



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Самарский государственный технический университет»**  
**(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)**

---

К а ф е д р а аналитической и физической химии

## **ТИТРИМЕТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ РЕАКЦИИ (ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ)**

Методические указания  
к лабораторной работе № 1, 2

**Самара**  
**Самарский государственный технический университет**  
**2017**

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.241

**Титриметрия с использованием кислотно-основной реакции (протолитометрия):** Метод. указ. к лаб. раб./ Сост. Б. М. Стифатов, Ю. В. Рублинецкая. – Самара; Самар. гос. тех. ун-т., 2017. - 34 с.

Рассмотрены основные понятия, инструменты и приемы титриметрического анализа с использованием кислотно-основной реакции (алкалиметрия и ацидиметрия), а также примеры количественных определений методом кислотно-основного титрования.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих курс «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02 и 19.03.04.

УДК 543.241

Составитель канд. хим. наук. Б.М. Стифатов,  
докт. хим. наук Ю.В. Рублинецкая.  
Рецензент канд. хим. наук Г.С. Муковнина

@ Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая,  
составление, 2017

@ Самарский государственный  
технический университет, 2017

*Цель работы:* изучение теории и практического применения титриметрического анализа.

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА АНАЛИЗА

### 1.1. Сущность анализа

*Титриметрический* (ранее называемый «объемный») анализ - один из разделов количественного химического анализа. За длительность применения (около 200 лет) и детальность разработки методик анализа практически всех веществ, титриметрический анализ вместе с *гравиметрическим* называют *классическими методами анализа*.

Титриметрический анализ (*титриметрия*) основан на операции *титрования*, заключающейся в постепенном добавлении к порции раствора определяемого вещества раствора реагента с точно известной концентрации до момента химической эквивалентности между ними.

Для проведения титриметрического анализа исследуемый объект переводится в раствор, порцию (*аликвотную часть*) которого отбирают *аналитической пипеткой* и переносят в коническую колбу для титрования и титруют, добавляя раствор реактива с известной концентрацией из *бюретки*.

Раствор добавляемого реактива, концентрация которого выражена как правило в виде *титра*, называют *титрованным, стандартным* или *рабочим* раствором. Концентрацию стандартного раствора выражают в единицах измерения титра ( $г/см^3$ ) или *молярной концентрации эквивалента вещества* ( $моль/дм^3$ ) ранее называвшейся нормальностью (г-экв/л).

Момент титрования, при котором количество прибавляемого реактива химически эквивалентно количеству определяемого вещества, является *моментом эквивалентности* (МЭ) и в титриметрии называется *точкой эквивалентности* (ТЭ). Его определяют по изменению цвета титруемого раствора при окончании реакции титрования или при помощи химических цветопеременных веществ - *индикаторов*, которые в МЭ или вблизи его изменяют свою окраску. Момент, при котором происходит изменение цвета индикатора, называют *конечной точкой титрования* (КТТ). Практически невозможно подобрать индикатор, который изменял бы свою окраску точно в МЭ. Поэтому МЭ обычно не совпадает с КТТ. В каждом случае при титровании подбирают такой индикатор, чтобы разность между ТЭ и КТТ была наименьшей, т.е. чтобы погрешность титрования была также наименьшей.

В титриметрическом анализе используют все известные типы реакций: *кислотно-основные, осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительные* и др. В соответствии с типом реакции титрования, используемых для количественного определения исследуемых веществ, методы титриметрического анализа делят на следующие основные группы: метод кислотно-основного титрования (*протолитометрия*), методы окисления-восстановления (*редоксиметрия*), методы осаждения (*седиметрия*) и методы комплексообразования (*комплексометрия*).

Основными стадиями любого из титриметрических методов являются:

- 1) приготовление стандартных растворов;
- 2) подготовка инструментов для проведения титриметрического анализа;
- 3) титрование анализируемого раствора стандартным раствором;
- 4) вычисление результатов титриметрического анализа.

### *1.2. Приготовление стандартных растворов*

По способу приготовления различают стандартные растворы с *приготовленным и установленным* титром. Растворы с приготовленным титром получают:


1) *методом точной навески* путем растворения точно взвешенной (до  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  г.) навески стандартного (исходного) вещества в точно отмеренном с помощью мерной колбы (до  $10^{-2}$  мл) объеме растворителя;

2) из *стандарт-титров* (фиксаналов – старое название) растворением в мерной колбе определенной вместимости навески исходного вещества или определенного объема его концентрированного раствора, запаянных в стеклянную ампулу в заводских условиях.

К *стандартным (исходным)* веществам предъявляют строгие требования. Ими могут быть только химически чистые (примеси меньше 0,01%), химически устойчивые, хорошо растворимые вещества, состав которых строго соответствует химической формуле, с возможно большей молярной массой при возможно меньшем вкладе в нее молярной массы вещества реактива, чтобы уменьшить погрешность при взвешивании. Эти вещества должны удовлетворять требованиям к химическим реакциям в количественном химическом анализе.

Растворы с установленным титром готовят *методом разбавления* концентрированных растворов в три стадии, так как их нельзя приготовить способами №1 и 2. Этим способом готовят, например, стандартные растворы сильных кислот и щелочей, вещества которых вследствие своей агрессивности не отвечают требованиям, предъявляемым к исходным веществам. Первая стадия заключается в разбавлении концентрированного раствора до концентрации близкой к необходимой. Для этого используют мерной посуду с приблизительной точностью измерения объема (1-10 см<sup>3</sup>). Вторая стадия заключается в приготовлении специального установочного раствора с приготовленным титром. На третьей стадии титрованием устанавливают точную концентрацию рабочего раствора по концентрации установочного. Операция определения точной концентрации раствора называется *установкой титра* (молярной концентрации вещества эквивалента) или *стандартизацией*.

Растворы с приготовленным титром называют *первичным стандартом*, а с установленным – *вторичным*. Например, первичным стандартом в алкалиметрии являются титрованные растворы оксалата натрия  $Na_2C_2O_4$ , дигидрата щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,

гидрофталата калия   $COOH$   
 $COOK$ , а в ацидиметрии – карбоната

натрия  $Na_2CO_3$  и декагидрат тетрабората натрия  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (буры). Вторичный стандарт – это растворы  $NaOH$  и  $KOH$  с установленным титром, применяемые в алкалиметрии и рабочий раствор  $HCl$  - в ацидиметрии.

Приготовление растворов точно известной концентрации требует соблюдения особых правил, исключительной точности и аккуратности в работе, так как несоблюдение требуемых условий часто приводит к необходимости не только переделывать анализ, но и устанавливать вновь титр рабочего раствора.

Для очистки установочных веществ от сопутствующих примесей применяют перекристаллизацию, возгонку, экстракцию и другие способы, доступные в аналитической лаборатории.

### 1.2.1. Перекристаллизация исходных веществ

*Перекристаллизация бурь.* Для установки титра и молярной концентрации эквивалента вещества рабочего раствора кислоты лучше

всего применять кристаллическую буру (*декагидрат тетрабората натрия*) состава  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ . Бура, в зависимости от условий кристаллизации, способна образовывать кристаллы и с меньшим количеством молекул воды.

Для получения однородных кристаллов десятиводной буры необходимо продажную буру подвергнуть перекристаллизации, соблюдая следующее условие: раствор должен иметь температуру не выше  $60^\circ C$ , так как из растворов, имеющих температуру выше  $60^\circ C$ , выкристалливается тетраборат натрия с непостоянным содержанием кристаллизационной воды, лишь приблизительно отвечающий формуле.

Для перекристаллизации в 25-30 мл воды, нагретой до кипения, растворяют около 13г буры. Горячий раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр, помещенный в стеклянную воронку с короткой трубкой. Фильтрат собирают в фарфоровый стакан. Доводят температуру фильтрата до  $60^\circ C$  и быстро охлаждают его, поместив стакан в снег. Для ускорения кристаллизации непрерывно перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой. В этих условиях бура выделяется из раствора в виде чрезвычайно мелких кристаллов. При медленном охлаждении получают большие кристаллы, которые почти всегда содержат включения маточного раствора и непригодны для установки титра кислоты.

