

Государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Сибирский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации

**О.К. Тихонова, Л.А. Дрыгунова,  
Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

учебное пособие

Под редакцией **О.К. Тихоновой**

Издание 2-е, исправленное

Томск  
Сибирский государственный медицинский университет  
2015

УДК 546(075.8)

ББК Г4я7

А 640

**Авторы:**

**Тихонова О.К., Дрыгунова Л.А., Белоусова Н.И., Шевцова Т.А.**

ISBN 978-5-98591-100-8

А 640 Аналитическая химия. Количественный химический анализ: учебное пособие / Тихонова О.К., Дрыгунова Л.А., Белоусова Н.И., Шевцова Т.А. / под ред. Тихоновой О.К. – Изд.-2-е, испр., Томск: СибГМУ, 2015. – 200 с.

Учебное пособие подготовлено по дисциплине «Аналитическая химия» в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования для студентов, обучающихся по основным профессиональным программам – программам специалиста по специальности «Фармация».

Представлены все темы практических занятий по гравиметрическому и титриметрическому анализу с теоретическими основами и методическими указаниями по их выполнению, задания для самостоятельной работы, вопросы для самоконтроля, тестовые задания и эталоны ответов к ним. Приведены фармакопейные методики анализа различных лекарственных веществ для самостоятельной исследовательской работы студентов. Рассмотрены основные метрологические понятия химического анализа. Представлена лабораторная посуда, используемая в титриметрических методах анализа и правила работы с ней. Приведены справочные таблицы и правила работы в химической лаборатории.

УДК 546(075.8)

ББК Г4я7

**Под редакцией** Тихоновой О.К. – канд. хим. наук, доцента кафедры химии Сибирского государственного медицинского университета, г. Томск

**Рецензенты:**

Л.А. Зейле – канд. хим. наук, доцент кафедры химии Сибирского государственного медицинского университета, г. Томск

Т.Н. Цыбукова – канд. хим. наук, доцент кафедры химии Сибирского государственного медицинского университета, г. Томск

*Утверждено и рекомендовано к печати Центральным методическим советом ГБОУ ВПО СибГМУ Минздрава России (протокол № 1 от 21.01.2015 г.).*

ISBN 978-5-98591-100-8

© Сибирский государственный медицинский университет, 2015

© Тихонова О.К., Дрыгунова Л.А., Белоусова Н.И., Шевцова Т.А., 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	4
Введение в количественный анализ.....	5
Тема 1. Метрологические характеристики и погрешности химического анализа. Статистическая обработка результатов измерений.....	9
Тема 2. Гравиметрический анализ.....	25
Тема 3. Титриметрические методы анализа.....	37
3.1. Основные понятия титриметрического анализа.....	37
3.2. Способы выражения концентраций веществ в растворе.....	44
3.3. Приборы и лабораторная посуда, используемые в химическом анализе.....	66
Тема 4. Кислотно-основное титрование.....	79
Тема 5. Окислительно-восстановительное титрование (редоксиметрия) .....	101
5.1. Перманганатометрия.....	105
5.2. Иодиметрия. Иодометрия.....	118
5.3. Броматометрия. Бромометрия.....	135
5.4. Нитритометрия.....	145
Тема 6. Комплексиметрическое титрование.....	154
Тема 7. Осадительное титрование.....	170
Правила работы в химической лаборатории.....	188
Эталоны ответов к тестовым заданиям.....	189
Список сокращений.....	191
Рекомендуемая литература.....	192
Справочные приложения.....	193

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В пособии доступно, лаконично, последовательно отражено многообразие методов количественного химического анализа для изучения студентами фармацевтических специальностей курса «Аналитическая химия».

Отдельной темой представлены метрологические характеристики и погрешности химического анализа, а также способы статистической обработки результатов измерений.

Рассмотрены гравиметрический и титриметрические методы анализа: кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексиметрическое, включая комплексометрию, осадительное титрование.

Основная задача химического анализа – определение количества вещества, поэтому большой раздел пособия посвящён способам выражения концентрации растворов, расчетам результатов титриметрического анализа. Приведены типовые задачи с решениями.

В каждой теме пособия дано теоретическое обоснование методов и практическая часть, включающая методики определения различных веществ. Особое внимание уделено фармакопейным методикам определения различных лекарственных веществ (аскорбиновой, ацетилсалициловой, щавелевой кислот, глюкозы, амидопирин, новокаина, кальций глюконата, натрий бромида и др.), которые студенты творчески выполняют как исследовательскую работу.

В каждом разделе пособия сформулированы вопросы для самостоятельной подготовки студентов, вопросы для самоконтроля, расчётные задачи по изучаемой теме, тестовые задания и эталоны ответов к ним.

Данное учебное пособие полностью соответствует вузовской программе по аналитической химии, касающейся раздела количественного химического анализа.

## ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

**Аналитическая химия** – это фундаментальная наука, разрабатывающая теоретические основы и методы химического анализа. Аналитическая химия традиционно делится на разделы: качественный анализ, количественный химический анализ и физико-химические методы анализа. Количественный химический анализ включает гравиметрический и титриметрический методы.

**Количественный анализ** устанавливает количество или концентрацию компонентов анализируемых веществ, структуру химических соединений, их идентичность определённому стандартному образцу. Свойства веществ определяются, в основном, количественными соотношениями составных частей элементов (атомов, ионов и других частиц) исследуемого объекта, поэтому, в отличие от качественного анализа, методы количественного анализа позволяют изучать эти свойства, устанавливать формулы химических соединений, измерять физические константы, количество примесей в веществе и т.д. Особую важность при этом имеют метрологические аспекты анализа: правильность, воспроизводимость и точность определений.

Основная задача аналитической химии – совершенствование и создание новых, высокочувствительных, точных, надёжных, экспрессных, автоматизированных методов количественного анализа, привлечение новейших технологий, что в значительной мере обуславливает научно-технический прогресс, достижения в различных областях производства.

Количественный анализ, его методы имеют большое значение для создания и анализа веществ высокой (особой) степени чистоты, используемых в атомной, полупроводниковой, космической, оборонной промышленности, определяющей научно-технический прогресс любой страны. Такие вещества, а также высокочистые лекарственные препараты можно получить только при условии постоянного технического постадийного контроля, который осуществляется с помощью экспрессных и высокочувствительных методов анализа.

Методы количественного анализа используются для изучения состава земной коры, внеземной материи, объектов окружающей среды: природных и сточных вод, воздуха, почв, лекарственного

растительного сырья; для определения токсичных веществ в продуктах питания, в минералогии, сельском хозяйстве, в медицине, фармации и др. областях. Следует отметить особое значение методов при решении многих современных экологических проблем.

С помощью методов количественного анализа определяют соответствие качества веществ, в том числе лекарственных, требованиям нормативно-технической документации. Например, определяют наличие вредных примесей, продуктов разложения (деградации) в сульфаниламидных препаратах, антибиотиках, в других лекарственных веществах, и тем самым определяется степень их пригодности. Необходим постоянный контроль за качеством физиологических растворов, применяемых в клинической практике. Нормативно-технические документы (ГОСТ) разрабатывают на основании результатов анализа стандартных образцов и материалов, отвечающих определённым требованиям. При этом образец характеризуют количеством составных частей, физическими константами, например: температурой плавления, кипения; спектрами поглощения и др. Следует отметить, что создание стандартных образцов различных веществ, в том числе лекарственных, является сложнейшей задачей аналитической химии.

В основу любого метода количественного анализа положена количественная зависимость между химическим составом и аналитическими свойствами исследуемого вещества.

Методы количественного анализа условно делятся на химические, физические и физико-химические.

### ***Химические методы анализа***

Среди химических методов анализа наибольшее значение имеют гравиметрический и титриметрический. Эти аналитические методы называют классическими.

*Гравиметрический анализ* (гравиметрия) основан на измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в элементном виде или в виде соединения с точно известным составом. Чаще всего такое выделение проводят методами осаждения.

В методах отгонки определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного продукта и измеряют либо массу отогнанного вещества (прямой метод), либо массу остатка (косвенный метод).

Косвенные методы отгонки широко используются для определения содержания летучих веществ в лекарственных препаратах (чаще всего в субстанциях, а также для определения сухого остатка в настойках и экстрактах). Определение потери массы при высушивании лекарственных препаратов, в том числе лекарственного растительного сырья – это универсальный фармакопейный метод контроля качества лечебных средств.

Недостатком гравиметрических методов является длительность, трудоёмкость определения, а также низкая селективность, поскольку в методах осаждения реагенты-осадители, за небольшим исключением, редко бывают специфичными. В связи с этим часто необходимо предварительное разделение компонентов.

В основе *титриметрических методов* анализа, в том числе и фармакопейных, лежат химические реакции: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и осаждения. Критериями пригодности химической реакции как основы аналитического метода являются полнота протекания реакции и большая скорость.

Гравиметрический и титриметрический методы уступают инструментальным по чувствительности, селективности, экспрессности и другим параметрам, но превосходят их по точности. Относительная погрешность в гравиметрии не превышает 0,1-0,2 %, в титриметрии – 0,2-0,5%. Для титриметрического метода характерна простота проведения анализа, хорошая воспроизводимость результатов определения и приемлемая чувствительность некоторых методов. Химические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности анализа других методов.

### ***Физические методы анализа***

Физические методы анализа основаны на измерении какого-либо физического параметра системы (электрическая проводимость, угол преломления, спектры излучения, радиоактивность), зависящего от его состава. К ним относятся, например, спектральный, радиоактивационный анализ, кондуктометрия и др.

### ***Физико-химические методы анализа***

Физико-химические методы основаны на зависимости физико-химических свойств веществ, связанных с протеканием химических реакций и других процессов, а также от состава этих ве-

ществ. К ним относятся: электрохимические, оптические, хроматографические, радиометрические и некоторые другие методы.

Физические и физико-химические методы анализа называют *инструментальными*, т.к. для проведения анализа и регистрации результатов используют приборы (фотоколориметры, полярографы, спектрографы и др.). Следует отметить, что чёткой границы между этими методами не делают.

К достоинствам инструментальных методов относятся: низкий предел обнаружения ( $C_{\min} = 1 \cdot 10^{-9}$  мкг) и предельная концентрация (до  $\sim 10^{-12}$  г/мл) определяемого вещества, селективность, экспрессность анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации, объективность результатов.

К недостаткам следует отнести сравнительно большую погрешность определения (порядка  $\pm 5\%$ , а в ряде случаев до 20%). Но если учесть низкие пределы обнаружения микропримесей, например, в особо чистых веществах, то такая погрешность определения по метрологическим данным допустима. Кроме того, следует учесть сложность и высокую стоимость применяемой аппаратуры.

## Тема 1

# МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОГРЕШНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

В методах количественного анализа измеряют различные физические величины: массу осадка, объём раствора, силу тока, окислительно-восстановительный потенциал, оптическую плотность среды, интенсивность линий спектра и другие параметры, представляющие собой аналитический сигнал, функционально связанный с концентрацией определяемых веществ в образце. По величине аналитического сигнала расчётным или опытным путём определяют количественное содержание компонента в анализируемой пробе.

*Измерение* – это операция, в результате которой мы узнаём, во сколько раз измеряемая величина больше или меньше соответствующей величины, принятой за единицу. Например, при измерении массы любого физического тела мы устанавливаем, во сколько раз эта масса больше (меньше) массы эталонного образца в 1 кг. Измерение – это сложный физико-химический процесс, протекающий во времени, связанный с калибровкой приборов, посуды, влиянием внешней среды, особенностями подготовки пробы к анализу и т.д.

Наука об измерении называется *метрологией*. Одной из её задач является объективное представление результатов анализа с помощью методов математической статистики.

*Математическая статистика* – наука, опирающаяся на теорию вероятности и использующая результаты анализа для изучения объективных закономерностей исследуемых явлений.

**Цель:** усвоить основные метрологические характеристики количественного анализа: правильность, воспроизводимость; классификацию погрешностей и способы статистической обработки результатов анализа.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Метрология, метрологические понятия: правильность, воспроизводимость результатов анализа.

2. Классификация погрешностей (ошибок) количественного анализа: систематические, случайные, грубые.

3. Основные понятия математической статистики: случайная величина, генеральная совокупность, выборочная совокупность, варианта.

4. Закон нормального распределения случайных величин (закон Гаусса).

5. Распределение Стьюдента (t-распределение) и соответствующая ему ширина доверительного интервала, вероятность и объем выборки.

6. Метрологические параметры функции распределения: среднее значение случайной величины, дисперсия, доверительный интервал, доверительная вероятность.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### **Метрологические характеристики количественного анализа**

Для получения достоверных результатов в количественном анализе необходимо оценить метрологические характеристики, основанные на теории вероятности (теории погрешностей).

Для количественного анализа важнейшими метрологическими понятиями являются правильность и воспроизводимость результатов анализа.

*Правильность* – это соответствие полученного результата истинному значению измеряемой величины, характеризующее качество химического анализа. За истинное значение измеряемой величины принимают наиболее достоверное среднее значение из ряда определений, проведённых с большой тщательностью несколькими различными методами в разных лабораториях (иногда – в разных городах и даже странах).

*Воспроизводимость* характеризует степень близости друг к другу повторных (единичных) измерений, т.е. рассеяние единичных результатов относительно среднего.

*Точность* анализа характеризует соответствие результата единичного определения среднему значению измеряемой величины и является характеристикой метода или методики, включа-

ющей их правильность и воспроизводимость. Высокая точность должна предполагать, что результаты анализа правильные и разброс повторных измерений незначительный, что говорит о хорошей воспроизводимости метода.

Анализ вещества – это сложный физико-химический процесс, протекающий во времени, подверженный влиянию различного рода факторов, которые иногда трудно или невозможно проконтролировать, например, несовершенство методики анализа, трудности в подготовке пробы, взаимное влияние определяемых компонентов, отсутствие идеально точных измерительных приборов, несовершенство органов чувств и т.д. В связи с этим все физические величины измеряются с определённой погрешностью (ошибкой) и результат анализа не бывает абсолютно точным, а носит вероятностный характер. Сведение к минимуму погрешностей анализа (систематических и случайных) увеличивает точность методов анализа. Точность часто характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) определения в процентах.

