалентности при комплексонометрическом титровании часто используют металл-индикаторы, представляющие собой органические красители, образующие с катионами определяемых металлов растворимые в воде окрашенные комплексы. Эти комплексные соединения менее устойчивы, чем внутрикомплексные соли, которые образуются при титровании раствора катиона комплексоном. В точке эквивалентности комплексное соединение индикатора разрушается, индикатор выделяется в свободном виде, а определяемый катион образует комплексное соединение с комплексоном. Окраска комплексного соединения индикатора и катиона отличается от окраски свободного индикатора, поэтому в точке эквивалентности происходит изменение окраски титруемого раствора.



Наиболее широкое применение имеет хромоген черный. В зависимости от рН раствора существуют три окрашенные формы этого красителя. При рН < 6 раствор имеет винно-красный цвет, при рН = 7-11 – синий цвет, при рН > 11,5 – желто-оранжевый цвет. В слабо щелочном растворе хромоген черный образует с ионами магния, цинка и некоторыми другими катионами интенсивно окрашенные винно-красные комплексы. При рН 8-10 переход

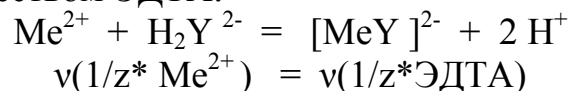
окраски индикатора из винно-красной в синюю окраску проявляется наиболее отчетливо.

Титрование ЭДТА проводится при строго определенных условиях, из которых большое значение имеет рН титруемого раствора. В сильно кислых растворах образуются менее устойчивые комплексные соединения, а в сильно щелочных растворах образуются осадки гидроксидов определяемых катионов. Поэтому для поддержания рН на определенном уровне титрование проводят в присутствии буферного раствора, отвечающего определенному значению рН. Титрование большинства катионов проводят в аммиачной буферной среде при рН = 8 – 9. Иногда наряду с буферным раствором добавляют вспомогательный комплексообразователь, например тартрат натрия, триэтиламин, цитрат и ацетат натрия.

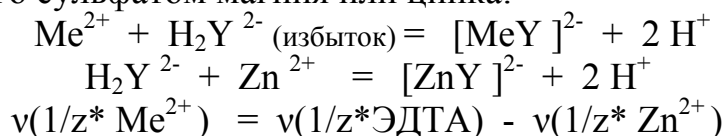
Некоторые металлы (Co, Ni, Cu, Al) образуют слишком прочные комплексы с индикатором, окраска раствора изменяется необратимо. Поэтому данные металлы титруют в присутствии другого индикатора или используют метод обратного титрования. К раствору прибавляют определенное количество трилона Б, избыток которого титруют раствором соли магния или цинка. Метод обратного титрования применяют и в том случае, если металлы (Pb, Hg, In и др.) образуют слабо окрашенные комплексы с ЭДТА,

Комплексонометрическое титрование может быть выполнено различными методами:

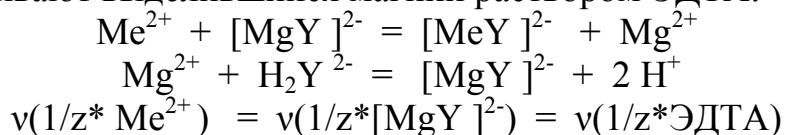
а) *методом прямого титрования* – определяемый металл оттитровывают эквивалентным количеством ЭДТА:



б) *методом обратного титрования* – добавляют избыток комплексона и оттитровывают его сульфатом магния или цинка:



в) *методом заместительного титрования* – к определяемому иону металла добавляют раствор относительно малоустойчивого комплексоната магния и оттитровывают выделившийся магний раствором ЭДТА:



2. Приготовление стандартных растворов комплексонометрического титрования

2.1. Определение титра раствора ЭДТА

В качестве титрантов в комплексонометрическом титровании используют растворы: трилона Б (0,1 М; 0,05 М; 0,01 М), сульфата магния (0,1 н.; 0,01 н.), сульфата цинка (0,1 н.; 0,01 н.). Раствор ЭДТА готовят из точной навески х. ч. трилона Б или двуназриевой соли этилендиаминтетрауксусной

кислоты ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на дистиллированной воде свободной от примесей солей кальция и магния.

$$M(\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,25 \text{ г/моль},$$

Для установки титра ЭДТА применяют химически чистые: карбонат кальция, оксид цинка, цинк, сульфат цинка или сульфат магния.