Мелкие кристаллы десятиводной буры отфильтровывают и высушивают на бумажной салфетке с прокладкой ваты. На следующий день кристаллы буры рассыпают на листе гладкой бумаги и высушивают на воздухе, время от времени перемешивая стеклянной палочкой. Высушивание считается законченным, когда кристаллы перестают прилипать к сухой стеклянной палочке.

Перекристаллизованную буру хранят в банке с хорошо притертой пробкой, так как кристаллы могут выветриваться, т.е. терять часть своей кристаллизационной воды.

*Перекристаллизация щавелевой кислоты.* Щавелевая кислота  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  является одним из исходных веществ, применяемых для установки титра рабочих растворов щелочи и перманганата калия. Щавелевая кислота кристаллизуется с двумя молекулами воды. При хранении кислоты некоторое количество воды выветривается, и состав препарата перестает соответствовать определенной химической формуле. Поэтому титр щелочи и  $KMnO_4$  устанавливают по перекристаллизованной щавелевой кислоте.

Для перекристаллизации готовят насыщенный горячий раствор кислоты ( $15 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 20 мл воды). Раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр, вложенный в воронку с короткой трубкой. Фильтрат собирают в фарфоровый стакан и быстро охлаждают, поместив стакан в снег. Для ускорения кристаллизации фильтрат непрерывно перемешивают стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы фильтруют и высушивают так же, как и при перекристаллизации буры. Состав полученных кристаллов соответствует формуле  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.3. Инструменты титриметрического анализа

Измерение объема раствора и массы являются основными операциями титриметрического анализа. Инструментами для точного измерения объемов (до  $10^{-2} \text{ см}^3$ ) растворов в титриметрии служат *аналитические пипетки, бюретки и мерные колбы* различной вместимости, а массы – *аналитические весы* (до  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  г). Для приблизительного измерения объемов – *мерные цилиндры, мензурки, стаканы и колбы с делениями* (до  $10^{-1}$ - $50 \text{ см}^3$ ), а массы – *технические весы* (до  $10^{-2}$  г).

*Мерные колбы* представляют собой плоскодонные колбы с длинными и узкими горлышками. На горлышке нанесена заводская круговая метка (риска), до которой следует заполнять колбу раствором.

Мерными колбами пользуются для разбавления исследуемого раствора до определенного объема, а также при приготовлении титрованных растворов. В заводском клейме указана вместимость колбы в мл и температура (обычно  $20^\circ\text{C}$ ), при которой она измерена. Мерные колбы бывают вместимостью от 5 до 2000 мл. Для количественного анализа наиболее часто употребляют мерные колбы вместимостью 1000, 500, 250 и 100 мл.

Заполняют колбу раствором (или растворителем) сначала через вставленную в нее воронку приблизительно на 0,5-1 см ниже риски, а затем при помощи капельной пипетки добавляют воду до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет метки. Глаз при этом следует держать на уровне метки мерной колбы так, чтобы круговая метка сливалась в прямую линию.

В мерных колбах нельзя нагревать или долго хранить растворы, так как в этих условиях стекло выщелачивается, что изменяет вместимость колбы.

*Бюретки* представляют собой узкие, градуированные по длине цилиндрические стеклянные трубки. Один конец бюретки сужен («носик») и снабжен стеклянным краном или резиновой трубкой, соединенной с капилляром, позволяющим выливать из бюретки раствор по каплям. В последнем случае затвором служит наружный металлический зажим или внутренний стеклянный шарик. При надавливании на зажим указательным и большим пальцем или при оттягивании резиновой трубки в том месте, где помещается шарик, из бюретки выливается жидкость. Для титрования растворами веществ, которые разрушают резину (например, раствором йода), пользуются бюретками со стеклянными кранами, но такие бюретки плохо работают со щелочными растворами, выщелачивающими стекло. Поэтому при работе со щелочами более пригодны бюретки с резиновыми шлангами на конце.

*Перед употреблением тщательно вымытую бюретку ополаскивают 2-3 раза небольшим количеством того раствора, который в нее наливают.* Это делают для того, чтобы удалить из бюретки оставшуюся воду и этим избежать изменения концентрации раствора при заполнении им бюретки. Наполняют бюретку через воронку, вставляемую в верхнее отверстие бюретки, после чего *воронка должна быть удалена* (если воронку не удалить во время титрования, с воронки может стечь оставшаяся капля раствора, и измерение объема окажется неточным).

*Перед каждым титрованием нужно обязательно установить уровень жидкости в бюретке на нулевом делении бюретки. Необходимо внимательно следить за тем, чтобы в «носике» бюретки не оставалось пузырьков воздуха.* Для удаления его открывают зажим и дают жидкости сильной струей вытекать из бюретки в подставленный стакан или колбу. Для бюреток со стеклянным краном достигнуть вытеснения воздуха из трубки указанным способом обычно не удастся. В этом случае оттянутый кончик бюретки погружают в соответствующий раствор и, приоткрыв кран, всасывают немного жидкости через верхнее отверстие бюретки, после чего ее наполняют как обычно.

При титровании раствор из бюретки надо выливать очень медленно - не струей, а быстро падающими каплями. В противном случае жидкость не успевает стекать со стенок бюретки, и объем, израсходованный на титровании, будет определен не точно. Кроме того, быстрое приливание раствора из бюретки может привести к разбрызгиванию титруемого раствора. Чтобы предупредить разбрызгивание, кончик бюретки должен находиться в горлышке колбы для титрования.



Объем раствора, израсходованный на титрование, точно измеряют до сотых при помощи шкалы бюретки, разделенной на миллилитры и десятые доли их, причем нулевое деление бюретки помещается сверху. Сотые доли мл определяют приблизительно по уровню раствора между делениями шкалы, обозначающими десятые доли мл. Для избежания погрешности при определении объема по шкале бюретки необходимо строго следить за тем, чтобы во время снятия показания глаза находились на уровне регистрируемого деления бюретки.

Если в бюретке находится бесцветный раствор, отсчет ведется по нижнему краю мениска, если окрашенный и нижний край мениска жидкости не просматривается, то по верхнему краю мениска.

*Аналитические пипетки* представляют собой длинные узкие стеклянные трубки с расширением в средней части, определяющим вместимость пипетки; один конец трубки оттянут для медленного вытекания жидкости из нее. Каждая пипетка снабжена кольцевой меткой и клеймом с указанием вместимости (в мл) пипетки при нормальной температуре. Пипетки служат для отмеривания небольших фиксированных порций растворов и перенесения определенного раствора из одного сосуда в другой. В титриметрическом анализе применяют пипетки вместимостью от 1 до 100 мл, в зависимости от указаний в методике анализа. В специальных случаях применяют для измерения небольших объемов (1-5 мл) пипетки без расширения в средней части, на трубку которых с внешней стороны нанесена градуировка в долях мл.

Перед наполнением пипетки исследуемым раствором ее тщательно моют для удаления жира и других загрязнений и дважды ополаскивают для удаления капель воды исследуемым раствором. После этого, держа верхнюю часть пипетки *большим и средним* пальцами правой руки и глубоко погрузив нижний конец пипетки в раствор (иначе он может попасть в рот), затягивают в пипетку раствор (ртом или резиновой грушей) так, чтобы уровень жидкости в ней поднялся приблизительно на 2-3 см выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем (*только указательным, а не большим!*) и, чуть-чуть ослабляя зажим указательным пальцем и вращая пипетку средним и большим пальцами, дают жидкости очень медленно стекать, пока нижний край мениска не совпадет с круговой меткой (глаз следует держать на уровне последней).