Достаточной точностью обладают гравиметрические методы, погрешность которых составляет 0,05-0,2%. Из физико-химических методов наиболее точен кулонометрический анализ, позволяющий определять вещества с погрешностью 0,001-0,01%. Химик-аналитик, химик-провизор с высокой квалификацией при наличии соответствующего оборудования и реактивов может проводить титриметрические определения с точностью 0,1-0,5%.

Задача любого исследователя – получить наиболее *правильное значение* измеряемой величины, оценить допущенную при измерении *погрешность*, провести объективный анализ полученных результатов.

### **Классификация погрешностей (ошибок) количественного анализа**

Правильность и воспроизводимость результатов анализа, а, следовательно, точность метода или методики зависят от различного типа погрешностей (ошибок). По способу вычисления погрешности подразделяют на абсолютные и относительные.

*Абсолютная погрешность* равна разности среднего измерения величины  $\bar{X}$  и истинного значения этой величины:

$$D_{\text{абс}} = \bar{X} - X_{\text{ист}}$$

Измеряемой величиной в химическом анализе может быть как количественное содержание компонента, так и аналитический

сигнал. В зависимости от того, завышает или занижает погрешность результат анализа, абсолютные погрешности могут быть *положительные* или *отрицательные*.

Относительная погрешность выражается в долях или процентах и обычно знака не имеет:

$$D_{\text{отн}} = \frac{|D_{\text{абс}}|}{X_{\text{ист}}} \quad \text{или} \quad D_{\text{отн, \%}} = \frac{|D_{\text{абс}}|}{X_{\text{ист}}} \cdot 100\%$$

Погрешности химического, а также фармацевтического анализов чаще всего классифицируют по характеру причин, вызывающих эти погрешности. Различают 3 вида ошибок при измерении: систематические, случайные и грубые.

*Грубые ошибки* – это резкие отклонения из ряда измеренных величин. Происхождение этих ошибок – небрежность, невнимательность, грубый промах (разлитый раствор, просыпанный осадок и др.). Величины, содержащие грубые ошибки, не учитывают.

#### *Систематические ошибки*

Систематическая ошибка характеризует правильность результатов анализа. Близость к нулю систематической ошибки отражает правильность анализа, а, следовательно, его качество.

Систематические ошибки обусловлены либо постоянно действующими причинами, поэтому повторяются при многократном проведении анализа, либо изменяются по *постоянно действующему закону*. С исчерпывающей полнотой невозможно перечислить все источники систематических ошибок, но основными являются следующие:

1) методические – обусловлены особенностями методики анализа. Например, в гравиметрии такие ошибки вызваны некоторой (хотя и незначительной) растворимостью осаждаемой формы в растворе или при промывании осадков, процессами соосаждения, отклонением от строго стехиометрического состава гравиметрической формы и т.д. В титриметрическом анализе типичной методической погрешностью являются индикаторные ошибки и др.;

2) инструментальные – обусловлены несовершенством используемых приборов и оборудования. Для многих приборов систематические ошибки определяются классом точности, в ряде случаев за её величину принимают половину цены наименьшего деления шкалы прибора;

3) оперативные ошибки могут быть вызваны, например, недостаточным или избыточным промыванием осадков, применением неочищенной воды, реактивов и т.д.;

4) индивидуальные – обусловлены субъективными качествами экспериментатора, например, неспособностью визуально точно определить изменение окраски индикатора в конечной точке титрования и др.;

5) ошибки неизвестного происхождения, которые могут сильно исказить результат анализа.

В аналитической практике при обработке результатов анализа для выявления и устранения или оценки систематической погрешности применяют следующие способы:

1) проведение измерений другими независимыми методами, в основу которых положены разные принципы. Например, при проверке правильности определения компонента спектрометрическим методом для сравнения чаще всего используют хроматографический, полярографический или потенциометрический методы анализа. При этом выбранные для сравнения методы (методики) должны быть метрологически аттестованы, т.е. давать правильный результат в связи с отсутствием систематических погрешностей;

2) сравнение результатов измерений анализируемой пробы со стандартным образцом, состав которого должен быть максимально близок к составу этой пробы. Использование стандартных образцов – наиболее надёжный способ определения присутствия или отсутствия систематической погрешности метода (методики) и, следовательно, оценки правильности результатов анализа. Содержание определяемого компонента в стандартном образце должно быть точно известно и указано в его «паспорте». Стандартные образцы готовят из материалов, состав и свойства которых надёжно установлены при анализе многими методами в нескольких лабораториях, поэтому состав образца можно принимать за истинное значение. Оценка правильности метода или методики должна воспроизводиться для нескольких разных содержаний определяемых компонентов, т.е. с использованием нескольких стандартных образцов. В настоящее время готовят государственные стандартные образцы для металлов, сплавов, особо чистых химических реактивов, лекарственных препаратов

и т.п. Создание стандартных образцов, в том числе международных, является сложной задачей аналитической химии;

3) применение метода добавок (так называемый способ «введено - найдено»), когда к анализируемой пробе добавляется *точно известное количество* определяемого компонента. Компонент должен быть добавлен в той же химической форме, в которой он находится в анализируемой пробе, и проведён через все стадии анализа. Сравнивают результат анализа пробы без добавки и с добавкой. Если введённое количество компонента определяется с достаточной точностью, то результат анализа считается правильным;

4) если источник систематической ошибки известен, то эту ошибку можно уменьшить или исключить, устранив источник её появления.

Одним из способов устранения систематических погрешностей является, так называемая, *релятивизация* (от англ. relative – относительный), когда в одинаковых условиях проводят отдельные аналитические операции, при которых происходит нивелирование систематических погрешностей. Например, при титровании отбирают аликвоты стандартного и анализируемого растворов одними и теми же пипетками, в гравиметрии – взвешивают пустой тигель и тигель с осадком на одних и тех же весах, с одними и теми же разновесами и т.д. Если известны погрешности приборов, отдельных стадий химического анализа (методические ошибки), то по закону сложения погрешностей можно вычислить общую ошибку анализа.

Одним из приёмов релятивизации систематических погрешностей является проведение контрольного (холостого) опыта, т.е. всех операций химического анализа пробы в тех же условиях (приборы, реактивы и т.д.), но без анализируемого компонента. При этом происходит нивелирование погрешностей, обусловленных загрязнениями из воды, реактивов, используемых приборов и посуды, погрешностей стадии пробоподготовки и т.д.

Если источник систематической погрешности известен, но устранить его невозможно, или природа погрешности не выяснена, то в этих случаях используют метод *рандомизации* (от англ. random - случайно), который заключается в переведении систематических погрешностей в случайные. Возможность рандомизации основана на том, что систематическая погрешность метода, при-

бора, аналитика, выполняющего анализ и др. рассматривается с привлечением других методов анализа, серии приборов, разных коллективов исследователей и поэтому становится величиной переменной, т.е. приобретает черты случайной погрешности и оценивается с применением методов математической статистики.

### *Случайные погрешности.*

#### *Основные понятия математической статистики*

Случайные погрешности характеризуют *воспроизводимость* анализа, т.е. показывают отличие результатов параллельных определений друг от друга.

Случайные ошибки – это ошибки, возникающие из-за множества невыясненных причин (от «случая»), строгий и точный учёт которых невозможен. При многократном повторении анализа они или не воспроизводятся, или имеют разные численные значения и даже разные знаки. Оценить величину случайной ошибки можно с помощью методов математической статистики, опирающихся на теорию вероятности.

Прежде чем проводить обработку результатов химического анализа методами математической статистики необходимо выявить и устранить систематические погрешности или перевести их в разряд случайных. В математической статистике различают понятия:

*генеральная совокупность* – это совокупность бесконечно большого числа измерений ( $n \rightarrow \infty$ , где  $n$  – число измерений);

*выборочная совокупность* – это совокупность реального числа измерений  $n$ , рассматриваемых как случайная выборка из генеральной совокупности;

*варианта* – отдельное значение измеряемой величины, входящее в состав выборки;

*объём выборки* – это число вариантов  $n$ , составляющих выборку.

Близость параметров выборочной совокупности к параметрам генеральной совокупности связана с объёмом выборки и функцией распределения случайных величин. Как правило, в химическом анализе для числа измерений  $n > 20$  (выборка) с достаточной степенью надёжности можно считать, что выборка отражает параметры генеральной совокупности.

Большинство результатов анализа при отсутствии систематических ошибок в генеральной совокупности подчиняются *закону*

нормального распределения (распределение Гаусса). Нормальное распределение описывается функцией:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2},$$

где  $y = f(x)$  – нормальное распределение или распределение Гаусса;

$x$  – значение случайной величины;

$\mu$  – генеральное среднее (или математическое ожидание);

$\sigma$  – стандартное отклонение случайной величины.

$\mu$  и  $\sigma$  называют параметрами нормального распределения случайной величины при  $n \rightarrow \infty$ . Уравнение описывает плотность вероятности этого распределения.

Случайные ошибки измерения также характеризуются законом нормального распределения Гаусса при  $n \rightarrow \infty$ . Распределение случайных ошибок графически описывается кривыми Гаусса (рис. 1.1), симметричными относительно максимума. Если число измерений выборочной совокупности  $n < 20$ , то для математической обработки данных химического анализа выборки используют *распределение Стьюдента* (*t*-распределение), которое связывает 3 основные характеристики: ширину доверительного интервала, соответствующую ему вероятность и объём выборки. «Стьюдент» – это псевдоним английского математика и химика В. Госсета.

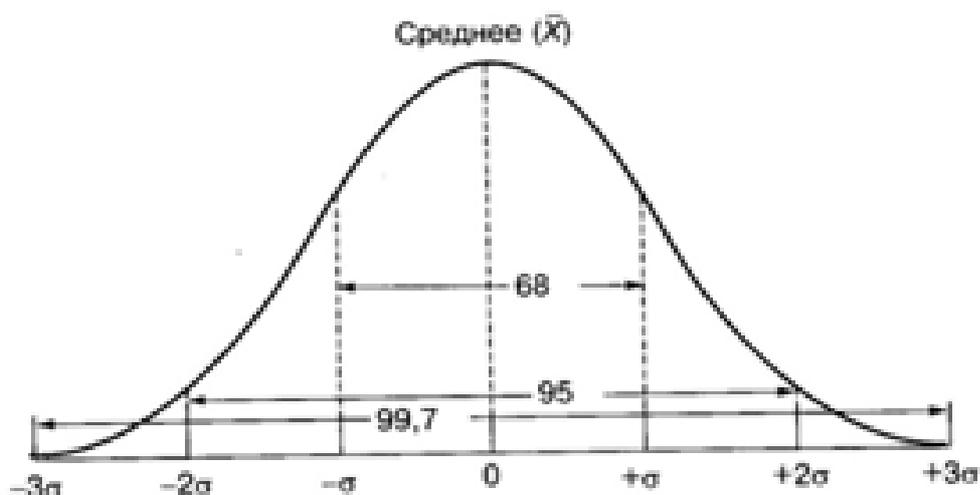


Рис.1.1. Кривая нормального распределения случайных ошибок при различном стандартном отклонении  $\sigma$

## Метрологические параметры функции распределения

Нормальное распределение имеет следующие основные параметры:

- а) математическое ожидание или среднее значение случайной величины;
- б) дисперсия, т.е. мера разброса результатов;
- в) доверительный интервал и доверительная вероятность появления случайных ошибок.

Одна из задач математической обработки результатов заключается в численном определении этих параметров.

### *Среднее значение случайной величины*

Для оценки случайных погрешностей анализа рассчитывают среднее значение измеряемой величины. Для выборки из  $n$  вариантов:  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . среднее арифметическое значение измеряемой величины вычисляется по формуле:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \sum_{i=1}^n X_i$$

*Пример.* Получены 5 результатов анализа (%), проведённых в одинаковых условиях: 15,6; 15,2; 15,4; 15,0; 15,2. Вычисляют среднее арифметическое значение измеряемой величины:

$$\bar{X} = \frac{15,6 + 15,2 + 15,4 + 15,0 + 15,2}{5} = 15,3\%$$

Среднее значение представляет центр рассеяния вариантов, составляющих выборку. Средний результат подвержен в  $\sqrt{n}$  раз меньшей случайной ошибке, чем единичное измерение. При  $n \rightarrow \infty$  среднее значение стремится к истинному значению измеряемой величины или генеральному среднему  $\bar{x} \rightarrow \mu$ . На практике в количественном анализе обычно рекомендуется проводить 5-6 независимых определений, т.е. объём оптимальной выборки составляет 5-6 вариант.

*Дисперсия*  $V$  характеризует рассеяние результатов относительно среднего значения:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Иногда дисперсию выборочной совокупности обозначают не символом  $V$  (от англ. *variance*), а  $S^2$  (от англ. *standard*).

*Число степеней свободы*  $f$  – это число независимых переменных в выборочной совокупности за вычетом числа связей между

ними. В формуле дисперсии  $f = n-1$ , т.к. рассматривается рассеяние данных относительно среднего, т.е. на результаты наложена одна связь.

*Стандартное отклонение*  $S$  характеризует рассеяние результатов (вариант) относительно среднего в выборочной совокупности. Для генеральной совокупности стандартное отклонение обозначается символом  $\sigma$ .

$$S = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

*Относительное стандартное отклонение*  $S_r$  – это отношение стандартного отклонения к среднему значению:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$$

$S_r$  метода характеризует точность метода; чем меньше  $S_r$ , тем больше точность и воспроизводимость анализа.

Ошибка среднего значения  $S_{\bar{x}}$  в  $\sqrt{n}$  раз меньше ошибки отдельного измерения  $S_x$ :

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}},$$

поэтому *стандартное отклонение среднего* имеет вид:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

Дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение характеризуют *воспроизводимость* результатов химического анализа.