2.2. Установка титра и концентрации раствора трилона Б по стандартному раствору сульфата магния (сульфата цинка)

а) Приготовление стандартного раствора MgSO_4 (или ZnSO_4)

Рассчитывают массу $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л:

$$m(\text{MgSO}_4) = \frac{C(1/z * \text{MgSO}_4) \cdot M(1/z * \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_K}{1000}$$

где V_K – объем мерной колбы, мл.

Рассчитанное количество соли взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки. Раствор тщательно перемешивают. Если навеска отличается от расчетной навески, то производят перерасчет по формулам:

$$T(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{V_K}; \quad C(1/z * \text{MgSO}_4) = \frac{T(\text{MgSO}_4) \cdot 1000}{M(1/z * \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}$$

б) Определение концентрации рабочего раствора трилона Б (ЭДТА)

Проведение титрования. Отбирают аликвотную часть раствора MgSO_4 , добавляют мерным цилиндром 5 мл аммиачной буферной смеси, щепотку индикатора эриохром черного Т. Смесь титруют трилоном Б до тех пор, пока винно-красная окраска не перейдет в ярко-голубую. Расчет концентрации рабочего раствора ЭДТА и титр по определяемому веществу (например, по кальцию) выполняют по формуле:

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(\text{ЭДТА})}$$

$$T(\text{ЭДТА} / \text{Ca}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{Ca})}{1000}$$

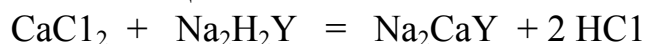
2.3. Установка титра 0,1 н. раствора трилона Б по стандартному раствору кальция

Установку титра по кальцию можно проводить двумя методами: а) по мурексиду, б) с индикатором хромоген черным в присутствии комплексоната магния (или цинка).

а) Установка титра в присутствии мурексида

Определение основано на образовании ионами кальция с мурексидом малодиссоциированного, прочного комплексного соединения (при $\text{pH} \approx 12$), окрашенного в малиновый цвет. При титровании кальций связывается трило-

ном Б в еще менее диссоциированный комплекс и мурексид окрашивает щелочной раствор в фиолетовый цвет:



Приготовление стандартного раствора кальция. 5,0045 г CaCO_3 х. ч. высушенного до постоянной массы при 100 – 105 °С помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в 20 мл концентрированной HCl , доводят объем раствора до 1 л и тщательно перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 2,004 мг кальция, т. е. Раствор является точно 0,1 н.

Проведение титрования. 20 – 30 мл стандартного раствора кальция разбавляют водой до объема 100 мл, прибавляют 5 мл 1 н. раствора NaOH (до рН 12), 0,05 – 0,1 г смеси мурексида с NaCl (внося ее небольшими порциями шпателем до розового окрашивания раствора) и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до отчетливого перехода розовой окраски раствора в лилово-фиолетовую.

Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{CaCl}_2) \cdot V_1(\text{CaCl}_2)}{V_2(\text{ЭДТА})}$$

V_1 – объем стандартного раствора соли кальция, взятый для титрования, мл;

V_2 – объем 0,1 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл.

б) Установка титра с индикатором хромоген черным в присутствии комплексоната магния (или цинка).

При прямом титровании кальция трилоном Б в присутствии индикатора хромоген черного переход окраски в точке эквивалентности недостаточно четок. Ввиду этого рекомендуют в исследуемый раствор прибавлять небольшое количество комплексоната магния (или цинка). Вследствие протекающей реакции вытеснения кальцием магния (или цинка) переход окраски хромоген черного становится отчетливым, так как конец титрования устанавливается по исчезновению из раствора ионов магния (или цинка).