Пипетку вместе с отобранной пробой раствора переносят в коническую колбу для титрования (или при необходимости разбавления раствора в другую мерную колбу) и, держа ее вертикально, дают жид-

кости вытечь. По окончании истечения удаляют последние капли из пипетки, для чего наклоняют колбу так, чтобы «обнажилась» часть ее дна, трижды **прикасаются (не стучат, иначе можно пробить дно колбы пипеткой!)** кончиком пипетки к дну сосуда, каждый раз проворачивая пипетку. После этого вынимают пипетку из сосуда, не обращая внимания на оставшуюся в ней каплю (что составляет приблизительно 0,05 мл). **Выдувать раствор из пипетки нельзя**, поскольку выдуваемый из рта воздух содержит 60 % углекислого газа, который с водой в пипетке образует углекислоту, влияющую на кислотность титруемого раствора. Нацело удалить из пипетки оставшуюся в ней жидкость все равно нельзя; важно, чтобы ее количество было во всех случаях одинаковым. Это достигается, если пользоваться всегда одним и тем же описанным выше способом опорожнения пипетки.

Вместимость измерительного сосуда не всегда соответствует величине ее, обозначенной меткой (т.е. номинальной). Поэтому в начале работы необходимо проверить вместимость всех измерительных сосудов, в особенности пипеток. Таковую проверку называют *калибрование*. Вместимость сосудов определяют по массе дистиллированной воды, рассчитывают объем измерительной посуды. При этом необходимо иметь в виду, что 1 л чистой воды имеет массу, точно равную 1 кг, только при +3,98° и при взвешивании в пустоте. При проверке же вместимости измерительной посуды взвешивание воды обычно производят не при +3,98°, а при некоторой другой температуре, и не в пустоте, а в воздухе; по этой причине в результате взвешивания необходимо вносить поправки:

- 1) на изменение плотности воды с изменением температуры (поправка А);
- 2) на потерю массы тела в воздухе (поправка В);
- 3) на изменение вместимости самой измерительной посуды с изменением температуры (поправка С).

Вместо расчетов вместимости измерительной посуды, можно воспользоваться таблицей (см. табл.1), в которой указана масса чистой воды в граммах, который занимает 1 л воды при 20°С при нормальном атмосферном давлении (1атм, 101,1 Па, 760 мм рт. ст.) при различных температурах.

Предназначенная для проверки посуда должна быть совершенно чистой. Стекло моется водой с применением ершей, кусочков бумаги, мыла или соды. Если при этом стекло не очищается, его отмывают хромовой смесью, представляющей собой смесь дихро-

мата калия и концентрированной серной кислоты. **Обращаться с хромовой смесью надо очень осторожно!!!**

Таблица 1

**Масса 1 л чистой воды (г) при различных температурах (1атм)**

Температура, °С	Поправка А, г	Поправка В, г	Поправка С, г	Сумма поправок А+В+С	1000-(А+В+С)
15	0,87	1,07	0.13	2.07	997.93
16	1,03	1.07	0.10	2.20	997.80
17	1,20	1.07	0.08	2.35	997.65
18	1,38	1.06	0.05	2.49	997.51
19	1,57	1.06	0.03	2.66	997.34
20	1,77	1.05	0.00	2.82	997.18
21	1,98	1.05	0.03	3.00	997.00
22	2.20	1.05	-0.05	3.20	996.80
23	2,43	1.04	-0.08	3.39	996.61
24	2.67	1.04	-0.10	3.61	996.39
25	2,92	1.03	-0.13	3.82	996.18
26	3,18	1,03	-0.15	4.06	995.94
27	3,45	1.03	-0.18	4.30	995.70
28	3,73	1.02	-0.20	4.55	995.45
29	4,02	1.02	-0.23	4.81	995.19
30	4,32	1.01	-0.25	5.08	994.92

Тщательно вымытую посуду ополаскивают дистиллированной водой. При этом вода должна стекать со стенок сосуда ровным слоем, не оставляя капель. В противном случае измерительный сосуд следует промыть еще раз хромовой смесью и затем снова ополоснуть дистиллированной водой.

Перед проверкой измерительную посуду, ставят на некоторое время около весов, чтобы посуда и вода приняли температуру весовой комнаты. Для измерения температуры можно пользоваться термометром, градуированным на целые градусы, и измерять ее с точностью до 0,5°С, так как погрешность при измерении температуры в 1°С приводит к ошибке в измерении объема в 0,02% (при средней комнатной температуре).

*Проверка вместимости пипетки.* Для взвешивания воды при проверке вместимости пипеток применяют большие бюксы (стаканчики с при тертыми крышками), которые предварительно взвешивают на ана-

литических весах с точностью до 0,01 г. Наполняют проверяемую пипетку дистиллированной водой до метки, выливают воду в бюкс и, закрыв бюкс с водой крышкой, взвешивают его. Это определение проводят три раза, причем результаты отдельных определений должны отличаться один от другого не больше, чем на 0,01 г. Из полученных данных берут среднее арифметическое. Вычтя из полученной массы (средней из трех определений) массу пустого бюкса, находят массу вылитой из пипетки воды.

Определив температуру воды, находят по таблице массу 1 мл воды при данной температуре. Разделив найденную взвешиванием массу воды, вылитой из пипетки, на массу 1 мл, получают число миллилитров воды, вылитой из пипетки. Этот объем и считают *истинным объемом пипетки*.

**Пример.** Пусть проверке вместимости подлежит пипетка номинальной вместимостью 25 мл, масса воды, вылитой из пипетки, равна 24,88 г, температура воды 18°C. Масса 1 л воды при температуре воды 18°C (найденная по таблице) равна 997,51 г, следовательно, 1 мл воды при той же температуре имеет массу 0,99751 г.

Разделив массу воды, вылитой из пипетки (24,88 г), на массу 1 мл воды при данной температуре (0,99751 г), получим, что объем пипетки равен 24,94 мл.

#### 1.4. Вычисления результатов титриметрического анализа

В основе расчетов объемного анализа, как и гравиметрического, лежит **закон эквивалентов**: *вещества реагируют между собой равными количествами их эквивалентов*. Например, для реакции между веществами А и В можно записать:

$$n(1/z A) = n(1/z B).$$

Подстановкой в это соотношение различных выражений для количества вещества эквивалента ( $n(1/z X) = m(X)/M(1/z X)$  или  $n(1/z X) = c(1/z X)V(X)$ ) получают формулы для  $m(A)$  и  $c(A)$ ,

$$m(A) = \frac{c(1/z B) \cdot V(B) \cdot M(1/z A)}{1000} \cdot \frac{V_{MK}}{V_{nun}},$$

$$c(1/z A) = \frac{c(1/z B) \cdot V(B)}{V(A)}.$$

Отсюда следует, что растворы с одинаковой молярной концентрацией эквивалентов вещества реагируют между собой равными

объемами. Например, при нейтрализации 25 мл раствора любой кислоты требуется затратить ровно 25 мл раствора любого основания, с той же величиной молярной концентрации вещества эквивалента. И, наоборот, если известно, на нейтрализацию 20 мл раствора молярной концентрации эквивалента основания 0,1 моль/л израсходовано ровно 20 мл кислоты, молярная концентрация эквивалента кислоты также равна 0,1 моль/л.