*Доверительный интервал, доверительная вероятность*

Доверительная вероятность  $p$  или коэффициент надёжности показывает вероятность того, что полученные результаты не выйдут за пределы  $\bar{x} \pm n \cdot \sigma$ , где  $\sigma$  - ошибка определения,  $n = 1, 2, 3$ .

Величина  $\bar{x} \pm n \cdot \sigma$  называется *доверительным интервалом*, в котором с вероятностью  $p$  можно найти значение случайной величины  $X$ . Величина ошибки  $\sigma$  определяет границы доверительного интервала. Чем большую надёжность требуют от измерений, тем больший доверительный интервал необходимо задать. Чем меньше доверительный интервал, тем больше вероятность того, что измеряемая величина выйдет за его пределы.

Значения ошибки  $\sigma$  и доверительной вероятности  $p$  при нормальном законе распределения:

<i>Ошибка</i>	<i>доверительная вероятность</i>
$\sigma$	0,68
$2\sigma$	0,95
$3\sigma$	0,997

Это значит, что при большом числе измерений  $n$  можно с доверительной вероятностью  $p = 0,997$  (99,7%) утверждать, что случайная ошибка определения не выйдет за пределы  $\bar{x} \pm 3\sigma$ . Тогда, из 1000 измерений только 3 выйдут за пределы  $\bar{x} \pm 3\sigma$ . При  $p = 0,95$  вероятность того, что в пределах  $\bar{x} \pm 2\sigma$  будет находиться значение каждого результата равна 95%, т.е. из 100 определений уже 5 могут находиться вне этого интервала; при  $p = 0,68$  возможные колебания  $\bar{x}$  составляют  $\bar{x} \pm \sigma$  и т.д.

Величина  $p$  задаётся характером измерений. В большинстве аналитических методов анализа, а также при контроле качества лекарственных препаратов принята доверительная вероятность  $p$  равная 0,95. В спектральном анализе ошибки больше, поэтому для получения более надёжных результатов увеличивают доверительный интервал при  $p = 0,997$ . При оценке правильности методик или методов анализа принята доверительная вероятность  $p$  равная 0,99 (99 %) (табл. 1.1).

Для выборки распределение случайных ошибок описывается t-распределением (распределением Стьюдента), поэтому для достоверности результатов увеличивают границы доверительного интервала среднего значения  $\varepsilon$ , умножая критерий Стьюдента  $t_{p,f}$  на относительное стандартное отклонение среднего значения  $S_{\bar{x}}$ :

$$\varepsilon = t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}} = t_{p,f} \cdot \frac{S_x}{\sqrt{n}}$$

Результат анализа представляют в виде  $\bar{x} \pm \varepsilon$ . Значение  $\varepsilon$  характеризует точность анализа, т.е. влияние случайных ошибок на результат.

Отсутствие систематических ошибок может быть установлено сопоставлением значения  $\varepsilon$  и разницы между полученным при анализе средним значением  $\bar{x}$  и истинным содержанием определяемого компонента, т.е.  $\Delta = \bar{x} - a$ . Если  $\Delta < \varepsilon$ , то систематические ошибки отсутствуют, если  $\Delta \geq \varepsilon$ , то систематические ошибки имеют место.

Из выражения доверительного интервала видно, что для уменьшения  $\varepsilon$  нужно увеличивать число измерений. При переходе к трём, четырём, пяти измерениям значения  $t_{p,f}$  и  $\sqrt{n}$ , а, следовательно, и  $\varepsilon$  уменьшаются быстро, особенно, при  $p = 0,95-0,98$ . В дальнейшем, при увеличении числа измерений, это убывание происходит медленно, поэтому повышение точности определения оказывается незначительным. Обычно аналитик выполняет в среднем 5 параллельных определений исследуемого объекта, достигая приемлемой точности анализа.

Таблица 1.1

*Значения коэффициента Стьюдента  $t$  при доверительной вероятности  $p$ , объеме выборки  $n$ , числе степеней свободы  $f$*

Число степеней свободы $f$	Доверительная вероятность $p$			
	0,90	0,95	0,99	0,999
1	6,31	12,7	63,66	637
2	2,92	4,30	9,93	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,9	2,37	3,50	5,41
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,73	2,09	2,85	3,85
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
$\infty$	1,66	1,96	2,58	3,29

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### *Пример математической обработки результатов анализа*

При определении рибофлавина флуоресцентным методом получены следующие значения массы определяемого вещества в растворе: 2,5; 2,7; 2,3; 2,6; 2,4 мкг.  $p = 0,95$ ;  $f = 4$ ;  $t_{p,f} = 2,78$ . Рассчитайте среднее значение и представьте полученный результат в виде границ доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95.

*Решение.* В обычных аналитических определениях число измерений не превышает 10, поэтому полученные результаты лишь с определённой вероятностью приближаются к истинным. Задача аналитика – устранить систематические и грубые ошибки, из данных анализа рассчитать наиболее вероятную величину и указать интервал, в котором с определённой (обычно 0,95) вероятностью следует ожидать истинное значение. Таким образом, математическая статистика, с одной стороны, даёт возможность компактным образом представить результаты эксперимента, а с другой – позволяет качественно оценить тот элемент сомнения, который сопутствует каждому эксперименту при малом числе опытов.

При обработке результатов анализа обычно представляют следующие данные:

$n$  – число измерений,

$x_i$  – результат единичного измерения,

$\bar{x}$  – результат среднего значения измеряемой величины,

$x_i - \bar{x}$  – разность значений единичного и среднего измерений,

$(x_i - \bar{x})^2$  – квадрат разности,

$\sum (x_i - \bar{x})^2$  – сумма квадратов разности,

$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$  – стандартное отклонение единичного измерения,

$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$  или  $S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$  – стандартное отклонение среднего

результата,

$t_{p,f}$  – коэффициент Стьюдента,

$\pm \varepsilon = t_{p,f} \cdot S_{\bar{x}}$  – границы доверительного интервала среднего значения,

$\bar{x} \pm \varepsilon$  – результат анализа.

Полученные результаты представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2.

Математическая обработка результатов анализа

$x_i$	$n$	$\bar{x}$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	$\sum (x_i - \bar{x})^2$	$S_x$	$S_{\bar{x}}$	$\varepsilon$	$\bar{x} \pm \varepsilon$
2,50	5	2,5	0	0	0,10	0,158	0,07	0,195	$2,5 \pm 0,195$
2,70			0,2	0,04					
2,30			-0,2	0,04					
2,60			0,1	0,01					
2,40			-0,1	0,01					

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. При спектральном определении содержания меди в сплаве получены следующие значения (в %): 95,60; 95,58; 95,56; 95,66; 96,50; 96,70.

Определите доверительный интервал при  $p = 95\%$ , укажите точность анализа.

Ответ: доверительный интервал:  $(95,93 \pm 0,38)\%$ ; точность анализа  $0,38\%$ .

2. При определении жесткости воды комплексонометрическим методом найдено среднее содержание кальция  $40$  мг/л с относительным стандартным отклонением  $0,5\%$ .

Запишите доверительный интервал для содержания кальция в воде для  $n = 5$ ,  $p = 0,95$ .

Ответ:  $40,00 \pm 1,39$  (мг/л).

3. При аргентометрическом определении хлорид-ионов в почвенных экстрактах значения концентрации  $Cl^-$ -ионов в мг/л составляют: 3,08; 3,05; 3,00; 3,04.

Рассчитайте относительную стандартную ошибку определения и доверительный интервал для среднего значения. Доверительная вероятность  $0,95$ .

Ответ:  $S_{\bar{x}} = 0,0165$ ,  $\varepsilon = 3,043 \pm 0,0525$ .

4. При анализе образцов торфа нейтронно-активационным методом среднее значение содержания лантана из 4 параллельных определений составило  $1,95 \cdot 10^{-4}\%$ .

Напишите общий результат анализа для  $p = 0,95$ ,  $f = 3$ .

Ответ:  $(1,95 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \%$ .

5. Лекарственный препарат новокаин анализировали методом нитритометрического титрования. Процентное содержание новокаина в пяти образцах составило: 99,90; 99,95; 99,75; 99,80, 99,85.

Запишите результат анализа при  $p = 0,95$  и  $f=4$ .

Ответ:  $(99,85 \pm 0,46)\%$ .

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что изучает наука метрология, химическая метрология?
2. Дайте определение метрологическим понятиям химического анализа: правильность, воспроизводимость, точность.
3. Как рассчитываются абсолютные и относительные погрешности (ошибки) анализа?
4. Что характеризует систематическая погрешность (ошибка) анализа? Назовите основные источники систематических ошибок. Какие методы, способы используют для устранения систематических ошибок? Объясните, что такое *релятивизация* и *рандомизация*.
5. Что характеризуют случайные погрешности (ошибки)? Как можно оценить величину случайной ошибки?
6. Напишите математическое выражение закона нормального распределения Гаусса. Что называется распределением Стьюдента (t-распределением)?
7. Дайте определение понятиям: генеральная совокупность, выборка, варианта, объём выборки.
8. Напишите математические выражения основных параметров нормального распределения случайных погрешностей: среднее значение, дисперсия, доверительный интервал, доверительная вероятность. Объясните зависимость доверительной вероятности  $p$  от ошибок:  $\sigma$ ,  $2 \sigma$ ,  $3 \sigma$ .
9. Как рассчитывается относительное стандартное отклонение  $S_r$ , стандартное отклонение среднего значения результата  $S_{\bar{x}}$ ?
10. Как записывается доверительный интервал и, следовательно, результат анализа для t-распределения?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

### 1. СЛУЧАЙНЫЕ ОШИБКИ ХАРАКТЕРИЗУЮТ

- 1) воспроизводимость анализа
- 2) правильность анализа
- 3) точность анализа

### 2. СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ОШИБКИ ХАРАКТЕРИЗУЮТ

- 1) правильность анализа
- 2) воспроизводимость анализа
- 3) точность анализа

### 3. СПОСОБЫ ВЫЯВЛЕНИЯ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ОШИБОК

- 1) использование стандартных образцов
- 2) метод добавок
- 3) анализ исследуемого образца одним методом

### 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ОШИБОК ПРИ $n \rightarrow \infty$ ОПИСЫВАЕТСЯ

- 1) законом нормального распределения Гаусса
- 2) t-распределением (распределением Стьюдента)
- 3) критерием Фишера

### 5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ОШИБОК ДЛЯ ВЫБОРКИ ИЗ ГЕНЕРАЛЬНОЙ СОВОКУПНОСТИ ОПИСЫВАЕТСЯ

- 1) распределением Стьюдента
- 2) кривыми Гаусса
- 3) критерием Фишера

## Тема 2

# ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

## МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

Гравиметрия является фармакопейным методом анализа. Широко используется для определения содержания влаги и летучих компонентов в лекарственных препаратах, определения различных видов золы в лекарственном растительном сырье и т.д. Основными достоинствами гравиметрического анализа являются высокая точность анализа (погрешность определения обычно не превышает 0,1-0,2%), хорошая воспроизводимость, простота расчетов результата анализа.

**Цель занятия:** изучить основы гравиметрического анализа, получить практические навыки определения количества гигроскопической влаги и общей золы в растительном сырье.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Основы гравиметрического анализа.
2. Классификация методов гравиметрического анализа.
3. Основы метода осаждения.
4. Основные этапы метода осаждения гравиметрического анализа.
5. Основные задачи, решаемые гравиметрическим методом.
6. Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе.
7. Основные этапы определения влажности растительного сырья.
8. Методика расчета количества влаги в сырье.
9. Основные этапы определения зольности растительного сырья, виды золы.
10. Расчет количества основных типов золы.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Гравиметрический (весовой) анализ основан на определении массы вещества (от лат. *gravitas* – вес) и является одним из пер-

вых классических методов химического количественного анализа. С его использованием установлены основные химические законы – закон постоянства состава, закон сохранения массы веществ, а также формулы химических соединений.

### **Классификация методов гравиметрического анализа**

1. *Метод осаждения.* В ходе анализа определяемое вещество осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения определенной стехиометрии. После выделения и высушивания осадок взвешивают на аналитических весах и по его массе и известной стехиометрии находят количество определяемого компонента.

2. *Метод отгонки.* Определяемый компонент отгоняют в виде летучего соединения. Его содержание определяют по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов или по массе остатка. Методом отгонки определяют содержание гигроскопической и кристаллизационной воды при условии, что вещество при нагревании не претерпевает каких-либо иных химических превращений, кроме потери воды.



Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, нитратов некоторых соединений и др.

3. *Электрогравиметрия* – метод, в котором в качестве реагента используют электрический ток. Определяют массу вещества, выделенного на одном из электродов в виде чистого соединения известной стехиометрии.

4. *Термогравиметрия* основана на измерении массы анализируемого вещества при его непрерывном нагревании в заданном температурном интервале.

Наибольшее применение в фармацевтическом анализе нашли методы осаждения и отгонки.

### **Метод осаждения**

Гравиметрическое определение методом осаждения состоит из нескольких этапов:

1. Осаждение соединения из раствора в виде осаждаемой формы.
2. Фильтрация и промывание осадка.
3. Высушивание и прокаливание.
4. Расчет результатов анализа.

## Осаждение

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется *осаждаемой формой*. Например, при осаждении Ba(II) осаждаемой формой является BaSO<sub>4</sub>, а при осаждении Fe(III) – Fe(OH)<sub>3</sub>. Очень важным условием в методе осаждения является *полнота осаждения* осаждаемой формы. Обычно осаждение считается полным, если в растворе остается масса вещества, меньшая чувствительности аналитических весов, т.е. меньше  $1,0 \cdot 10^{-4}$  г, которая не вносит погрешность в измерения. Если говорить о концентрации, как количественном критерии полноты осаждения, то она составляет около  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Пример. При какой концентрации Cl<sup>-</sup>-ионов осадок хлорида серебра будет полностью осажден из раствора, если условием полноты осаждения считать  $[Ag^+] \leq 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л?