Приготовление раствора для установки титра. Раствор комплексоната магния (или цинка): к 10 мл 0,1 н. раствора MgSO_4 (или ZnSO_4) добавляют 10 мл 0,1 н. раствора трилона Б. Смесь нейтрализуют гидроксидом натрия до рН = 8-9 (по фенолфталеину или универсальной индикаторной бумаге), затем добавляют 0,5 мл буферной смеси и индикатор хромоген черный. Если окраска раствора грязно-фиолетовая, то комплексонат годен к употреблению. Если окраска раствора синяя, то следует добавить MgSO_4 (или ZnSO_4) до появления грязно-фиолетовой окраски, если же раствор имеет сиреневую окраску, добавляют трилон Б.

Проведение титрования. 25 мл стандартного раствора кальция нейтрализуют 25 % раствором NH_4OH по метиловому красному, добавляют 2 мл буферного раствора, 2 мл комплексоната магния (или цинка) и до 100 мл воды. Титруют трилоном Б в присутствии индикатора хромогена черного до синего окрашивания, добавляют еще небольшое количество индикатора и дотитро-

вызывают до синего окрашивания. Рассчитывают концентрацию раствора ЭДТА. При отсутствии резких колебаний температур концентрацию и титр раствора можно проверять через 5 – 6 месяцев.

3. Работа 5. Определение жесткости воды. Определение кальция и магния при совместном присутствии

Константы устойчивости комплексных соединений кальция и магния с трилоном Б различаются на два порядка ($2 \cdot 10^{11}$ и $2 \cdot 10^9$), поэтому эти ионы нельзя оттитровать отдельно, используя только различие в константах устойчивости комплексов. Титруя исследуемый раствор при $\text{pH} = 10$ с эриохромовым черным Т определяют сумму кальция и магния. В другой аликвотной части, создавая $\text{pH} \approx 12$ с помощью NaOH, осаждают магний в виде гидроксида. В растворе определяют кальций в присутствии мурексида (флуорексона или кальциона).

По разности объемов, пошедших на титрование, определяют магний.

Реактивы: стандартный раствор ЭДТА, 0,05 М;

аммиачный буферный раствор с $\text{pH} 10$;

растворы NaOH или KOH, 2 М;

металлоиндикаторы – эриохромовый черный Т; мурексид; флуорексон;

кальцион (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100)

а) Определение суммы кальция и магния (общей жесткости воды)

Ход определения. Пипеткой отбирают 10 мл анализируемого раствора и переносят в коническую колбу вместимостью 100 – 250 мл, прибавляют 2 – 3 мл буферного раствора с $\text{pH} 10$ и 15 мл воды. К раствору прибавляют на кончике шпателя смеси эриохромового черного Т с хлоридом натрия. Раствор перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в голубую.

Измерив объем трилона Б, пошедший на титрование данной порции воды, результат титрования запишите и внесите в таблицу 5. Если результаты титрования совпадают ($\Delta V \leq 0,1$ мл), то рассчитайте общую жесткость воды. В противном случае оттитруйте еще одну пробу воды. Найдите среднее значение объема раствора трилона Б и по закону эквивалентов рассчитайте общую жесткость воды (ммоль/л):

$$C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1}$$

$$Ж_{\text{общ.}} = C[1/z * (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})] \cdot 10^3 = 2 \cdot [C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})] \cdot 10^3$$

где V_1 – объем анализируемой воды, мл;

V_2 - объем раствора трилона Б, мл;

C_2 – молярная концентрация раствора трилона Б, моль/л;

10^3 – коэффициент перевода моль/л в ммоль/л.

Результаты определения общей жесткости воды

Номер опыта	Объем раствора трилона Б	Молярная концентрация трилона Б	Объем исследуемой пробы воды	Общая жесткость воды
	V_2	C_2	V_1	J_0
	мл	моль/л	мл	ммоль/л
1				
2				
3				

б) Определение кальция.