**Пример 1.** *Определить молярную концентрацию вещества эквивалента раствора HCl, если известно, что для нейтрализации 20 мл ее потребовалось затратить 18 мл раствора NaOH с молярной концентрацией 0,1300 моль/л.*

**Решение:**

Из уравнения  $c(HCl) \cdot V(HCl) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$  получим

$$c(HCl) = \frac{c(NaOH)V(NaOH)}{V(HCl)}.$$

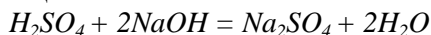
Подставим численные значения:

$$c(HCl) = \frac{0,1300 \cdot 18}{20} = 0,1170 \text{ моль/л.}$$

**Пример 2.** *Определить содержание серной кислоты в растворе, если на титрование израсходовано 20,50 мл раствора NaOH с молярной концентрацией 0,1145 моль/л.*

**Решение:**

Из уравнения реакции



следует, что эквивалент  $H_2SO_4$  равен половине молекулы кислоты, а эквивалент  $NaOH$  равен целой молекуле. Тогда по закону эквивалентов:

$$n(1/2 H_2SO_4) = n(NaOH).$$

Представим левую часть равенства как  $m(H_2SO_4) / M(1/2 H_2SO_4)$ , а правую часть как  $c(NaOH) \cdot V(NaOH)$ . Откуда массу кислоты находим по формуле:

$$m(H_2SO_4) = \frac{c(NaOH)V(NaOH)M(1/2 H_2SO_4)}{1000}$$

Коэффициент 1000 учитывает различие в размерностях концентраций (моль/л) и объема (мл).

$$m(H_2SO_4) = \frac{0,1145 \cdot 20,50 \cdot 49}{1000} = 0,1150 \text{ г.}$$

## 2. ПРИМЕРЫ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Алкалиметрия

### *Сущность анализа*

*Алкалиметрия* – раздел титриметрического анализа, объединяющий методы основанные на измерении объема стандартного раствора щелочи, пошедшей на титрование кислоты. Этим методом определяют кислоты, а также гидролизующиеся соли, дающие кислую реакцию среды. В качестве стандартного раствора используют раствор *NaOH*.

### *План проведения работы*

1. Приготовление рабочего раствора гидроксида натрия методом разбавления концентрированного раствора с приблизительной концентрацией.
2. Приготовление установочного раствора щавелевой кислоты.
3. Установка титрованием точной концентрации рабочего раствора *NaOH* по концентрации щавелевой кислоте.
4. Выполнение контрольного анализа.

### *Приборы и реактивы*

1. Бюретка на 25 мл.
2. Аналитическая пипетка на 10 мл.
3. Колбы конические на 100 мл (2 шт.).
4. Колба на 500 мл.
5. Колбы мерные на 100 и 250 мл.
6. Концентрированный 2М раствор *NaOH*.
7. Кислота щавелевая перекристаллизованная сухая ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ).
8. Мензурка на 500 мл.
9. Бюкс.
10. Весы технические.
11. Весы аналитические.
12. Вода дистиллированная.

## Порядок проведения работы

1. *Приготовление 500 мл 0,05 М рабочего раствора гидроксида натрия.* Гидроксид натрия (устаревшее название - «едкий натр») не обладает свойствами исходного вещества: он гигроскопичен и легко реагирует с углекислым газом воздуха. Поэтому *NaOH* всегда содержит меняющееся количество влаги и карбонатов. *Стандартный раствор гидроксида натрия нельзя приготовить методом точной навески. Стандартные растворы щелочей (NaOH, KOH) готовят методом разбавления концентрированных растворов с приблизительной концентрацией, с последующей установкой точной концентрации разбавленного раствора по концентрации установочного раствора.*

Сначала готовят концентрированный 2н. раствор *NaOH* (**ГОТОВИТ ЛАБОРАНТ!**) Для этого вычисляют необходимую навеску *NaOH*. На часовом стекле отвешивают *NaOH* (на технических весах), взяв его в количестве, приблизительно на 25% больше рассчитанного. Кусочки помещают в стакан и споласкивают их два раза небольшими порциями дистиллированной воды. При этом большая часть соды, покрывающая кусочки *NaOH*, растворится. Переносят обмытую щелочь в колбу с дистиллированной водой, освобожденной от  $CO_2$ , отмерив предварительно воду при помощи мерным цилиндром. Растворив полностью внесенную в воду щелочь, тщательно перемешивают полученный раствор. Из полученного концентрированного раствора разбавлением получают рабочий раствор с концентрацией приблизительно 0,05 моль/л.

### Ход приготовления

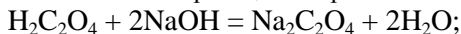
Предварительно рассчитывают по закону эквивалентов объем концентрированного раствора необходимый для приготовления данного объема разбавленного с заданной концентрацией:

$$\begin{aligned}C_{\text{конц}} \cdot V_{\text{конц}} &= C_{\text{разб}} \cdot V_{\text{разб}} \\2 \cdot x &= 0,05 \cdot 500 \\x &= 13,5 \text{ мл}\end{aligned}$$

Рассчитанный объем концентрированного раствора приблизительно отмеряют мерным цилиндром вместимостью 25 мл, переносят в колбу на 0,5 л, разбавляют до 500 мл дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

Точную концентрацию раствора NaOH устанавливают либо по титрованному раствору соляной кислоты (*вторичный стандарт*), либо по раствору щавелевой кислоты (*первичный стандарт*).

2. *Приготовление 250 мл 0,05 н. установочного раствора щавелевой кислоты.* Стандартизация (определение титра) рабочего раствора щелочи по щавелевой кислоте основана на реакции титрования:



По уравнению реакции эквивалентом щавелевой кислоты является  $\frac{1}{2}$  ее молекулы.  $\text{Э}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,06$  г/моль;  $\text{M}(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{\text{M}}{2} = 63,03$  г/моль.

Раствор  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л готовят *методом точной навески* или из *стандарт-титра*. В первом случае рассчитывают теоретически необходимую навеску щавелевой кислоты (щ.к.) по формуле закона эквивалентов:

$$m(\text{щ.к.}) = \frac{c(1/2\text{щ.к.}) \cdot V(\text{щ.к.}) \cdot \text{M}(1/2\text{щ.к.})}{1000} =$$

$$= \frac{0,05 \cdot 250 \cdot 63,03}{1000} = 0,7879 \text{ г}$$

Вывесить теоретически необходимую навеску на аналитических весах до  $10^{-5}$  г очень сложно, поэтому сначала навеску «прикидывают» в бюксе на технических весах до 0,1 г, а затем взвешивают на аналитических весах с требуемой точностью.

### *Ход приготовления*

Взвешивают на технических весах бюкс с крышкой с точностью до  $10^{-1}$  г, записывая массу пустого бюкса

$$m_{\text{пуст.бюкса}} = \dots \text{Г},$$

затем насыпают в бюкс шпателем приблизительно 0,8 г щавелевой кислоты, снова взвешивая бюкс на технических весах

$$m_{\text{бюкса с навеской}} = \dots \text{Г},$$

после чего, измеряют массу бюкса с навеской на аналитических весах с точностью до  $10^{-5}$  г, записывая массу бюкса

$$m_1 = \dots \dots \dots \text{г}.$$



Навеску из бюкса осторожно через воронку, вставленную в горлышко колбы, переносят в мерную колбу на 250 мл. Воронку, не снимая с колбы, ополаскивают дистиллированной водой из промывалки объемом воды приблизительно до  $\frac{1}{2}$  вместимости колбы. Пустой бюкс взвешивают второй раз на аналитических весах:

$$m_2 = \dots\dots\dots 2.$$

По разности масс бюкса рассчитывают массу практически взятой навески:

$$m_1 - m_2 = m_{\text{практ.}}$$

Исходя из практической навески  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , рассчитывают молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора щавелевой кислоты, а также  $K_{0,05}$  двумя способами, чтобы исключить ошибку в расчетах:

1) через титр полученного раствора

$$T(\text{щ.к.}) = \frac{m_{\text{практ}}(\text{щ.к.})}{V_{\text{мерн.колбы}}},$$

$$c_{\text{практ}}(1/2\text{щ.к.}) = \frac{T(\text{щ.к.}) \cdot 1000}{M(1/2\text{щ.к.})}.$$

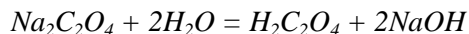
2) через поправочный коэффициент полученной концентрации раствора

$$K_{0,05} = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}},$$

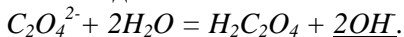
$$c_{\text{практ}}(1/2\text{щ.к.}) = K_{0,05} c_{\text{теор}}(1/2\text{щ.к.}).$$

Если величина  $c_{\text{практ}}(1/2 \text{ щ.к.})$  рассчитана правильно, то значения полученные этими двумя способами расходятся не более чем на 1-2 единицы в четвертой значащей цифре.