Решение. Подставляем значение концентрации ионов серебра, удовлетворяющих условию полноты осаждения, в выражение произведения растворимости и вычисляем концентрацию хлорид-ионов:

$$K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10};$$
$$[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Это означает, что равновесная концентрация хлорид-ионов в растворе после осаждения хлорида серебра составит  $1,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Не все малорастворимые соединения могут быть использованы в качестве осаждаемой формы.

### *Требования к осаждаемой форме*

1. Осадок должен быть малорастворим, чтобы обеспечить полноту осаждения.
2. Осадок не должен растворяться в избытке реагента-осадителя с образованием растворимых комплексов.
3. Осадок должен быть чистым.
4. Осадок должен быть крупнокристаллическим, однородным по дисперсности, это уменьшает адсорбцию примесей и улучшает фильтрацию.
5. Из осаждаемой формы должна легко получаться гравиметрическая форма без потерь определяемого компонента.
6. Осадок должен быть термически устойчивым.

Для достижения полноты осаждения и образования чистого, легко фильтрующегося осадка необходимо соблюдать *условия осаждения*:

- 1) осаждение ведут из пересыщенных растворов;
- 2) для достижения полноты осаждения необходим избыток осадителя;
- 3) осаждение ведут из горячих растворов медленным добавлением раствора осадителя при непрерывном перемешивании;
- 4) необходимо проводить «старение осадка», которое заключается в настаивании осадка под маточным раствором, при этом кристаллы осадка укрупняются, а поверхность осадка уменьшается;
- 5) при образовании аморфных осадков, наоборот, раствор осадителя добавляют быстро и избегают длительного контакта полученного осадка с маточным раствором;
- 6) для получения осадка, не содержащего примесей посторонних ионов, захваченных в процессе образования осадка, применяют *переосаждение* или *повторное осаждение*. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают.

Масса осаждаемой формы определяется структурой осадка.

Таблица 2.1

*Рекомендуемые массы осаждаемой формы*

Тип осадка	Масса осаждаемой формы, г
Аморфный, скрытокристаллический (например, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )	0,07 - 0,1
Кристаллический, легкий (например, $\text{CaCO}_3$ )	0,1 - 0,15
Кристаллический, тяжелый (например, $\text{BaSO}_4$ )	0,2 - 0,4
Кристаллический, очень тяжелый (например, $\text{PbSO}_4$ )	до 0,5

*Требования к осадителю*

1. Должен быть селективным для осаждаемого иона.
2. Должен легко удаляться высушиванием или прокаливанием из гравиметрической формы.

### *Преимущества органических осадителей*

1. Большинство их комплексов с ионами металлов плохо растворимы в воде, что обеспечивает полноту осаждения.
2. Высокая селективность.
3. Их осадки меньше адсорбируют примеси из раствора.
4. Образующиеся внутрикмоплексные соединения и хелаты имеют высокую молярную массу, что уменьшает погрешность при взвешивании.

В гравиметрии в качестве осадителей применяют растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, диметилглиоксима (реактив Чугаева), 1-нитрозо-2-нафтола (реактив Ильинского), 8-оксихинолина и др.

### *Фильтрация и промывание осадка*

Кристаллические осадки отфильтровывают после их настаивания под маточным раствором в течение нескольких часов, аморфные осадки – через 5-10 минут после осаждения. Для фильтрации используют *фильтрующие тигли* или *фильтровальную бумагу (бумажные фильтры)*.

Фильтрующие тигли бывают стеклянными или фарфоровыми. У стеклянных тиглей дно представляет собой пористую стеклянную пластинку, фарфоровые имеют неглазурованное пористое дно. Фарфоровые фильтрующие тигли выдерживают прокалывание при температуре свыше 500°C, стеклянные – не более 150°C.

Бумажные фильтры для гравиметрии называют *беззольными*. После сжигания фильтра остается зола, масса которой заведомо известна и очень мала  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  г или 0,1 мг, т.е. меньше чувствительности аналитических весов. Бумажные фильтры имеют разную пористость (плотные фильтры, средней плотности, наименьшей плотности), в соответствии с которой маркируются специальной лентой (синей, белой, красной).

Часто фильтрацию проводят под вакуумом. После фильтрации осадок многократно промывают небольшими порциями промывной жидкости. Крупнокристаллические осадки промывают непосредственно на фильтре. Мелкокристаллические и аморфные студенистые осадки промывают перед перенесением на фильтр декантацией, сливая прозрачный раствор над осадком. В качестве промывной жидкости иногда используют воду, но чаще раствор электролита, имеющий общий ион с осадком. По правилу произ-

ведения растворимости присутствие в растворе общего иона будет понижать растворимость осадка. Гидролизующиеся осадки промывают раствором реагента, подавляющего гидролиз.

### ***Высушивание и прокаливание***

Фильтр с осадком после промывания подсушивают в сушильном шкафу при температуре 100-150°C, затем помещают в предварительно высушенный до постоянной массы тигель и вносят в пламя газовой горелки, чтобы сжечь фильтр. Когда бумага полностью превратится в уголь, тигель с осадком прокаливают в муфельной печи. После прокаливания тигель охлаждают в эксикаторе, взвешивают на аналитических весах, повторяют прокаливание и взвешивание до достижения постоянной массы тигля с осадком ( $\Delta m \pm 0,0002$  г). Многие осадки после прокаливания изменяют свой состав. Соединение, которое образуется из осаждаемой формы после прокаливания, называют *гравиметрической формой* (табл. 2.2).

#### *Требования к гравиметрической форме*

1. Состав гравиметрической формы должен соответствовать ее стехиометрии.
2. Гравиметрическая форма должна быть химически устойчивой в условиях высокой температуры.
3. Молярная масса гравиметрической формы должна быть желательнее большей.
4. Гравиметрический фактор должен быть минимальным.

Таблица 2.2

#### *Примеры образования гравиметрической формы*

Определяемый ион	Осадитель	Осаждаемая Форма	Гравиметрическая форма
Ba <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
Fe <sup>3+</sup>	NaOH	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sup>3+</sup>	8- оксихинолин	Al(8-оксихинолин) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni <sup>2+</sup>	диметилглиоксим	Ni(диметилглиоксим) <sub>2</sub>	Ni(диметилглиоксим) <sub>2</sub>

### ***Расчет результатов анализа***

Массу определяемого компонента рассчитывают по формуле:

$$m_x = m_{ГФ} \cdot F,$$

где  $m_{ГФ}$  – масса гравиметрической формы,  
 $F$  – гравиметрический фактор.

$$F = \frac{a \cdot \text{молярная масса определяемого компонента}}{b \cdot \text{молярная масса гравиметрической формы}},$$

где  $a, b$  – целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число моль определяемого компонента в числителе и знаменателе было равным.

Пример. Вычислите гравиметрический фактор  $Fe^{3+}$ , если гравиметрической формой является  $Fe_2O_3$ .

*Решение:*

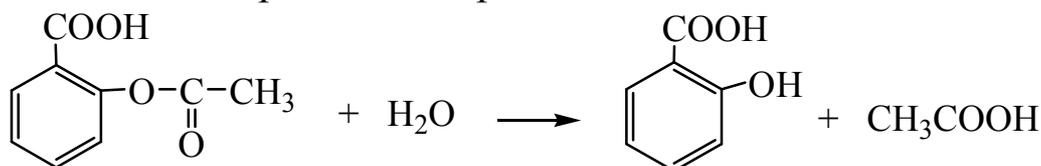
$$F = \frac{2 \cdot M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = \frac{2 \cdot 55,85}{55,85 \cdot 2 + 16 \cdot 3} = 0,6994$$

### Применение гравиметрии в фармацевтическом анализе

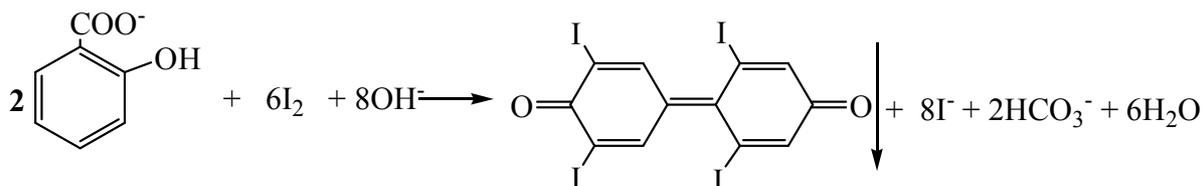
1. Определение содержания воды в лекарственных препаратах методом прямой отгонки. Измеряют объем отогнанной воды.

2. Определение содержания летучих примесей в лекарственных препаратах методом косвенной отгонки. Навеску анализируемого препарата взвешивают на аналитических весах, помещают в бюкс или тигель и высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы. Определяют потерю массы. Этим методом анализируют сотни препаратов.

3. Методом осаждения проводят количественный анализ ряда лекарственных препаратов:  $Na_2SO_4$ , тиамина гидробромида, хинина сульфата и др. Например, при анализе ацетилсалициловой кислоты вначале проводят гидролиз:



Образующуюся салициловую кислоту иодируют в щелочной среде:



Осадок тетраиодфениленхинона высушивают и взвешивают.

4. Анализ лекарственных препаратов и лекарственных растений на содержание различных видов золы. Определяют:

- а) количество общей золы;
- б) количество золы, нерастворимой в HCl;
- в) количество сульфатной золы.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Оборудование:* аналитические весы, сушильный шкаф, муфельная печь, бюксы, фарфоровые тигли, тигельные щипцы, эксикаторы.

*Реактивы:*

кальций хлорид, CaCl<sub>2</sub>,  
измельченное растительное сырье.

### **Определение гигроскопической влаги и общей золы в растительном сырье**

#### *Подготовка посуды для взвешивания*

Чистый бюкс или тигель в течение 30 минут высушивают в сушильном шкафу при температуре 105°С, при помощи тигельных щипцов переносят в эксикатор и 20 минут охлаждают над кальций хлоридом. Охлажденный бюкс или тигель взвешивают на аналитических весах, затем вновь высушивают 15 минут и после охлаждения взвешивают. Высушивание повторяют до тех пор, пока масса при последнем взвешивании не будет отличаться более чем на ±0,0002 г от результата предыдущего взвешивания. Все результаты последовательных взвешиваний записывают в лабораторный журнал.

Тигель для озоления растительного сырья прокаливают в муфельной печи при температуре 500°С до тех пор, пока масса при последнем взвешивании не будет отличаться более чем на ±0,0002 г от результата предыдущего взвешивания.

#### *Отбор средней пробы растительного сырья*

Средняя проба – исходный материал для взятия аналитической пробы. Измельченное растительное сырье рассыпают тонким слоем и при помощи шпателя из разных мест отбирают небольшие количества растительного сырья.

#### *Взятие навески растительного сырья*

Из отобранной средней пробы берут навеску растительного сырья. Навеску массой 3 г точно взвешивают на аналитических весах и переносят в высушенный бюкс или тигель.

### *Высушивание навески*

Бюкс (тигель) с точно взвешенной навеской растительного сырья высушивают в сушильном шкафу при температуре 105°С в течение 2 часов. Затем охлаждают в эксикаторе над кальций хлоридом и взвешивают на аналитических весах. Записывают массу тигля с навеской в лабораторный журнал и повторяют высушивание навески еще в течение 30 минут. Высушивание повторяют до тех пор, пока масса с навеской в последнем взвешивании не будет отличаться более чем на 0,0002 г от результата предыдущего взвешивания. Все результаты последовательных взвешиваний записывают в лабораторный журнал.

Таблица 2.3

#### *Расчет результатов определения*

№ п/п	Масса сухого бюкса (тигля), г	Масса навески, г	Масса бюкса (тигля) с навеской, г	Масса бюкса (тигля) с навеской после высушивания, г	Масса навески после высушивания, г	Массовая доля влаги в сырье, %

Массовая доля влаги в сырье рассчитывается по следующей формуле:

$$W(\%) = \frac{m(\text{навески}) - m(\text{навески после высушивания})}{m(\text{навески})} \cdot 100\%$$

#### *Определение общей золы*

*Зола общая* представляет собой сумму минеральных веществ, свойственных растению, и посторонних минеральных примесей.

Тигель с навеской растительного сырья, высушенной до постоянной массы, прокаливают в муфельной печи от 30 до 60 минут. Прокаливание проводят при температуре муфельной печи примерно 500°С. Тигель охлаждают в эксикаторе над кальций хлоридом, взвешивают на аналитических весах. Повторяют прокаливание еще в течение 15 минут. Прокаливание ведут до тех пор, пока масса тигля с золой в последнем взвешивании не будет отличаться более чем на 0,0002 г от результата предыдущего взвешивания. Все результаты последовательных взвешиваний записывают в лабораторный журнал.

Таблица 2.4

## Расчет результатов определения

№ п/п	Масса сухого тигля, г	Масса навески сырья, г	Масса тигля с золой после прокаливания, г	Масса золы, г	Массовая доля золы, %	Массовая доля золы в пересчете на абсолютно сухое сырье, %

Массовую долю золы в сырье рассчитывают по формуле:

$$W(\%) = \frac{m(\text{золы})}{m(\text{навески})} \cdot 100\%$$

Затем делают пересчет на абсолютно сухое сырье:

$$W(\%) = \frac{W\% \text{ общей золы}}{100 - W\% \text{ влаги в сырье}} \cdot 100\%$$

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какую массу технического барий хлорида, содержащего 97%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , необходимо взять для получения 0,30 г  $\text{BaSO}_4$ ?

Ответ: 0,32 г.

2. Навеску алюминиевого сплава массой 0,1425 г растворили в колбе объемом 200 мл. Из 20 мл этого раствора получили осадок оксихинолината алюминия  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$  массой 0,201 г.

Вычислите массовую долю (в %) алюминия в сплаве.

Ответ: 82,91%.

3. Вычислите число молекул воды магний хлорида в кристаллогидрате, если из его навески массой 0,5000 г получили 0,2738 г  $\text{MgCl}_2$ .

Ответ: 6.

4. Какой объем раствора  $\text{AgNO}_3$  с массовой долей 2% требуется для осаждения хлорида из навески  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  массой 0,4382 г?