Пипеткой отбирают 10 мл анализируемого раствора и переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл. В колбу добавляют 2- 3 мл раствора NaOH или KOH, разбавляют раствор примерно до 25 мл. К раствору добавляют 20 – 30 мг индикаторной смеси мурексида или флуорексона с хлоридом натрия и раствор титруют трилоном Б до изменения окраски раствора от одной капли раствора титранта. При использовании мурексида окраска изменяется из розовой в фиолетовую: при использовании флуорексона – из желтой с зеленой флуоресценцией в бесцветную или розовую с резким уменьшением интенсивности флуоресценции.

в) Определение магния.

Объем титранта, пошедший на титрование магния, можно вычислить по разности объемов трилона Б, пошедшей на титрование при pH 10 и при pH 12. Найдите среднее значение объема раствора трилона Б и по закону эквивалентов рассчитайте массу кальция и магния в растворе

$$m(Me) = \frac{V_2 \cdot C_2}{1000} \cdot M(Me) \cdot \frac{V_x}{V_1}$$

где V_1 – объем анализируемого раствора (аликвотная часть), мл;

V_x – объем мерной колбы, из которой отбирали аликвотную часть раствора, мл

V_2 - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл;

C_2 – молярная концентрация раствора трилона Б, моль/л;

$M(Me)$ – молярная масса определяемого вещества, г/моль.

Таблица 6.

Экспериментальные данные определения кальция и магния

Номер опыта	Объем исследуемой пробы раствора	Молярная концентрация трилона Б	Объем раствора трилона Б, пошедший на титрование			Масса	
			мл			г	
	мл	моль/л	Ca ²⁺ и Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1							
2							
3							

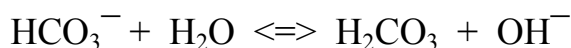
2) *Определение карбонатной и некарбонатной жесткости воды*

Карбонатную жесткость воды (J_K) определяют титрованием исследуемой воды раствором соляной кислоты. При этом растворенные в воде гидрокарбонаты количественно реагируют с соляной кислотой по уравнению:



В две конические колбы с помощью мерной колбы отмерьте по 100 мл жесткой воды или водопроводной воды. Добавьте к исследуемой воде 2-3 капли раствора индикатора метилового оранжевого. Метилоранжевый изменяет свою окраску от красной при $pH < 3,1$ до желтой при $pH > 4,4$. В точке перехода метилоранжевый имеет оранжевую окраску.

Анион HCO_3^- в воде гидролизуеться:



Поэтому вода, содержащая гидрокарбонаты кальция и магния, имеет щелочную реакцию среды. Добавленный к воде метилоранжевый окрашивает ее в желтый цвет. При титровании исследуемой воды раствором соляной кислоты протекает реакция нейтрализации:



Количество ионов OH^- эквивалентно концентрации ионов HCO_3^- , следовательно, и концентрации гидрокарбонатов кальция и магния.

Оттитруйте подготовленную пробу раствором соляной (хлороводородной) кислоты известной концентрации при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не приобретет оранжевую окраску (но не розовую). Результат титрования запишите. Оттитруйте исследуемую воду во второй колбе. Если результаты двух титрований совпадут ($\Delta V \leq 0,1$ мл), то вычислите карбонатную жесткость воды. Если результаты двух титрований не совпадают, то оттитруйте еще одну или две пробы воды.

Карбонатную или временную жесткость воды (ммоль/л) рассчитайте, используя закон эквивалентов:

$$J_K = \frac{V_2 \cdot C_2}{V_1} \cdot 10^3$$

где V_1 – объем анализируемой воды, мл;

V_2 - объем раствора соляной кислоты, мл;

C_2 – молярная концентрация эквивалента или молярная концентрация раствора HCl , моль/л;

10^3 – коэффициент перевода моль/л в ммоль/л.

Некарбонатную жесткость воды ($J_{НК}$) определяют по разности:

$$J_{НК} = J_0 - J_K$$

Результаты опыта сведите в таблицу 6.

Таблица 6.