3.1. Установка молярной концентрации эквивалента раствора  $\text{NaOH}$  по щавелевой кислоте. Щавелевая кислота является слабой двухосновной кислотой ( $K_1=6,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_2=6,1 \cdot 10^{-5}$ ). Соотношение констант  $K_1/K_2 < 10^4$ . При соотношении констант меньше  $10^4$  многоосновную кислоту нельзя оттитровать ступенчато, т.е. с регистрацией ТЭ, отвечающих каждой ступени оттитрования. Поэтому щавелевую кислоту можно оттитровать только в одну стадию, сразу до образования средней соли оксалата натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Оксалат натрия - соль сильного основания и слабой кислоты, следовательно, подвергается гидролизу:

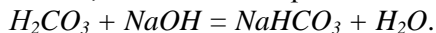


или в сокращенном ионном виде



Следовательно, среда раствора по окончании титрования – щелочная и для определения этого момента подходит индикатор фенолфталеин, меняющий окраску с бесцветной на розовую при  $pH = 8,0 - 10,0$ .

Титрование может быть точным только в том случае, если раствор не содержит углекислый газ. Раствор  $CO_2$  в воде представляет собой угольную кислоту, которая дополнительно подкисляет титруемый раствор щавелевой кислоты. Поэтому в присутствии  $CO_2$  на титрование затрачивается большее количество гидроксида натрия, чем эквивалентное щавелевой кислоте. Появление розовой окраски индикатора наступит только после того, как окончится реакция



Поэтому для приготовления раствора щавелевой кислоты применяют дистиллированную воду, лишенную  $CO_2$ . Количество  $CO_2$ , поступающее в титруемый раствор из воздуха, учитывают окончанием титрования в момент, когда розовая окраска раствора в присутствии фенолфталеина не исчезает в течение 30 с.

### *Ход работы*

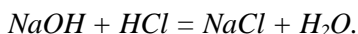
Заполняют бюретку стандартным раствором гидроксида натрия. Пипеткой отбирают из мерной колбы приготовленный раствор щавелевой кислоты, переносят его в коническую колбу, добавляют из капельницы 4-6 капель фенолфталеина и титруют рабочим раствором  $NaOH$  до нежно розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Повторив титрование 3 раза, находят *сходимые* значения объема раствора  $NaOH$ . «Сходимыми» считаются значения объема, различающиеся не более чем на 0,1 мл, по которым рассчитывают средний объем раствора, пошедший на титрование. По среднему объему раствора  $NaOH$  и рассчитанной концентрации установочного раствора  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  вычисляют точное значение молярной концентрации рабочего раствора щелочи (моль/л):

$$c(NaOH) = \frac{c(1/2 H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_{\text{unn}}(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{V_{\text{cp}}(NaOH)}.$$

3.2. Установление молярной концентрации эквивалента раствора  $NaOH$  по рабочему раствору соляной кислоты. Рассматриваемый метод, несмотря на быстроту и удобство, имеет тот недостаток, что уста-

новочный раствор  $\text{HCl}$  является вторичным стандартом, т.е. его концентрацию тоже предварительно устанавливают по стандартному раствору буры (первичному стандарту). Погрешности двойного определения концентрации суммируются и отражаются на результате анализа. В этом смысле надежнее результаты, полученные с помощью раствора  $\text{NaOH}$ , чья концентрация установлена по щавелевой кислоте (первичному стандарту). При тщательной работе оба метода дают очень близкие результаты.

Реакция между гидроксидом натрия и соляной кислотой протекает по уравнению



При установке молярной концентрации эквивалента щелочи по соляной кислоте пригодны любые кислотно-основные индикаторы, так как вблизи точки эквивалентности происходит большое изменение  $\text{pH}$ , в пределах которого находятся показатели титрования большинства кислотно-основных индикаторов. Однако ввиду присутствия в растворе щелочи примесей карбоната натрия, лучше титровать с метиловым оранжевым.

#### *Ход работы*

Отбирают пипеткой порцию титрованного раствора соляной кислоты, переносят его в коническую колбу, прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют рабочим раствором щелочи до перехода розовой окраски в желто-оранжевую. Повторив точное титрование 2-3 раза, по величине молярной концентрации эквивалента раствора соляной кислоты и затраченным объемам растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  обычным способом вычисляют молярную концентрацию эквивалента щелочи.

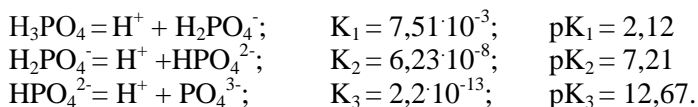
4. *Контрольный анализ «Алкалиметрическое определение сильных кислот в растворе».* Определение сильных кислот ( $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в разбавленных водных растворах выполняется путем их титрования рабочим раствором  $\text{NaOH}$  аналогично тому, как это описано в п.2.1.4. Предварительно анализируемый раствор кислоты разбавляют в мерной колбе до 100 мл. По данным титрования вычисляют массу кислоты в объеме мерной колбы:

$$m(\text{кислоты}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{2} \text{кислоты})}{1000} \times \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{мер.}}},$$

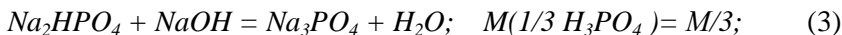
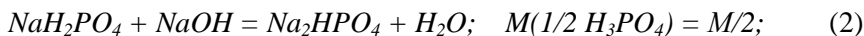
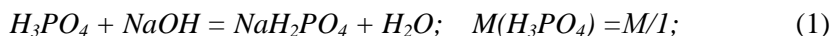
где  $c(\text{NaOH})$  - молярная концентрация эквивалента щелочи, моль/л;  $V_{\text{NaOH}}$  - объем щелочи, израсходованный на титровании пробы, мл;  $V_{\text{мк}}$  - объем мерной колбы, мл;  $V_{\text{нун}}$  - объем пипетки или, другими словами, объем раствора кислоты, взятый на титрование, мл;  $M(1/z \text{ кисл.})$  - молярная концентрация эквивалента кислоты, причем  $M(\text{HCl}) = 36,47$  г/моль, а  $M(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49$  г/моль.

5. *Контрольный анализ «Алкалиметрическое определение многоосновных кислот. Определение ортофосфорной кислоты в водном растворе».*

Ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  как трехосновная диссоциирует следующим образом:



Соответственно ступенчатой диссоциации двух- и многоосновных кислот нейтрализация протекает также по ступеням. Например, при титровании ортофосфорной кислоты гидроксидом натрия протекают реакции:



В соответствии с этим кривая титрования  $\text{H}_3\text{PO}_4$  имеет не одну, а три точки эквивалентности. В первой точке эквивалентности  $\text{pH}=4,6$ ; во второй  $\text{pH}=9,94$ ; в третьей  $\text{pH}=12,8$ .

В присутствии индикатора метилового оранжевого ( $\text{pH} = 3,1 - 4,4$ )  $\text{H}_3\text{PO}_4$  титруется как одноосновная кислота по уравнению (1).

С фенолфталеином ( $\text{pH}=8,0-10,0$ ) фосфорная кислота титруется по уравнению (2), т.е. ведет себя как двухосновная кислота. Непосредственно титровать ортофосфорную кислоту как трехосновную, т.е. по уравнению (3), нельзя ни с одним индикатором, поскольку величина соответствующей константы диссоциации очень мала ( $K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$ ). При  $K_{\text{дис}} < 10^{-8}$  скачок титрования на кривой отсутствует - в растворе

так мало  $H^+$ -ионов, что индикатор не «чувствует» изменение их концентрации в процессе титрования.

### Ход анализа

Исследуемый раствор в мерной колбе на 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и содержимое колбы перемешивают. Помещают пипеткой аликвоту исследуемого раствора в колбу для титрования, прибавляют 1 каплю метилового оранжевого и 5 капель фенолфталеина, при этом раствор окрашивается в розовый цвет. Титруют щелочью до появления желтой окраски. Отмечают по бюретке объем раствора щелочи  $V_1(NaOH)$ , пошедший на титрование.