Ответ: 34 мл.

5. Вычислите массу фосфорита, содержащего около 20%  $P_2O_5$ , необходимую для получения 0,30 г  $Mg_2P_2O_7$ .

Ответ: 0,96 г.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем сущность гравиметрического анализа по методу отгонки?
2. Что называют осаждаемой формой, гравиметрической формой?
3. Какие требования предъявляют к осаждаемой форме?
4. Какие требования предъявляются к осадителю?
5. Назовите основные условия осаждения.
6. Какие наиболее распространенные реагенты-осадители применяют в гравиметрическом анализе?
7. Опишите основные этапы гравиметрического определения.
8. Какие процессы происходят при настаивании осадка с маточным раствором?
9. Как определяют массу анализируемого вещества в гравиметрии?
10. Приведите примеры практического применения гравиметрии в фармацевтическом анализе.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ОСАЖДАЕМАЯ ФОРМА – ЭТО СОЕДИНЕНИЕ
  - 1)содержащее компонент осадителя
  - 2)содержащее определяемый компонент
  - 3)образующееся при прокаливании осадка
2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА – ЭТО СОЕДИНЕНИЕ
  - 1)содержащее определяемый компонент
  - 2)образующееся при прокаливании осадка
  - 3)образующееся при высушивании осадка
3. «СТАРЕНИЕ ОСАДКА» СОПРОВОЖДАЕТСЯ
  - 1)укрупнением кристаллов осадка

- 2) увеличением поверхности осадка
- 3) уменьшением поверхности осадка

4. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ  $Al^{3+}$  МОЖЕТ БЫТЬ

- 1)  $Al_2O_3$
- 2)  $Al(OH)_3$
- 3)  $AlCl_3$

5. ПРОКАЛИВАНИЕ ОСАДКА ПРОВОДЯТ В

- 1) пламени газовой горелки
- 2) сушильном шкафу
- 3) муфельной печи

## ТЕМА 3

# ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

Титриметрические методы широко используются в анализе неорганических, органических соединений, а также лекарственных веществ. Для многих титриметрических методов анализа характерны: достаточно высокая чувствительность, приемлемая по метрологическим характеристикам точность и воспроизводимость определения.

**Цель:** изучить основные понятия титриметрического анализа, способы приготовления растворов и определение их точной концентрации, приборы и лабораторную посуду, используемые в титриметрическом анализе.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Основные понятия титриметрического анализа: титрование, титрант, аликвота, точка эквивалентности, конечная точка титрования, индикаторы, интервал перехода индикатора, кривая титрования.
2. Требования к реакциям титриметрического анализа.
3. Первичные и вторичные стандартные (титрованные) растворы, способы их приготовления.
4. Классификация методов титриметрического анализа.
5. Основные способы титрования в титриметрии.
6. Методы индикации конечной точки титрования.
7. Способы выражения концентрации растворов, используемых в титриметрии.
8. Приборы и посуда, используемые в титриметрии.
9. Расчеты результатов титриметрического анализа.

### 3.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Титриметрический (объёмный) анализ* – это метод количественного анализа, основанный на точном измерении объёма рас-

твора реагента, пошедшего на реакцию с определяемым веществом. Эта операция называется титрованием.

*Титрование* – процесс постепенного прибавления небольших порций раствора титранта из калиброванных измерительных сосудов (бюретки или пипетки) к раствору с определяемым веществом в количестве, эквивалентном содержанию этого вещества.

*Титрант* – раствор с известной концентрацией реагента, который прибавляют в процессе титрования к аликвоте стандартного или определяемого вещества.

*Аликвота* – это точно известная часть раствора, взятая для анализа градуированной или мерной пипеткой и помещённая в колбу для титрования.

*Точка эквивалентности (ТЭ)* или стехиометрическая точка – момент титрования, в котором количество прибавленного титранта эквивалентно количеству определяемого вещества.

*Конечная точка титрования (КТТ)* – момент окончания титрования, который устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. *Конечная точка титрования* не совпадает с теоретической *точкой эквивалентности* и наступает несколько позже. Отсюда возникают индикаторные ошибки титрования.

*Индикаторы* – вещества, проявляющие видимые изменения в процессе титрования вблизи ТЭ. Резкое видимое изменение свойства индикатора, например, цвета, флуоресценции, образование окрашенного осадка с титрантом и др. соответствует КТТ.

*Интервал перехода индикатора* – это интервал значений измеряемой величины при титровании (рН раствора, окислительно-восстановительный потенциал и др.), в пределах которого происходит заметное для глаз изменение того или иного свойства индикатора.

*Кривая титрования* – графическое изображение зависимости изменения концентрации определяемого вещества или связанного с ней параметра: рН раствора, окислительно-восстановительного потенциала и т.д. от объёма прибавленного титранта. Кривые титрования необходимы для изучения процесса титрования, правильного выбора индикатора и оптимизации условий титрования.

При построении кривых титрования по осям координат откладывают разные величины.

Если по оси ординат отложить логарифм концентрации  $\lg C(x)$  или логарифм интенсивности свойства, пропорционального  $C(x)$ , то получают *логарифмические* кривые. Если по оси ординат откладывать концентрацию или физико-химический параметр, пропорциональный концентрации, то получают *линейные* кривые титрования.

По оси абсцисс обычно откладывают объём титранта или *степень оттитрованности*  $f = \frac{V(T)}{V(TЭ)}$ , где  $V(T)$  – объём добавленного титранта в данный момент титрования, а  $V(TЭ)$  – объём титранта в ТЭ. Таким образом, степень оттитрованности – это отношение количества оттитрованного в данный момент вещества к его исходному количеству в титруемом растворе.

На кривых титрования область резкого изменения измеряемых параметров раствора вблизи ТЭ называют *скачком титрования*. На величину скачка титрования влияют ряд факторов: константа равновесия реакции, концентрация реагентов, температура, ионная сила раствора и др.

При визуальном обнаружении ТЭ индикатор выбирают так, чтобы изменение его окраски, интенсивности флуоресценции или другие свойства изменялись в пределах установленного скачка титрования.

Для более чёткого определения ТЭ строят дифференциальные кривые титрования, так как её положение соответствует максимуму скачка титрования на кривой. По оси ординат откладывают первую производную от логарифма концентрации (или интенсивности пропорционального ей свойства) по объёму прибавляемого титранта, а по оси абсцисс – объём прибавляемого титранта. Их используют, в основном, в физико-химических методах анализа (например, в потенциометрическом кислотно-основном и окислительно-восстановительном титровании).

### **Требования к реакциям титриметрического анализа**

1. Вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго эквивалентных соотношениях, т.е. в соответствии со стехиометрическими коэффициентами в уравнении химической реакции.

2. Реакция должна протекать количественно, практически до конца, поэтому константа равновесия должна иметь большое значение ( $K_p \geq 1 \cdot 10^8$ ).

3. Реакция должна протекать быстро, желательно, при комнатной температуре. Для ускорения медленно идущих реакций растворы нагревают или добавляют в них катализаторы.

4. Недопустимы побочные реакции, искажающие результаты анализа.

5. Должен существовать способ индикации точки эквивалентности.

### **Растворы, применяемые в титриметрическом анализе.**

#### **Способы их приготовления**

Для титриметрического определения необходимо знать точную концентрацию титранта. Титрант с известной концентрацией называют стандартным раствором. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

*Первичный стандартный раствор* готовят, растворяя точную навеску *первичного стандартного вещества (первичного стандарта)* в определённом объёме растворителя. Такой способ приготовления раствора называют *методом точной навески*, которую берут на аналитических весах. Концентрацию первичного стандартного раствора рассчитывают на основании *точной массы навески первичного стандартного вещества*. Первичные стандартные растворы должны быть устойчивы при хранении, т.е. их точная концентрация не должна изменяться в течение продолжительного времени.

*Первичные стандартные вещества* должны отвечать следующим требованиям:

1) строгое соответствие состава вещества химической формуле;

2) высокая чистота вещества, характеризующая стехиометричность состава. Квалификация чистоты препарата должна быть не ниже х.ч. (химически чистый) или о.с.ч. (особой степени чистоты). Содержание основного компонента должно составлять 99,95%. Реактивы этой чистоты, произведенные в Евросоюзе, маркируются «AG» от англ. *Analytical Grade* – улучшенный аналитический уровень и используются для проведения анализов высокой точности;

3) вещество должно быть химически устойчивым при комнатной температуре, т.е. не должно разлагаться, окисляться (например, атмосферным кислородом), восстанавливаться, поглощать диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), водяные пары ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Первич-

ные стандарты перед взвешиванием обычно высушивают. Вещество не должно претерпевать изменения при высушивании, поэтому первичные стандарты должны быть по возможности безводными и нелетучими;

4) желательно, чтобы значение молярной массы эквивалента вещества было большим. В этом случае масса навески, необходимая для приготовления раствора, будет большой, что уменьшит погрешность взвешивания.

Если чистота вещества недостаточна или его растворы неустойчивы и при хранении могут изменять свой состав, то раствор титранта готовят с концентрацией близкой требуемой по приблизительной навеске сухого вещества или разбавлением более концентрированного раствора, например, кислот, щелочей и др. Затем раствор *стандартизируют* – устанавливают точное значение концентрации титрованием *первичного* стандартного раствора. Растворы, концентрация которых определяется при титровании *первичного* стандартного раствора, называют *вторичными стандартными растворами*, а также *титрованными* или *стандартизированными*. В результате погрешностей, вносимых титрованием, концентрация титрованных растворов менее точна, чем концентрация *первичного* стандартного раствора.

Из *фиксаналов* готовят многие первичные стандартные растворы и титранты с известной концентрацией. Фиксанал представляет собой запаянную с двух сторон стеклянную ампулу, в которой находится точно известное количество эквивалента сухого вещества или раствора (чаще всего 0,1 моль). Для приготовления раствора требуемой концентрации в мерную колбу соответствующего объёма помещают воронку с пробивным устройством, разбивают ампулу, количественно переносят её содержимое в колбу, разбавляют водой до метки и перемешивают.

### **Классификация методов титриметрического анализа**

Методы классифицируют по *типу* химической реакции, лежащей в основе определения.

1. *Кислотно-основное титрование* (ацидиметрия, алкалиметрия) основано на реакции переноса протона в растворе от кислоты к основанию, например, в реакции нейтрализации:



2. *Окислительно-восстановительное титрование* (или редоксиметрия). Методы редоксиметрии основаны на реакциях с переносом электронов, т.е. на окислительно-восстановительных реакциях между определяемым веществом и титрантом.

3. *Комплексиметрическое титрование* (комплексиметрия) – это метод титриметрического анализа, основанный на образовании растворимых в воде комплексных соединений между определяемым веществом и титрантом. *Комплексонометрическое титрование* (разновидность комплексиметрии) – метод, в котором в качестве титрантов используются органические соединения, называемые *комплексонами*.

4. *Осадительное титрование* основано на реакциях образования малорастворимых соединений между определяемыми веществами и титрантами методов.

### **Способы титрования, применяемые в титриметрическом анализе**

*Прямое* титрование – определяемое вещество непосредственно титруют раствором титранта. Прямое титрование применяют, если реакция между титрантом и определяемым веществом соответствует перечисленным выше требованиям.

*Обратное* титрование используют, если скорость реакции мала, не удаётся подобрать индикатор или возможны потери определяемого вещества вследствие его летучести. Применяют два титранта. Сначала к аликвотной части раствора с анализируемым веществом прибавляют точно измеренный избыток титранта  $T_1$ , а затем непрореагировавшую его часть оттитровывают вторым титрантом  $T_2$ .

*Заместительное* титрование применяют, если реакция между определяемым веществом и титрантом невозможна, нестехиометрична или протекает очень медленно. В этом случае проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества с вспомогательным реагентом. Продукт реакции (заместитель), образующийся в количестве эквивалентном определяемому веществу, оттитровывают подходящим титрантом.

В титриметрическом анализе обычно проводят несколько параллельных титрований. При этом используют два варианта: *метод пипетирования* и *метод отдельных навесок*.

В *методе пипетирования* точно взвешенную навеску определяемого вещества растворяют в мерной колбе, отбирают градуированной или мерной пипеткой равные аликвоты полученного раствора и титруют их раствором титранта. Среднее арифметическое значение объёма титранта  $\bar{V}$  из результатов параллельных титрований используют в расчётах массы или концентрации определяемого вещества. Поскольку при этом титруется не все определяемое вещество, а только его часть, содержащаяся в аликвоте, то для определения его массы во всем анализируемом растворе в расчетную формулу вводят фактор разбавления  $\frac{V(\text{мерной колбы})}{V(\text{аликвоты})}$ .

В *методе отдельных навесок* на аналитических весах взвешивают несколько навесок определяемого вещества, количественно переносят их в колбы для титрования, растворяют в небольшом объёме растворителя и каждый раствор последовательно титруют. В каждом оттитрованном растворе рассчитывают массу или концентрацию определяемого вещества, на основании которых определяют среднее значение.

Метод пипетирования в сравнении с методом отдельных навесок является более экспрессным, но менее точным.

### **Методы индикации конечной точки титрования**

Для индикации конечной точки титрования (КТТ) используют визуальные и инструментальные методы.

*Визуальные методы* позволяют установить КТТ по резкому изменению видимого свойства титруемого раствора (появление, изменение или исчезновение окраски; образование окрашенного осадка и др.). К визуальным методам относятся:

1) *индикаторные* методы. В зависимости от механизма действия индикаторов различают кислотно-основные, окислительно-восстановительные, металлохромные, осадительные, адсорбционные индикаторы и др.;

2) *безиндикаторные* методы. КТТ определяют по появлению или исчезновению в растворе окраски титранта или титруемого вещества.

*Инструментальные методы* устанавливают КТТ по изменению физико-химических свойств титруемых растворов: удельной электропроводимости, рН раствора, окислительно-восстанови-

тельного потенциала, флуоресценции и др. Изменение физико-химических параметров измеряют на различных приборах.