Экспериментальные данные определения различных видов жесткости воды

Номер опыта	Объем исследуемой пробы воды	Объем раствора соляной кислоты	Молярная концентрация соляной кислоты	Жесткость воды		
				Карбо-натная	Некарбо-натная	Общая
	V_1	V_2	C_2	J_K	J_{HK}	J_0
	мл	мл	моль/л	ммоль/л		
1						
2						
3						

4. Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора трилона Б (ЭДТА) по CaO, если на титрование навески карбоната кальция массой 0,1045 г пошло 21,06 мл раствора ЭДТА.

Для расчета можно использовать метод прямого титрования. По закону эквивалентов:

$$v(1/z \cdot CaCO_3) = v(1/z \cdot ЭДТА)$$

Но поскольку ионы металлов и ЭДТА реагируют в соотношении 1 : 1, то фактор эквивалентности для этих веществ равен единице. Поэтому можно записать:

$$v(CaCO_3) = v(ЭДТА)$$

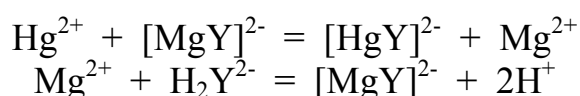
$$\frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} = C(ЭДТА) \cdot V(p - paЭДТА)$$

$$C(ЭДТА) = \frac{0,1045 \text{ г} \cdot 10^3}{100 \text{ г/моль} \cdot 21,06 \text{ мл}} = 0,0496 \text{ моль/л}$$

$$T(ЭДТА/CaO) = \frac{C(ЭДТА) \cdot M(CaO)}{1000} = \frac{0,0496 \text{ моль/л} \cdot 56 \text{ г/моль}}{1000} = 0,00278 \text{ г/мл}$$

Задача 2. К 25 мл раствора нитрата ртути(II) добавили избыток комплексо-ната магния. На титрование выделившихся ионов магния пошло 2,45 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,05145 моль/л. Вычислите для исходного раствора: а) молярную концентрацию ЭДТА; б) массовую кон-центрацию (в г/л); в) молярную концентрацию раствора ЭДТА в реакции титрования хлоридов; г) титр нитрата ртути(II) по хлору.

При выполнении указанных действий в системе протекают следующие ре-акции:



Расчет проводят по методу заместительного титрования:

$$\begin{aligned} v(Hg^{2+}) &= v(Mg^{2+}) = v(ЭДТА) \\ v(Hg^{2+}) &= v(ЭДТА) \end{aligned}$$

$$C_1[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot V_1([\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]) = C_2(\text{ЭДТА}) \cdot V_2(\text{ЭДТА})$$

$$а) C_1[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = \frac{2,45 \cdot 0,05145}{25} = 0,0462 (\text{моль} / \text{л})$$

$$б) C_m = C[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0,0462 \cdot 324,6 = 15 (\text{г} / \text{л})$$

В реакции титрования хлоридов фактор эквивалентности нитрата ртути равен $\frac{1}{2}$:



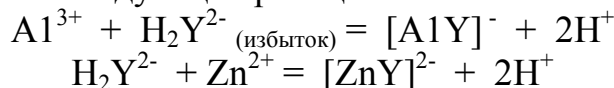
поэтому молярная концентрация нитрата ртути будет равна:

$$в) C[1/z \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 2 \cdot 0,0462 = 0,0924 (\text{моль} / \text{л})$$

$$T[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 / \text{Cl}] = \frac{C[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot M(\text{Cl})}{1000} = \frac{0,0924 \cdot 35,5}{1000} = 0,003276 (\text{г} / \text{мл})$$

Задача 3. Вычислите массовую Al_2O_3 в силикате, если навеску силиката массой 1,022 г перевели в раствор и добавили 25,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,2151 моль/л, а на титрование избытка ЭДТА пошло 9,85 мл раствора сульфата цинка с молярной концентрацией 0,1015 моль/л.