Затем, **не добавляя** щелочи в бюретку, продолжают титрование до появления оранжевой окраски. Оранжевая окраска раствора получается за счет смешения желтой окраски (цвет щелочной формы метилового оранжевого) с розовой (цвет щелочной формы фенолфталеина), которая появляется при достижении  $pH \approx 10$ , что соответствует значению  $pH$  во второй точке эквивалентности.

Замечают по бюретке объем раствора щелочи, пошедший на титрование ортофосфорной кислоты в присутствии фенолфталеина (**от нулевого деления!**),  $V_2(NaOH)$ .

При тщательной работе  $V_1(NaOH)$  получается в два раза меньше  $V_2(NaOH)$ , но величина молярной массы эквивалента  $H_3PO_4$  при титровании в присутствии метилового оранжевого в два раза больше, чем при титровании с фенолфталеином. В первом случае, согласно реакции (1), равна  $M_1(H_3PO_4) = 98,00$  г/моль, а во втором случае, согласно реакции (2),  $M_2(1/2 H_3PO_4) = 49,00$  г/моль. Следовательно, результаты расчета массы  $H_3PO_4$  по  $V_1(NaOH)$  и  $V_2(NaOH)$  должны совпадать, что случается редко из-за погрешностей титрования.

По средним значениям  $V_1(NaOH)$  и  $V_2(NaOH)$ , полученным в трех повторных титрованиях, рассчитывают массу  $H_3PO_4$  в контрольном растворе:

а) при титровании с метиловым оранжевым:

$$m(H_3PO_4) = \frac{c(NaOH) \cdot V_1(NaOH) \cdot M_1(H_3PO_4)}{1000} \times \frac{V_{м.к.}}{V_{нул.}};$$

б) при титровании с фенолфталеином:

$$m(H_3PO_4) = \frac{c(NaOH) \cdot V_2(NaOH) \cdot M_2(1/2 H_3PO_4)}{1000} \times \frac{V_{м.к.}}{V_{нул.}}.$$

где  $c(\text{NaOH})$  - молярная концентрация эквивалента щелочи, моль/л;  $V_1(\text{NaOH})$  - объем щелочи, затраченный на титрование пробы в присутствии метилового оранжевого, мл;  $V_2(\text{NaOH})$  - объем щелочи, затраченный на титрование пробы в присутствии фенолфталеина, мл;  $M_1(\text{H}_3\text{PO}_4)$  - молярная масса эквивалента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при титровании в присутствии метилового оранжевого, г/моль;  $M_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$  - молярная масса эквивалента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при титровании в присутствии фенолфталеина, г/моль;  $V_{\text{тит}}$  - объем пипетки, мл;  $V_{\text{мк}}$  - объем мерной колбы, мл.

Расчет повторить через условный титр  $T(\text{NaOH} / \text{H}_3\text{PO}_4)$ .

*б. Контрольный анализ «Акалиметрическое определение аммиака в аммонийных солях заместительным титрованием».*

С помощью метода алкалиметрического титрования можно определять содержание аммиака в солях иона аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и др.), которые гидролизуются дают кислую реакцию среды. Однако нельзя непосредственно (прямым титрованием) оттитровать щелочью раствор аммонийной соли как слабую кислоту, поскольку такая кислота имеет константу диссоциации меньше  $10^{-8}$ , следовательно, нельзя подобрать индикатор для регистрации конца титрования (подробнее см. [5]). Поэтому *определение аммиака в аммонийных солях проводят заместительным титрованием*. Например, при использовании формальдегидного метода, такое замещение проводят, добавляя к раствору соли аммония раствор формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$  (метаналь), реагирующего с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по уравнению:



Образующееся при реакции соединение  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  называется уротропином (или гексаметилентетрамином). Так как количество получающейся при реакции  $\text{HCl}$  эквивалентно количеству  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то, оттитровав  $\text{HCl}$  стандартным раствором  $\text{NaOH}$ , легко можно рассчитать количество (массу, массовую долю)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а, следовательно, и  $\text{NH}_3$  в навеске. Метод достаточно точен и весьма удобен.

В связи с тем, что формальдегид имеет кислые примеси, например муравьиную кислоту, необходимо нейтрализовать его щелочью, прежде чем прибавлять к раствору соли аммония. В противном случае на титрование пробы будет израсходован завышенный объем щелочи, и результат определения будет неверным.

## Ход определения

На анализ берут навеску соли аммония на аналитических весах (0,5-1 г) и растворяют ее в мерной колбе на 100 мл.

В колбу для титрования из бюретки отбирают 15 мл 20% раствора формальдегида и прибавляют 5 капель фенолфталеина. Точно нейтрализуют формальдегид титрованным раствором  $NaOH$  (из бюретки) до слабо-розовой окраски. После этого устанавливают уровень раствора щелочи в бюретке на нуле. К нейтрализованному формальдегиду прибавляют пипетку анализируемого раствора из мерной колбы и титруют 0,1М раствором  $NaOH$  в присутствии фенолфталеина до порозовения раствора от прибавления последней капли. Окраска должна сохраняться в течение 30 с.

Массовую долю аммиака в навеске соли вычисляют по формуле:

$$\omega(NH_3) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(NH_3)}{1000} \times \frac{V_{м.к.}}{V_{пип.}}, \%$$

где  $c(NaOH)$  - молярная концентрация эквивалента раствора  $NaOH$ , моль/л;  $V_{NaOH}$  - объем раствора, затраченный на титрование, мл;  $V_{пип.}$  - объем пипетки, мл;  $M(NH_3)$  - молярная масса эквивалента аммиака, г/моль;  $V_{м.к.}$  - объем мерной колбы, в которой производилось растворение соли аммония, мл;  $t$  - навеска соли аммония, г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2	Ацидметрия
-------------------------	------------

### Сущность анализа

Титриметрия, основанная на измерении объема стандартного раствора кислоты при определении содержания основания, называется *ацидиметрией*. Ацидиметрически определяют содержание оснований и гидролизующихся солей, растворы которых дают щелочную реакцию среды. Основное уравнение ацидиметрического метода, как и алкалиметрического:



или точнее



В качестве рабочих растворов применяют водные растворы только сильных кислот, например,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , реже  $HNO_3$ ,  $HClO_4$  и др. В ос-

новном используют рабочий раствор соляной кислоты, так как применение серной и азотной кислоты может приводить к побочным окислительно-восстановительным процессам, а самая сильная из кислот – хлорная ( $HClO_4$ ) является достаточно редкой и дорогостоящей.

### *План проведения работы*

1. Приготовление рабочего раствора хлороводородной кислоты методом разбавления концентрированного раствора с приблизительной концентрацией.
2. Приготовление установочного раствора буры.
3. Установка титрованием точной концентрации рабочего раствора хлороводородной кислоты по концентрации буры.
4. Выполнение контрольного анализа.

### *Приборы и реактивы*

1. Бюретка на 25 мл.
2. Аналитическая пипетка на 10 мл.
3. Колбы конические на 100 мл (2 шт.).
4. Колба на 500 мл.
5. Колбы мерные на 100 и 250 мл.
6. Концентрированный раствор  $HCl$ .
7. Соль декагидрата тетрабората динатрия («бура»)  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ .
8. Индикатор – метиловый оранжевый.
9. Мензурка на 500 мл.
10. Бюкс.
11. Весы технические.
12. Весы аналитические.
13. Вода дистиллированная.

### *Порядок проведения анализа*

#### *1. Приготовление рабочего 0,05M раствора соляной кислоты.*

Рабочий раствор соляной кислоты готовят методом разбавления водой концентрированной кислоты до желаемой концентрации. В целях безопасности исходный раствор концентрированной  $HCl$  сначала разбавляют приблизительно до соотношения 1:1, а затем определяют

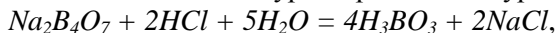




## Ход приготовления

Мерным цилиндром на 10 мл отмерить приблизительно 4-4,5 мл концентрированной соляной кислоты и перенести ее в колбу с 0,5 л дистиллированной воды, отмеренной мерным цилиндром (мерным стаканом или мензуркой) на 0,5-1 л. Полученный раствор тщательно перемешивают в колбе и заполняют им бюретку. Точную концентрацию раствора  $HCl$  устанавливают по стандартному раствору буры ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) или карбоната натрия ( $Na_2CO_3$ ).