### 3.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРЕ

**Концентрация** – величина, характеризующая количественный состав раствора. Согласно правилам ИЮПАК, концентрацией растворённого вещества называют отношение количества растворённого вещества или его массы к объёму раствора (моль/л, г/л). Величины, которые являются отношением однотипных величин (отношение массы растворённого вещества к массе раствора, отношение объёма растворённого вещества к объёму раствора) правильно называть *долями*. Однако на практике для обоих видов выражения состава применяют термин *концентрация*. Для количественных расчетов в титриметрии используют различные способы выражения концентрации растворов, наиболее применимые из них приведены ниже.

#### Молярная концентрация (молярность)

Известно, что атомы и молекулы в химических реакциях взаимодействуют в определенных количественных соотношениях. Однако использовать для расчетов непосредственное количество атомов и молекул было бы очень неудобно. Для упрощения расчетов в химии было введено понятие *количество вещества* ( $n$ ), выраженное в *моль*. Один моль атомов, молекул или ионов содержит количество частиц, равное числу Авогадро –  $6,022 \cdot 10^{23}$ . Масса одного моль частиц численно равна атомной или молярной массе. Если моль любого вещества содержит атомов или молекул столько же, сколько моль любого другого вещества, то атомы и молекулы реагируют между собой в мольных соотношениях, равных их атомным и молярным соотношениям по уравнению реакции. Число моль вещества рассчитывают по формуле:

$$n = \frac{m(\text{г})}{M(\text{г/моль})} \text{ (моль)},$$

где  $m$  – масса,  $M$  – атомная или молярная масса вещества.

Аналогично, зная количество вещества, рассчитывают его массу. В случае малых количеств вещества используют единицу измерения *ммоль*.

$$n = \frac{m(\text{мг})}{M(\text{мг/ммоль})} \quad (\text{ммоль})$$

Пример. Рассчитайте число моль NaCl, содержащееся в 585 г этого вещества.

*Решение.*

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{585 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль}} = 10 \text{ моль}$$

Понятие моль используют для выражения концентрации раствора. Данную концентрацию называют *молярной концентрацией* или *молярностью*. *Молярная концентрация вещества (молярность)*  $C(X)$  показывает количество моль вещества в одном литре раствора.

$$C(X) = \frac{n(\text{моль})}{V(\text{л})}$$

или

$$C(X) = \frac{m(\text{г})}{M(\text{г/моль}) \cdot V(\text{л})} \quad (\text{моль/л})$$

При указании величины молярной концентрации можно использовать ее буквенное обозначение  $M$ , например, 0,1М раствор.

Пример. Рассчитайте, сколько граммов HCl находится в 500 мл 0,1М раствора?

*Решение.*

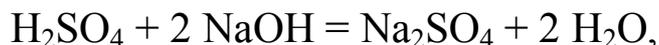
$$m(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 1,825 \text{ г.}$$

### **Молярная концентрация эквивалента вещества**

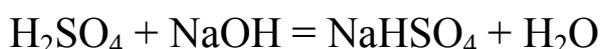
Для проведения расчетов в титриметрии вводят понятие *эквивалента*. Данный подход облегчает расчеты, т.к. позволяет проводить их без использования стехиометрических коэффициентов в уравнении соответствующей реакции.

Согласно ИЮПАК, *эквивалент* – это реальная или воображаемая частица, которая может присоединять, отдавать или замещать один ион водорода в кислотно-основных реакциях, или принимать или отдавать один электрон в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР). Эквивалентом может являться как сама молекула или другая формульная единица вещества, так и ее часть. Эквивалент элемента также может быть различным в зависимости от вида соединения, в состав которого он входит. Понятие «*эквивалент*» можно применять только к конкретной реакции, т.к. эквивалент одного и того же вещества мо-

жет меняться в зависимости от того, в какую реакцию оно вступает. Например, если молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реагирует со щелочью по реакции



то из уравнения следует, что эквивалентом серной кислоты будет являться  $\frac{1}{2}$  молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так как целая молекула серной кислоты отдает два иона  $\text{H}^+$ . Можно рассуждать и иначе. На реакцию с одной молекулой серной кислоты затрачивается 2 молекулы  $\text{NaOH}$ , следовательно, с одной молекулой  $\text{NaOH}$  будет реагировать  $\frac{1}{2}$  молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Взаимодействие  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  может протекать и по-другому:



В этой реакции эквивалентом серной кислоты является целая молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В окислительно-восстановительной реакции молекула  $\text{I}_2$  принимает два электрона  $\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$ , следовательно, эквивалентом иода является  $\frac{1}{2}$  молекулы  $\text{I}_2$ . Эквивалент вещества принято обозначать, например,  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\frac{1}{2}\text{I}_2$ . Для веществ, у которых формульная единица и эквивалент равны между собой (например,  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$  в кислотно-основных взаимодействиях) понятие эквивалент не применяют.

*Фактор эквивалентности* – это число, показывающее, какая доля частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции, или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

$$f = \frac{1}{z}, \quad \text{где } z = 1, 2, 3$$

Величина, обратная фактору эквивалентности, называется *эквивалентным числом*  $z$ . Величина  $z$  для веществ, участвующих в кислотно-основных реакциях, равна количеству ионов водорода, принимаемых основанием или отдаваемых кислотой. Для окислительно-восстановительных реакций она равна числу электронов, принимаемых окислителем или отдаваемых восстановителем. Фактор эквивалентности показывает, какая часть молекулы или другой частицы соответствует эквиваленту, является безразмерной величиной равной или меньше единицы ( $f \leq 1$ ) (табл. 3.1).

Пример. Определите фактор эквивалентности и эквивалент у реагирующих веществ в предложенных реакциях (1–3).

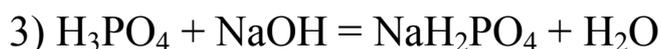
*Решение.*



В этой реакции натрий диводородфосфат является кислотой, отдающей один ион водорода, следовательно, фактор эквивалентности  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  равен 1, а эквивалентом этой соли в данной реакции является молекула  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Натрий гидроксид во всех кислотно-основных реакциях принимает только один ион водорода, поэтому фактор эквивалентности  $\text{NaOH}$  равен 1, а эквивалентом является молекула  $\text{NaOH}$ .



В этой реакции натрий водородфосфат является основанием, принимающим два иона водорода, поэтому фактор эквивалентности  $f(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  равен  $\frac{1}{2}$ , эквивалентом этой соли в данной реакции является условная частица  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Хлороводородная кислота во всех кислотно-основных реакциях отдает только один ион водорода, поэтому его фактор эквивалентности равен 1, и эквивалентом является молекула  $\text{HCl}$ .



Т.к.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в этой реакции отдает один ион водорода, эквивалентом трехосновной фосфорной кислоты является целая молекула  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , следовательно, фактор эквивалентности равен 1.

Таким образом, фактор эквивалентности всегда определяется на основании уравнения химической реакции.

Эквивалент, как частица, может быть охарактеризован молярной массой и количеством.

*Количество эквивалента вещества  $n(\frac{1}{z}X)$*  – это количество вещества, содержащее число эквивалентов, равное числу Авогадро.

*Молярная масса эквивалента вещества  $M(\frac{1}{z}X)$*  – это масса одного моль эквивалента вещества, равная произведению молярной массы вещества на фактор эквивалентности.

$$M(\frac{1}{z}X) = M(X) \cdot \frac{1}{z}$$

Пример. Чему равна молярная масса эквивалента серной кислоты в кислотно-основных реакциях?

*Решение.* Фактор эквивалентности двухосновной серной кислоты равен  $\frac{1}{2}$ ,  $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{1}{2} = 98 \text{ г/моль} \cdot \frac{1}{2} = 49 \text{ г/моль}$ .

Таблица 3.1.

Формулы расчета фактора эквивалентности для различных частиц

Частица	Фактор эквивалентности
1	2
Элемент	$f = \frac{1}{\text{валентность элемента}}$ $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , $f(\text{Cr}) = \frac{1}{6}$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$ $f(\text{Cr}) = \frac{1}{3}$
Простое вещество	$f = \frac{1}{n(\text{Э}) \cdot B(\text{Э})}$ $n(\text{Э})$ – число атомов элемента, $B(\text{Э})$ – валентность элемента $f(\text{H}_2) = 1/(2 \cdot 1) = \frac{1}{2}$ ; $f(\text{O}_2) = 1/(2 \cdot 2) = \frac{1}{4}$ ; $f(\text{Cl}_2) = 1/(2 \cdot 1) = \frac{1}{2}$
Оксид	$f = \frac{1}{n(\text{Э})B(\text{Э})}$ $n(\text{Э})$ – число атомов элемента, образующего оксид, $B(\text{Э})$ – валентность элемента, образующего оксид $f(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1/(2 \cdot 3) = \frac{1}{6}$ ; $f(\text{CrO}) = 1/(1 \cdot 2) = \frac{1}{2}$ ; $f(\text{P}_2\text{O}_5) = 1/(2 \cdot 5) = \frac{1}{10}$
Кислота	$f = \frac{1}{n(\text{H}^+)}$ $n(\text{H}^+)$ – число отданных в ходе реакции ионов водорода $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1} = 1$
Основание	$f = \frac{1}{n(\text{OH}^-)}$ $n(\text{OH}^-)$ – число гидроксид-ионов, отданных в ходе реакции $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{CuOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ $f(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{1}{1} = 1$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $f(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}$
Соль	$f = \frac{1}{n(\text{Me}) \cdot B(\text{Me})}$ $n(\text{Me})$ – число атомов металла (индекс в химической формуле соли), $B(\text{Me})$ – валентность металла $f(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(2 \cdot 3) = \frac{1}{6}$
Ион	$f = \frac{1}{ z }$ , $z$ – заряд иона; $f(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2}$
Частица в ОВР	$f = \frac{1}{n(e^-)}$ $n(e^-)$ – число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}^0$ ; $f(\text{Fe}^{2+}) = \frac{1}{2}$ ; $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; $f(\text{MnO}_4^-) = \frac{1}{5}$

Молярная концентрация эквивалента вещества  $C(\frac{1}{z}X)$  показывает число моль эквивалента вещества, содержащихся в одном литре раствора.

$$C(\frac{1}{z}X) = \frac{n(\frac{1}{z}X)(\text{моль})}{V(\text{л})} = \frac{m(\text{г})}{M(\frac{1}{z}X)\text{г/моль} \cdot V(\text{л})} \quad (\text{моль/л})$$

Это понятие было введено ИЮПАК в 1969 году вместо прежнего «нормальность», однако в научной литературе и сегодня можно встретить этот термин, но достаточно редко. Так как молекула (или ион) вещества могут содержать  $z$  условных частиц, являющихся эквивалентами, то молярная концентрация эквивалента в растворе всегда в  $z$  раз больше его молярной концентрации.

$$C(\frac{1}{z}X) = C(X) \cdot z$$

Пример. Какова молярная концентрация эквивалента натрий карбоната в растворе, содержащем в 200 мл 0,5300 г соли?

*Решение.* Фактор эквивалентности натрий карбоната равен  $\frac{1}{2}$ , молярная масса эквивалента натрий карбоната равна:

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

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V} = \frac{0,5300 \text{ г}}{53 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,0500 \text{ моль/л}.$$

### Титр

*Титр раствора*  $T$  (от фр. *titre* – характеристика) – способ выражения концентрации, применяемый, в основном, в аналитической химии. Различают титр по растворённому веществу и титр по определяемому веществу.

*Титр по растворенному веществу* (или *титр*) показывает массу растворенного вещества в одном миллилитре раствора.

$$T = \frac{m}{V} \quad (\text{г/мл}),$$

где  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $V$  – объем раствора, мл.

*Титр по определяемому веществу* показывает массу вещества, которая реагирует с 1 мл данного раствора.

$$T_{A/B} = \frac{m_B}{V_A} \quad (\text{г/мл}),$$

где  $m_B$  – масса вещества  $B$ , реагирующего с данным раствором, г;  $V_A$  – объем раствора  $A$ , мл.

В титриметрическом анализе титр по определяемому веществу называют титром титранта по определяемому веществу (или

титриметрическим фактором пересчета), который показывает массу определяемого вещества, оттитрованного 1 мл титранта.

Титр по растворенному веществу и титр по определяемому веществу связаны между собой соотношением:

$$T_{(T/X)} = \frac{T \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{M\left(\frac{1}{z}T\right)} \quad (\text{г/мл}),$$

где  $T_{(T/X)}$  – титр титранта по определяемому веществу;  $T$  – титр по растворенному веществу;  $M\left(\frac{1}{z}X\right)$  – молярная масса эквивалента определяемого вещества;  $M\left(\frac{1}{z}T\right)$  – молярная масса эквивалента титранта.

На основании молярной концентрации эквивалента титранта можно рассчитать его титр по определяемому веществу.

$$T_{(T/X)} = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

### Массовая доля

Массовая доля  $W$  или  $W\%$  показывает отношение массы данного компонента  $X$ , содержащегося в системе, к общей массе этой системы (раствора).  $W$  может быть выражена в долях от единицы и в процентах.

$$W = \frac{m(X)}{m(p - p_a)}, \quad W(\%) = \frac{m(X)}{m(p - p_a)} \cdot 100\%$$

Таблица 3.2.

Формулы, связывающие молярную концентрацию эквивалента с другими способами выражения концентрации

Массовая доля, $W\%$	Титр, г/мл $T(X)$	Молярность, моль/л $C(X)$	Титр по определяемому веществу, г/мл $T_{(T/X)}$
$W\% = \frac{c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{\rho \cdot 10}$	$T(X) = \frac{c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}$	$C\left(\frac{1}{z}X\right) = C(X) \cdot z$	$T_{(T/X)} = \frac{C\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}$
Если фактор эквивалентности равен 1, тогда в расчетах используется молярность.	Если фактор эквивалентности равен 1, тогда в расчетах используется молярность.	$z$ – эквивалентное число	$C\left(\frac{1}{z}T\right)$ – молярная концентрация эквивалента титранта; $M\left(\frac{1}{z}X\right)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества.