В системе протекают следующие реакции:



Расчет следует выполнять по методу обратного титрования:

$$v(\text{Al}^{3+}) = v(\text{ЭДТА}) - v(\text{Zn}^{2+})$$

$$v(\text{Al}^{3+}) = 0,2151 \cdot 25,00 - 0,1015 \cdot 9,85 = 4,3777 (\text{ммоль})$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = v(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} \cdot v(\text{Al}^{3+}) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 4,3777 \cdot 102 \cdot 10^{-3} = 0,2233 (\text{г})$$

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,2233 / 1,022 = 0,2184 = 21,84 \%$$

Задача 4. Определите молярные концентрации эквивалента ионов кальция и магния, обуславливающие жесткость воды. При нахождении суммарного количества Ca^{2+} и Mg^{2+} на титрование 20 мл воды 19,2 мл ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/л в присутствии хромогена черного Т и аммиачного буферного раствора. К другой порции воды объемом 20,00 мл добавили гидроксид натрия для осаждения гидроксида магния и 20,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. На титрование избытка ЭДТА пошло 12,15 мл раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,0485 моль/л.

Для определения общего количества кальция и магния расчет ведем по методу прямого титрования:

$$v(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = v(\text{ЭДТА})$$

$$C[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})$$

$$C[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = \frac{0,0500 \cdot 19,20}{20,00} = 0,0480 (\text{моль} / \text{л})$$

Содержание кальция в воде определяют по методу обратного титрования:

$$v(\text{Ca}^{2+}) = v(\text{ЭДТА}) - v(\text{CaCl}_2)$$

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \frac{0,0500 \cdot 20,00 - 0,0485 \cdot 12,15}{20,00} = 0,0205 (\text{моль} / \text{л})$$

Содержание магния определяют по разности концентраций:

$$C[Ca^{2+} + Mg^{2+}] - C(Ca^{2+}) = C(Mg^{2+}) = 0,0480 - 0,0205 = 0,0275 \text{ (моль/л)}$$

$$C(1/z * Mg^{2+}) = 2 \cdot 0,0275 = 0,0550 \text{ (моль/л)} = 55,0 \text{ (ммоль/л)}$$

$$C(1/z * Ca^{2+}) = 2 \cdot 0,0205 = 0,0410 \text{ (моль/л)} = 41,0 \text{ (ммоль/л)}$$

5. Контрольные вопросы и задачи

1. Какой метод титрования называется комплексонометрическим? Какие вещества можно определять этим методом?
2. Какие органические реактивы называются комплексонами? Требования к веществам, применяемым в качестве титрантов. Какие группы в комплексонах определяют их способность образовывать комплексы? Какой тип комплексных соединений образуется в данном случае? От чего зависит их устойчивость?
3. Что такое трилон Б? Какими характерными свойствами обладают комплексные соединения катионов металлов с ЭДТА?
4. Какие вещества могут использоваться как установочные для трилона Б?
5. Какие индикаторы применяют в комплексонометрическом титровании? На чем основано их действие?
6. Какие условия необходимо особенно тщательно соблюдать при комплексонометрическом титровании? Какие буферные растворы часто применяются в этом методе?
7. Какие виды титрования используют в комплексонометрии?
8. Жесткость воды. На чем основано комплексонометрическое определение общей жесткости воды?

ЛИТЕРАТУРА

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Кн. 2, М., Химия, 1976.
2. Основы аналитической химии. В 2 кн. /под ред. Ю. А. Золотова. М.,: Высш. шк., 2000.
3. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. В 2 ч., М.: Высш. шк. 1982.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство. /под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высш. шк., 2001.

Учебное издание
Калюкова Евгения Николаевна
Осадительное и комплексонометрическое титрование
Методические указания к лабораторной работе по аналитической химии

Корректор

Подписано в печать .12.02. Формат 60x84/16. Бумага писчая. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ .
Ульяновский государственный технический университет,
432027, Ульяновск, Сев. Венец, 32.

Типография УлГТУ, 432027, Ульяновск, Сев. Венец, 32.

© Ульяновский государственный технический университет, 2002