2.1. *Приготовление установочного стандартного раствора буры.* Установочный раствор буры  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (декагидрата тетрабората натрия) готовят из *стандарт-титров* или *методом точной навески*. Реакция между соляной кислотой и бурой проходит по уравнению



из которого видно, что эквивалентом буры является 1/2 ее молекулы. Следовательно, молярная масса эквивалента буры равна половине ее молярной массы:

$$M(1/2Na_2B_4O_7) = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г/моль.}$$

Рассчитывают теоретическую навеску буры для приготовления 250 мл раствора молярной концентрации вещества эквивалента 0,05 моль/л.

$$m_{теор}(буры) = \frac{c(1/2\text{ буры}) \cdot V(\text{буры}) \cdot M(1/2\text{ буры})}{1000}, \text{ г}$$

где  $m_{теор}$  - величина теоретически необходимой навески, г;  $c(1/2Na_2B_4O_7)$  - заданная молярная концентрация эквивалента буры, моль/л;  $M(1/2Na_2B_4O_7)$  - молярная масса эквивалента вещества, г/моль;  $V$  - заданный объем, мл.

$$m(буры)_{теор} = \frac{0,05 \cdot 250 \cdot 190,71}{1000} = 2,3839 \text{ г.}$$

Стараться взвесить в точности вычисленное количество буры не нужно, так как это занимает очень много времени. Поэтому обычно вычисленную навеску буры в пределах от 2,0 до 2,5 г приблизительно взвешивают в бюксе на технических весах. Затем взвешивают на аналитических весах с точностью до  $10^{-5}$  г и осторожно пересыпают ее через воронку в хорошо вымытую мерную колбу. После этого снова взвешивают бюкс с оставшимися в нем крупинками буры. По разности двух взвешиваний находят точную навеску буры, перенесенной в мерную колбу для растворения:

$$m_{(np)} = m_1 - m_2$$

где  $m_{np}$  - точная навеска буры, взятая для растворения, г;  $m_1$  - масса бюкса с бурой, г;  $m_2$  - масса бюкса после высыпания буры, г.

Горячей водой (в холодной воде бора растворяется плохо) тщательно обмывают воронку. Добавляют в колбу столько горячей воды, чтобы она была на 2/3 заполнена, вынимают воронку, и, перемешивая содержимое колбы плавными движениями, добиваются, чтобы вся бора растворилась. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и разбавляют его до метки дистиллированной. Когда расстояние до метки останется небольшим, в колбу прибавляют воду по каплям при помощи капельной пипетки, все время держа глаз на уровне метки до тех пор, пока нижний край мениска не коснется последней. Затем тщательно перемешивают раствор, предварительно закрыв раствор пробкой и много раз перевертывая и встряхивая ее.

Исходя из взятой навески буры, рассчитывают титр (г/мл) и молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора, моль/л,

$$T_{\text{буры}} = \frac{m_{np}}{250}, \text{ г/мл}$$

$$c(\frac{1}{2} \text{ буры}) = \frac{T \cdot 1000}{M(\frac{1}{2} \text{ буры})},$$

Вычисление молярной концентрации эквивалента раствора буры можно также выполнить через поправочный коэффициент, который равен отношению навески практической к навеске теоретической:

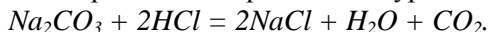
$$K_{0,05} = \frac{m_{np}}{m_{\text{теор}}} = \frac{c_{np}}{c_{\text{теор}}},$$

откуда

$$c_{np} = [(1/z)X] = K_{0,05} \cdot c_m[(1/z)X] = K_{0,05} \cdot 0,05$$

## 2.2. Приготовление установочного раствора карбоната натрия.

Реакция между соляной кислотой и карбонатом натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого проходит по уравнению



Молярная масса эквивалента карбоната натрия, согласно уравнению реакции, равна половине его молярной массы:

$$M(1/2 Na_2CO_3) = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль}.$$

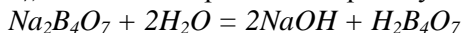
Рассчитывают навеску карбоната натрия, необходимую для приготовления 250 мл раствора молярной концентрации эквивалента с  $c(1/2 Na_2CO_3) = 0,05$  моль/л:

$$m_x = \frac{0,05 \cdot 250 \cdot 53}{1000} = 0,6625 \text{ г.}$$

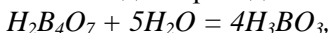
Дальнейшие действия (взятие навески, ее растворение и вычисление молярной концентрации эквивалента раствора) такие же, как и при приготовлении буры. Разница состоит в том, что карбонат хорошо растворяется в холодной воде, и поэтому его навеску, в отличие от буры, следует растворять в холодной воде.

### 3. Установление точной концентрации соляной кислоты.

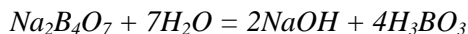
Точную концентрацию рабочего раствора соляной кислоты устанавливают по концентрации стандартного раствора буры (тетрабората натрия), являющегося первичным стандартом в ацидиметрии. Применение стандартного раствора буры для установки концентрации раствора кислоты основано на том, что тетраборат натрия (бура) как соль, образованная сильным основанием ( $NaOH$ ) и очень слабой тетраборной кислотой ( $H_2B_4O_7$ ), легко подвергается гидролизу:



Тетраборная кислота в избытке воды переходит в борную кислоту

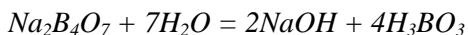


или суммарно

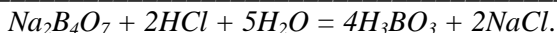
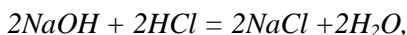


Образовавшееся эквивалентное количеству буры количество гидроксида натрия ( $OH^-$ -ионов) оттитровывают соляной кислотой. Зная точную молярную концентрацию эквивалента раствора буры можно определить по закону эквивалентов точную концентрацию раствора соляной кислоты.

Весь ход реакции титрования можно выразить следующими уравнениями:

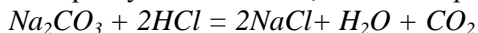


+



Из суммарного уравнения реакции титрования видно, что в момент окончания реакции раствор содержит слабую борную кислоту и хлорид натрия. Поскольку хлорид натрия не гидролизует, как соль сильного основания и сильной кислоты, то среда раствора определяется диссоциацией борной кислоты, следовательно является слабо кислой. В такой среде пригоден для регистрации конца титрования только метиловый оранжевый, меняющий окраску при  $pH = 3,1 - 4,4$ .

При установке точной концентрации соляной кислоты по карбонату натрия также используют индикатор метиловый оранжевый, который изменяет свою окраску в тот момент, когда завершится реакция



В этом случае среда раствора определяется диссоциацией слабой угольной кислоты (водный раствор  $CO_2$ ). Подробно ход реакции между карбонатом натрия и соляной кислотой описан далее.

### *Ход работы*

Тщательно промытую бюретку ополаскивают два раза небольшим количеством приготовленного раствора соляной кислоты и затем заполняют ее кислотой до нулевого уровня.

Соблюдая все правила, переносят пипеткой в чистую коническую колбу порцию приготовленного раствора буры или  $Na_2CO_3$ . Прибавляют к раствору не больше 1-2 капли раствора метилового оранжевого.

Чтобы точнее определить точку эквивалентности, при титровании используют «свидетель». Для приготовления «свидетеля» в такую же колбу, как и для титрования, отмеривают мензуркой двойной объем дистиллированной воды (т.е. объем, в два раза больший объема пипетки), добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и 1 каплю кислоты из бюретки так, чтобы появилось слабое, но заметное порозовение раствора. После этого устанавливают уровень раствора  $HCl$  в бюретке на нуле.