## Способы выполнения титриметрических определений и расчеты результатов титрования

Наиболее часто результаты представляют в виде *концентрации*, *массы* или в виде относительных величин, например, отношения массы определяемого вещества к массе или объему пробы и т.д. Единицей массы является грамм (г), в случае малых проб используют миллиграмм (мг,  $10^{-3}$  г).

### *Расчет результатов анализа твердых проб*

При анализе твердых проб результат представляют в виде *массы* или *массовой доли*, которая является отношением массы анализируемого вещества к массе пробы, взятой для анализа, и выражается в процентах. При этом единицы измерения массы анализируемого вещества и пробы должны быть одни и те же.

$$W(\%) = \frac{m(\text{анал.вещества})}{m(\text{пробы})} \cdot 100\%,$$

где  $m(\text{анал.вещества})$  – это масса анализируемого вещества, определенная по результатам титрования;  $m(\text{пробы})$  – это масса пробы, взятая для проведения анализа. В фармацевтическом анализе содержание лекарственных веществ в субстанциях обычно представляют в виде массовой доли.

Содержание *следовых* компонентов в пробе выражают как часть на тысячу *ppt* (англ. *part per thousand*, в долях или %), часть на миллион *ppm* (англ. *part per million*, в долях или %), часть на миллиард *ppb* (англ. *part per billion*, в долях или %):

$$W(\text{ppt}) = \frac{m(\text{анал.вещества})}{m(\text{пробы})} \cdot 10^3$$

$$W(\text{ppm}) = \frac{m(\text{анал.вещества})}{m(\text{пробы})} \cdot 10^6$$

$$W(\text{ppb}) = \frac{m(\text{анал.вещества})}{m(\text{пробы})} \cdot 10^9$$

Также, особенно в клинической практике, для малых концентраций используют единицу *миллиграмм-процент* (мг%), который показывает, сколько миллиграммов анализируемого компонента содержится в 100 г пробы.

### *Расчет результатов анализа жидких проб*

Для жидких проб результат анализа преимущественно представляют в виде отношения массы анализируемого вещества к объему пробы, в том числе и в процентах.

$$W(\%) = \frac{m(\text{анал.вещества})}{V(\text{пробы})} \cdot 10^2 (\%)$$

Процентное содержание по массе к объему показывает массу анализируемого вещества (в граммах) в 100 мл пробы.

### ***Расчеты результатов титрования на основании закона эквивалентов***

Очень важным понятием в аналитической химии является понятие об эквивалентности реагирующих частиц в химических реакциях. В основе всех количественных расчетов результатов анализа лежит *закон эквивалентов*, который был открыт в 1792 г. И. Рихтером. Современная формулировка закона: ***вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах.***

Например, для реакции  $A + B = C$  закон эквивалентов может быть записан следующим образом:

$$n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}B\right) = n\left(\frac{1}{z}C\right)$$

Применительно к титриметрии следует, что число моль эквивалентов определяемого вещества равно числу моль эквивалентов титранта.

#### *Прямое титрование*

В *прямом* титровании всегда используется один титрант **T**, который непосредственно реагирует с определяемым веществом **X** в строго эквивалентных количествах.

$X + T = \text{продукты титриметрической реакции}$

Закон эквивалентов в этом случае записывают следующим образом:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right)$$

Число моль эквивалентов титранта рассчитывают на основании его точной концентрации  $C\left(\frac{1}{z}T\right)$  и объема  $V(T)$ , затраченного на титрование определяемого вещества:

$$n\left(\frac{1}{z}T\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T)}{1000}$$

Объем титранта, затраченный на титрование, измеряется по окончании титрования при помощи градуированной пипетки или бюретки в миллилитрах, поэтому, чтобы получить количество эквивалентов титранта в моль, в знаменатель вводится 1000 для перевода объема в литры. Количество эквивалентов определяемого вещества может быть рассчитано по формуле:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X)}{1000} \quad \text{или} \quad n\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)},$$

где  $V(X)$  – объем раствора определяемого вещества, оттитрованного титрантом;  $m(X)$  – масса определяемого вещества, оттитрованная титрантом.

Если необходимо рассчитать концентрацию определяемого вещества в растворе, закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T) = c\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X)$$

Это выражение называется следствием из закона эквивалентов. Отсюда:

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T)}{V(X)}$$

Для определения массы анализируемого вещества закон эквивалентов записывают в следующем виде:

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)} = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T)}{1000},$$

где  $V(T)$  – объём титранта в мл.

$$m(X) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}$$

Данную формулу можно применять, если в ходе анализа была оттитрована вся навеска анализируемого вещества, т.е. в методе отдельных навесок. Если был использован метод пипетирования, т.е. титровалась только аликвота анализируемого раствора, взятая из мерной колбы, в формулу необходимо ввести *фактор разбавления*.

$$m(X) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Массовая доля анализируемого вещества в навеске препарата равна

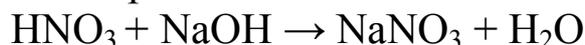
$$W(\%) = \frac{m(X)}{m(\text{препарата})} \cdot 100\%$$

или

$$W(\%) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000 \cdot m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

Пример. На нейтрализацию 8 мл раствора  $\text{HNO}_3$  затратили 12 мл раствора  $\text{NaOH}$  с титром 0,012 г/мл. Рассчитайте  $T$  и  $C(\text{HNO}_3)$ .

*Решение.* Из уравнения реакции



следует, что  $f(\text{NaOH}) = f(\text{HNO}_3) = 1$ .

$$1) \quad C(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot 1000}{M(\text{NaOH})} = \frac{0,012 \cdot 1000}{40} = 0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

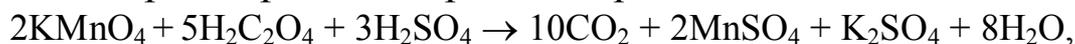
$$2) \quad C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3)$$

$$C(\text{HNO}_3) = \frac{C_{(\text{NaOH})} \cdot V_{(\text{NaOH})}}{V_{(\text{HNO}_3)}} = \frac{0,3 \cdot 0,012}{0,008} = 0,45 \text{ моль/л}$$

$$3) \quad T(\text{HNO}_3) = \frac{C_{(\text{HNO}_3)} \cdot M_{(\text{HNO}_3)}}{1000} = \frac{0,45 \cdot 63}{1000} = 0,028 \text{ г/мл}$$

Пример. Рассчитайте массовую долю  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в техническом препарате щавелевой кислоты, если на титрование навески массой 0,026 г в кислой среде израсходовано 7,8 мл раствора калий перманганата с молярной концентрацией эквивалента 0,052 моль/л.

*Решение.* При титровании протекает реакция:



из которой следует, что  $f(\text{KMnO}_4) = 1/5$ , т.к.  $\text{KMnO}_4$  принимает 5 электронов, а  $f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$ , т.к.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  отдаёт 2 электрона.

Тогда  $M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 63,03$  г/моль. Для данного определения закон эквивалентов можно записать следующим образом:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = \frac{C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}$$

Отсюда:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \\ = 0,052 \text{ моль/л} \cdot 0,0078 \text{ л} \cdot 63,03 \text{ г/моль} = 0,0256 \text{ г}$$

$$W(\%) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{\text{техн}}} \cdot 100\% = \frac{0,0256}{0,026} \cdot 100\% = 98,46\%$$

Пример. Навеска технического натрия карбоната массой 5,1 г растворена в мерной колбе на 500 мл. На титрование 5 мл полученного раствора затрачено 7,2 мл раствора  $\text{HCl}$  с молярной кон-

центрацией эквивалента 0,1 моль/л. Определите  $C(\frac{1}{2}K_2CO_3)$ ,  $T$ ,  $m(K_2CO_3)$  и  $W(\%)$  калий карбоната в навеске.

*Решение.* Из уравнения реакции



следует, что  $f(K_2CO_3) = 1/2$ , а  $f(HCl) = 1$ .

Согласно закону эквивалентов:

$$n(HCl) = n(\frac{1}{2}K_2CO_3)$$

Тогда расчёт молярной концентрации эквивалента проводим по формуле

$$C(\frac{1}{2}K_2CO_3) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{V(K_2CO_3)} = \frac{0,1 \cdot 7,2}{5} = 0,144 \text{ (моль/л)}$$

Зная молярную концентрацию эквивалента калий карбоната, рассчитываем его массу в 500 мл раствора, титр и массовую долю в навеске препарата.

$$m(K_2CO_3) = C(\frac{1}{2}K_2CO_3) \cdot V \cdot M(\frac{1}{2}K_2CO_3) =$$

$$= 0,144 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} \cdot 69 \text{ г/моль} = 4,968 \text{ (г)}$$

$$T(K_2CO_3) = \frac{m(K_2CO_3)}{V} = \frac{4,968 \text{ г}}{500 \text{ мл}} = 0,009936 \text{ г/мл}$$

$$W(\%) = \frac{m(K_2CO_3)}{m(\text{препарата})} = \frac{4,968}{5,1} \cdot 100\% = 97,4\%$$

или по формуле:

$$W(\%) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(\frac{1}{2}K_2CO_3)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot \frac{100\%}{m(\text{препарата})} =$$

$$= \frac{0,1 \cdot 7,2 \cdot 69 \cdot 500 \cdot 100\%}{1000 \cdot 5 \cdot 5,1} = 97,4\%$$

### *Обратное титрование*

В *обратном* титровании используют два титранта, первый из которых  $T_1$  добавляют к определяемому веществу в точно известном избыточном количестве:



Затем остаток титранта  $T_1$  оттитровывают вторым подходящим титрантом  $T_2$ .



Таким образом, в ходе определения титрант  $T_1$  был израсходован на взаимодействие с определяемым веществом и титрантом  $T_2$ . Следовательно, закон эквивалентов при этом имеет следующий вид:

$$n\left(\frac{1}{z}T_1\right) = n\left(\frac{1}{z}T_2\right) + n\left(\frac{1}{z}X\right)$$

Следовательно,

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}T_1\right) - n\left(\frac{1}{z}T_2\right)$$

Число моль эквивалентов титрантов, израсходованных в определении, аналогично сказанному выше, рассчитывают на основании их точных концентраций и объемов. Тогда число моль эквивалентов определяемого вещества равно

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1)}{1000} - \frac{C\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)}{1000}$$

При необходимости установления точной концентрации анализируемого вещества в растворе закон эквивалентов записывают следующим образом:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X) = C\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)$$

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)}{V(X)}$$

Для расчета массы методом отдельных навесок записывают выражение:

$$\frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)} = \frac{C\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)}{1000}$$

$$m(X) = \frac{[C\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)] \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}$$

Массу в методе пипетирования рассчитывают по формуле:

$$m(X) = \frac{[C\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)] \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Массовая доля анализируемого вещества в навеске препарата методом отдельных навесок равна:

$$W(\%) = \frac{[C\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2)] \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000 \cdot m(\text{навески})} \cdot 100\%$$

в методе пипетирования:

$$W(\%) = \frac{\left[ c\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2) \right] \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000 \cdot m(\text{навески})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

**Пример.** Образец аммоний хлорида массой 0,1500 г растворили в воде, добавили 30,00 мл 0,1150 М раствора КОН и полученный раствор прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование избытка щелочи израсходовали 6,30 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с молярной концентрацией эквивалента 0,1050 моль/л. Определите массовую долю аммиака в образце.

*Решение.* При определении использовали обратное титрование методом отдельных навесок. В избытке был взят раствор КОН (первый титрант), второй титрант – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В процессе титрования в растворе протекают следующие реакции:

*до титрования:*



*в процессе титрования:*



Закон эквивалентов для данного определения выглядит следующим образом:

$$n(\text{KOH}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) + n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right)$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{KOH}) - n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right)$$

$$\frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) - c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{\left[ c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) - c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \right] \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl})}{1000}$$

$$W(\%) = \frac{\left[ c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) - c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \right] \cdot M(\text{NH}_4\text{Cl})}{m(\text{препарата}) \cdot 1000} \cdot 100\%$$

$$W(\%) = \frac{[0,115 \cdot 30 - 0,105 \cdot 6,3] \cdot 17,03}{0,15 \cdot 1000} \cdot 100\% = 31,66\%$$

### *Заместительное титрование*

В *заместительном* титровании к определяемому веществу X добавляют избыточное количество какого-либо реагента, в результате чего образуется промежуточный продукт Z (заместитель) в количестве, эквивалентном определяемому веществу. Об-

разующийся заместитель оттитровывают титрантом Т. Реакции, протекающие в ходе анализа:

до титрования:  $X + \text{Реагент} = Z$

в процессе титрования:  $Z + T = \text{продукты титриметр. реакции}$

Закон эквивалентов при этом записывают следующим образом:

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}Z\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right)$$

Отсюда,

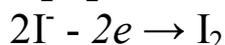
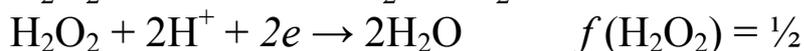
$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right)$$

Таким образом, несмотря на то, что определяемое вещество и титрант непосредственно друг с другом не взаимодействуют, количества их эквивалентов равны и расчет концентрации и массы определяемого вещества становится таким же, как и при прямом титровании.

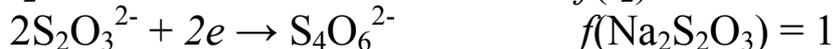
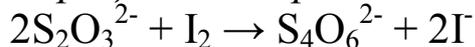
Пример. 10,00 мл раствора водород пероксида разбавили водой в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 20,00 мл полученного раствора прибавили растворы калий иодида и серной кислоты. На титрование выделившегося иода израсходовали 15,65 мл 0,1 М раствора натрий тиосульфата. Определите массу водород пероксида в растворе.

*Решение.* Запишем соответствующие реакции и полуреакции, чтобы определить факторы эквивалентности реагирующих веществ.