Ставят колбу с раствором буры (или  $Na_2CO_3$ ) на лист белой бумаги (или на белую фарфоровую пластинку) под бюретку и понемногу приливают из нее  $HCl$ , все время перемешивая жидкость плавными круговыми движениями колбы. Нужно уловить момент, когда от одной капли  $HCl$  первоначально чистый желтый раствор приобретает чуть-чуть розоватый оттенок, как у приготовленного «свидетеля».

Если возникает сомнение, переменялась ли окраска раствора, следует сделать отсчет по бюретке, после чего добавить еще одну «контрольную» каплю раствора  $HCl$ . Если перемена окраски действительно имела место, то прибавленная капля будет уже лишней и вызовет излишнее порозовение раствора по сравнению со «свидетелем». Принимать во внимание эту лишнюю каплю не следует. Если же окраска «свидетеля» не достигнута то добавление контрольных капель следует вести до совпадения окрасок титруемого раствора и «свидетеля». До-

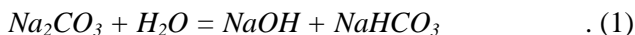
бывшись совпадения окрасок, делают отсчет по бюретке и записывают  $V(HCl)$  до сотых долей мл.

Титрование повторяют не менее трех раз и из сходимых результатов (различающимися между собой не более чем на 0,1 мл) рассчитывают средний результат. Затем, применяя основное уравнение титрования, рассчитывают молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты обычным способом:

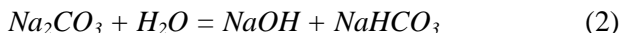
$$c(HCl) = \frac{c(\frac{1}{2}Na_2CO_3) \cdot V(Na_2CO_3)}{V(HCl)}, \text{ моль/л.}$$

4. *Контрольный анализ «Ацидиметрическое определение солей. Определение  $Na_2CO_3$  в водном растворе технической соды».*

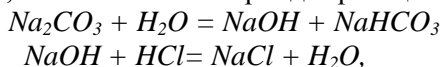
Карбонат натрия является солью, образованной сильным основанием и очень слабой двухосновной угольной кислоты ( $K_1 = 3,5 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 5,0 \cdot 10^{-11}$ ), вследствие этого гидролизуется и имеет в растворе щелочную реакцию среды. Гидролиз  $Na_2CO_3$  протекает по уравнению:



Дальнейший гидролиз, в котором теперь принимает участие  $NaHCO_3$ , протекает в значительно меньшей степени:



В присутствии фенолфталеина (интервал перехода окраски между  $pH=10-8,0$ ) до начала титрования раствор  $Na_2CO_3$  окрашен в малиновый цвет (щелочная форма фенолфталеина). Эта окраска остается неизменной до тех пор, пока полностью пройдет реакция

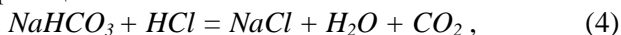


т.е. пока не будет нейтрализована вся та щелочь, которая образуется в результате первой стадии гидролиза, и пока весь  $Na_2CO_3$  не превратится в  $NaHCO_3$ .

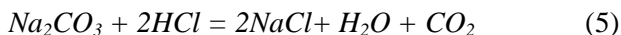
Поскольку теперь  $Na_2CO_3$  в растворе больше нет,  $pH$  раствора будет зависеть только от присутствия в нем  $NaHCO_3$  и будет равен 8,4. В этот момент фенолфталеин имеет лишь слабо розовую окраску, а от одной лишней капли кислоты окраска должна совсем исчезнуть, раствор сделается бесцветным.

Если вести титрование раствора  $Na_2CO_3$  молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/л в присутствии метилового оранжевого, который имеет интервал перехода окраски при  $pH=4,4-3,1$ , то окончание реакции (3), очевидно, никак не отразится на его окраске. Метилловый

оранжевый будет одинаково окрашен в желтый цвет (щелочная форма) как в присутствии  $Na_2CO_3$  ( $pH=11,5$ ), так и в присутствии  $NaHCO_3$  ( $pH=8,4$ ). Изменение окраски метилового оранжевого наступит только по окончании реакции



когда в растворе больше не останется  $NaHCO_3$ . Теперь в растворе будет находиться  $NaCl$ . Эта соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, не подвергается гидролизу и не оказывает влияния на  $pH$  раствора. Поэтому по окончании реакции (4) одна лишняя капля кислоты должна создать в растворе тот же  $pH$ , который создается по окончании титрования сильного основания. Следовательно, окраска метилового оранжевого от одной капли кислоты должна измениться из желтой в розовую. Складывая уравнения (3) и (4), получим суммарное уравнение, по которому протекает реакция  $Na_2CO_3$  с кислотой, когда титрование проводится в присутствии метилового оранжевого:



Сравнивая уравнения (3) и (5), видим, что при титровании в присутствии фенолфталеина затрачивается половина того количества кислоты, которое требуется при титровании в присутствии метилового оранжевого и которое нужно для полного разложения карбоната натрия.

Молярная масса эквивалента  $Na_2CO_3$  согласно реакции (3), т.е. при титровании с фенолфталеином, равна его молекулярной массе, т.е. 106,0 г/моль. При титровании же с метиловым оранжевым, согласно реакции (5), молярная масса эквивалента  $Na_2CO_3$  равна половине его молярной массы:

$$M(1/2Na_2CO_3) = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль.}$$

#### *Ход анализа*

Анализируемый раствор соды разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл. Полученный раствор тщательно перемешивают. В коническую колбу отбирают определенный объем разбавленного раствора соды, прибавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты с известным титром до перехода желтой окраски раствора в оранжевую.

Повторив титрование 3-5 раз, вычисляют массу соды в растворе:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} \times \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{нуп}}},$$

где  $c(\text{HCl})$  - молярная концентрация эквивалента соляной кислоты, моль/л;  $V(\text{HCl})$  - объем кислоты, затраченной на титрование пробы, мл;  $V_{\text{нуп}}$  - объем пипетки, мл;  $M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$  - молярная масса эквивалента  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , г/моль;  $V_{\text{м.к.}}$  - объем мерной колбы, мл.

Расчет повторить через условный титр  $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3)$ .

### Контрольные вопросы

1. Какие методы количественного химического анализа называют «титриметрическими»?
2. Какие инструменты используют для титриметрического анализа?
3. Какой параметр выступает в качестве интенсивности аналитического сигнала в титриметрическом анализе?
4. В чем заключается титрование?
5. Какой раствор в титриметрии называют «стандартным, рабочим, титрованным, титрантом»?
6. Какими способами готовят стандартные растворы?
7. Какие титриметрические методы относят к кислотно-основным (протолиметрическим)?
8. Какие вещества можно количественно определить прямым, обратным и заместительным кислотно-основным титрованием? Приведите примеры.
9. Чем отличается алкалометрия от ацидиметрии в протолиметрии?
10. Какие индикаторы могут быть использованы в качестве индикаторов при кислотно-основном титровании?

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. В 2ч. Ч.1. Химические методы анализа: Практикум. / В.В. Слепушкин, Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая, Е.Ю. Мощенская. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2011.-232 с. ISBN 978-5-7964-1461-3.
2. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Методы идентификации определения веществ: учеб. для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Блюстин и др.]; под ред. Л.Н. Москвина. – М.: Издательский центр «Академия», 2008.
3. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: В 4-х кн. - Кн.2. Титриметрические методы анализа. – М.: КолосС, 2005. – 288 с.
4. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина.- М.: Химия, 2001.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 5-е, перераб. и доп. - М.: Химия, 2004.



**Титриметрия с использованием  
кисотно-основной реакции  
(протолитометрия)**

Составители: *СТИФАТОВ* Борис Михайлович  
*РУБЛИНЕЦКАЯ* Юлия Вячеславна

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 03.02.17  
Формат 60x84 1/16  
Усл. п.л. 1,58. Уч.-изд.л. 1,47  
Тираж 50 экз.

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского  
государственного технического университета  
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.