До титрования:



в процессе титрования:



В данном определении используют заместительное титрование методом пипетирования и закон эквивалентов записывается следующим образом:

$$n\left(\frac{1}{2}H_2O_2\right) = n\left(\frac{1}{2}I_2\right) = n(Na_2S_2O_3)$$

$$n\left(\frac{1}{2}H_2O_2\right) = n(Na_2S_2O_3),$$

$$\frac{m(H_2O_2)}{M\left(\frac{1}{2}H_2O_2\right)} = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{1000}$$

С учетом аликвотной части:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$
$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,1 \cdot 15,65 \cdot \frac{1}{2} \cdot 34,015}{1000} \cdot \frac{200}{20} = 0,266 \text{ г}$$

### Поправочный коэффициент к раствору титранта

В фармацевтической документации используется теоретический фактор пересчета концентрации титранта (К) или поправочный коэффициент. Он показывает, во сколько раз теоретическая величина концентрации титранта отличается от практической, используемой в анализе.

$$K = \frac{C(\text{практ.})}{C(\text{теор.})} \quad K = \frac{C(1/z \text{ практ.})}{C(1/z \text{ теор.})} \quad K = \frac{T(\text{практ.})}{T(\text{теор.})}$$

Например, методика предусматривает применение титранта с теоретической концентрацией 0,1 моль/л и приведен для этого титранта титр по определяемому веществу, соответствующий указанной молярной концентрации. Реально в анализе используется титрант с практической концентрацией 0,1027 моль/л. Тогда поправочный коэффициент равен:  $K = \frac{C(\text{практ.})}{C(\text{теор.})} = \frac{0,1027}{0,1} = 1,027$  и при расчетах массы определяемого вещества с использованием  $T(T/X)$  в расчетную формулу вводят произведение  $T(T/X) \cdot K$ , учитывая отклонение реальной концентрации титранта от теоретического значения. Фармакопея рекомендует использовать растворы с поправочными коэффициентами К в пределах от 0,98 до 1,02. При отклонении величины К от указанных пределов растворы укрепляют или разбавляют на основании следующих расчетов.

В случае **разбавления** раствора рассчитывают объём воды (в мл), который следует прибавить к каждому литру разбавляемого раствора:

$$V = \frac{(K - 1)}{1000} (\text{мл})$$

В случае **укрепления** раствора рассчитывают массу вещества, которую необходимо добавить на каждый литр укрепляемого раствора:

$$m = \frac{(1-K)}{a} (Г),$$

где а – масса (в граммах) исходного вещества.

### ***Расчеты результатов титрования на основании титра по определяемому веществу***

#### ***Прямое титрование***

Титр по определяемому веществу показывает массу определяемого вещества, оттитрованного 1 мл раствора титранта. Поэтому, измерив объем титранта  $V(T)$ , затраченного на титрование, и зная его титр по определяемому веществу  $T(T/X)$ , можно рассчитать массу определяемого вещества.

$$T(T/X) = \frac{m(X)}{V(T)}$$

Отсюда, масса определяемого вещества с учетом поправочного коэффициента равна:

$$m(X) = K \cdot T(T/X) \cdot V(T)$$

В методе пипетирования для расчета массы вещества вводится фактор разбавления:

$$m(X) = K \cdot T(T/X) \cdot V(T) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Массовая доля вещества в препарате в методе отдельных навесок будет равна

$$W(\%) = \frac{K \cdot T(T/X) \cdot V(T)}{m(\text{препарата})} \cdot 100\% ,$$

в методе пипетирования

$$W(\%) = \frac{K \cdot T(T/X) \cdot V(T)}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

**Пример.** Навеску ацетилсалициловой кислоты массой 4,390 г растворили в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 10,00 мл этого раствора в присутствии фенолфталеина израсходовали 12,03 мл раствора NaOH с  $T(\text{NaOH}/\text{ацетилсал. к-та})$  равным 0,01802 г/мл ( $K = 0,998$ ). Вычислите содержание (в %) ацетилсалициловой кислоты в препарате.

**Решение.** Из условия задачи следует, что анализ проводился прямым титрованием методом пипетирования, тогда

$$W(\%) = \frac{K \cdot V(\text{NaOH}) \cdot T(\text{NaOH}/\text{ац.кисл.})}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

$$W(\%) = \frac{0,998 \cdot 12,03 \cdot 0,01802 \cdot 200}{4,390 \cdot 10} \cdot 100\% = 98,56\%$$

### Обратное титрование

При обратном титровании с использованием метода отдельных навесок массу определяемого вещества рассчитывают следующим образом:

$$m(X) = K_1 \cdot T(T_1/X) \cdot V(T_1) - K_2 \cdot T(T_2/X) \cdot V(T_2)$$

Если величины молярных концентраций эквивалентов первого и второго титранта численно равны  $C\left(\frac{1}{z}T_1\right) = C\left(\frac{1}{z}T_2\right)$  или очень близки, формула расчета массы вещества в методе отдельных навесок принимает вид:

$$m(X) = T(T_1/X) \cdot [K_1 \cdot V(T_1) - K_2 \cdot V(T_2)]$$

В методе пипетирования массу вещества рассчитывают по формуле:

$$m(X) = T(T_1/X) \cdot [K_1 \cdot V(T_1) - K_2 \cdot V(T_2)] \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Массовую долю вещества в препарате по методу отдельных навесок вычисляют по формуле:

$$W(\%) = \frac{T(T_1/X) \cdot [K_1 \cdot V(T_1) - K_2 \cdot V(T_2)]}{m(\text{препарата})} \cdot 100\%,$$

а в методе пипетирования:

$$W(\%) = \frac{T(T_1/X) \cdot [K_1 \cdot V(T_1) - K_2 \cdot V(T_2)]}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

Пример. Навеску антипирина массой 0,542 г растворили в мерной колбе объемом 50 мл. К 5 мл этого раствора добавили 10 мл раствора  $I_2$  с  $T(I_2/\text{антип.})$  0,009411 г/мл ( $K = 1,002$ ), хлороформ для извлечения иодантипирина и в присутствии ацетатного буфера остаток иода оттитровали 4,32 мл раствора 0,1 М  $Na_2S_2O_3$  ( $K = 1$ ). Вычислите содержание (в %) антипирина в навеске препарата.

*Решение.* Из условий задачи следует, что анализ проводился обратным титрованием методом пипетирования. Тогда,

$$W(\%) = \frac{T(I_2/\text{ант.}) \cdot [K_1 \cdot V(I_2) - K_2 \cdot V(Na_2S_2O_3)]}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

$$W(\%) = \frac{0,009411 \cdot [1,002 \cdot 10 - 1 \cdot 4,32]}{0,542} \cdot \frac{50}{5} \cdot 100\% = 98,97\%$$

### *Заместительное титрование*

Как уже отмечалось выше, расчет концентрации и массы определяемого вещества при заместительном титровании проводится аналогично прямому титрованию.

### **Контрольный опыт**

При анализе некоторых объектов возникает необходимость проведения *контрольного опыта*, который заключается в том, что параллельно с титрованием раствора определяемого вещества проводят титрование раствора, содержащего все компоненты анализируемого, за исключением определяемого вещества. Необходимость проведения контрольного опыта возникает в случае, если компоненты титруемого раствора (кроме определяемого вещества) могут взаимодействовать с титрантом.

Например, это наблюдается в кислотно-основном титровании при использовании растворителей, обладающих собственными кислотно-основными свойствами, или при анализе растворов, содержащих очень маленькие количества определяемого вещества. Чтобы минимизировать погрешность определения, проводят контрольный опыт. Тогда объем титранта, соответствующий определяемому веществу, рассчитывается как разность объемов титранта, израсходованного на титрование раствора определяемого вещества и на контрольный опыт. Например, при прямом титровании методом отдельных навесок с контрольным опытом масса будет рассчитываться по формуле:

$$m(X) = K \cdot T(T/X) \cdot (V_T - V_{к.о.}),$$

где  $V_{к.о.}$  – объем титранта, израсходованный на контрольный опыт.

### ***Расчеты при приготовлении растворов***

#### *Приготовление растворов из сухих веществ*

Пример. Какую навеску  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л?

*Решение.* Фактор эквивалентности  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  в кислотно-основных реакциях равен  $\frac{1}{2}$ . При расчете массы навески необходимо учесть массу кристаллизационной воды.

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 191 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 9,55 \text{ г}$$

*Приготовление растворов путем разведения более  
концентрированного раствора*

Пример. Рассчитайте объем (мл) 24%-го раствора HCl ( $\rho = 1,12$  г/мл), необходимого для приготовления 120 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Каков титр HCl в полученном растворе?

*Решение.*

$$1) m_{(\text{HCl})} = C(\text{HCl}) \cdot V \cdot M(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,12 \cdot 36,5 = 0,438 \text{ (г)}$$

$$2) m_{(\text{р-ра})} = \frac{m_{(\text{HCl})} \cdot 100\%}{W\%} = \frac{0,438 \cdot 100\%}{24\%} = 1,83 \text{ (г)}$$

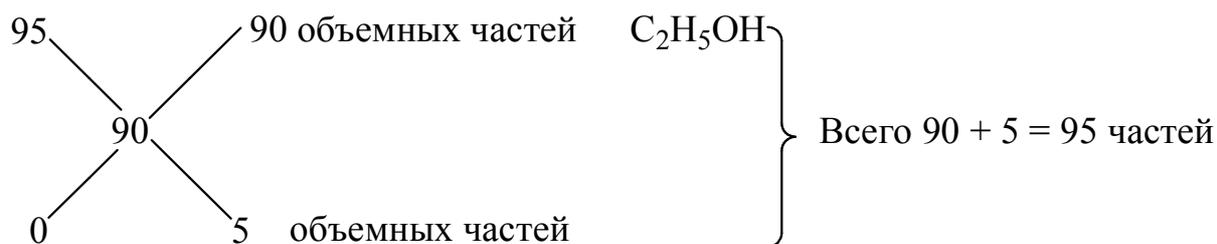
$$3) V_{(\text{р-ра})} = \frac{m_{(\text{р-ра})}}{\rho} = \frac{1,83}{1,12} = 1,63 \text{ (мл)}$$

$$4) T_{(\text{HCl})} = \frac{C_{(\text{HCl})} \cdot M_{(\text{HCl})}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 36,5}{1000} = 0,0037 \text{ (г/мл)}$$

Пример. Приготовление водно-спиртового раствора по «правилу смешения»

Рассчитайте объёмы 95%-го (по объёму) этилового спирта и воды, необходимые для приготовления 40 мл 90%-го раствора спирта.

*Решение.* Используем правило смешения («правило креста»). Это правило применяют при приготовлении разбавленных растворов из более концентрированных. В середине креста записывают требуемую концентрацию раствора, в левом верхнем углу креста указывают концентрацию более концентрированного, а в левом нижнем – менее концентрированного раствора или растворителя. Если растворитель – вода, то концентрация вещества в ней равна нулю. По диагонали вычитают из большего значения меньшее и получают весовые (объёмные) части исходных веществ: в верхнем правом углу – более концентрированного раствора, в нижнем правом – более разбавленного раствора или растворителя.



Для данного примера получили 90 объёмных частей C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и 5 объёмных частей H<sub>2</sub>O, всего 95 объёмных частей.

В 95 мл 90%-ного раствора  $C_2H_5OH$  содержится 90 мл спирта, в 40 мл 90%-ного раствора  $C_2H_5OH$  содержится X мл спирта.

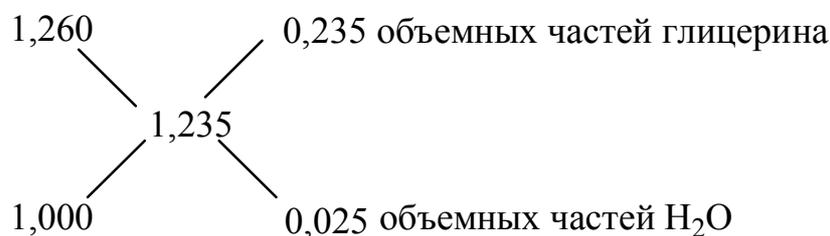
$$X = \frac{40 \cdot 90}{95} = 37,9 \text{ мл } C_2H_5OH$$

В мерный цилиндр наливают 37,9 мл  $C_2H_5OH$  и доливают водой до метки 40 мл.

Пример. Правило смешения («правило креста»)

Сколько потребуется воды для разбавления 1,5 кг глицерина с  $\rho = 1,260$  г/мл, чтобы получить фармакопейный глицерин с  $\rho = 1,235$  г/мл?

*Решение.* Задачу решаем по правилу «креста». В середине креста записываем плотность требуемого раствора. В левом верхнем углу креста записываем плотность более концентрированного, а в левом нижнем – менее концентрированного раствора или растворителя (воды). Если растворитель – вода, то в левом нижнем углу записываем 1,000 г/мл. По диагонали вычитаем из большего значения меньшее и получаем объёмные части исходных веществ: в верхнем правом углу – более концентрированного раствора, в нижнем правом – более разбавленного раствора или растворителя (воды).



Рассчитываем объём исходного раствора глицерина.

$$V_{(гг.)} = \frac{m(\text{раствора})}{\rho} = \frac{1500}{1,26} = 1190,48 \text{ (мл)}$$

К 0,235 мл глицерина должно быть добавлено 0,025 мл воды, к 1190,48 мл глицерина – X мл воды.

$X = 126,65 \text{ г} = 0,127 \text{ (кг или л) } H_2O$ .

Пример. Разбавление раствора

Необходимо приготовить 3 л 10%-ного концентрата кофеина-бензоата натрия. Фактическая концентрация получилась 12%. Рассчитайте объём воды (в мл), необходимый для разбавления приготовленного раствора.

*Решение.* Объём воды (в мл) рассчитывают по формуле:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{A(C - B)}{B},$$

где  $A$  – объем приготовленного раствора, мл;  
 $C$  – фактическая концентрация раствора, %;  
 $B$  – требуемая концентрация раствора, %.

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3000 \cdot (12 - 10)}{10} = 600 \text{ (мл)}$$

#### Пример. Укрепление раствора

Необходимо приготовить 1 л 20%-ного концентрата калий иодида. Фактическая концентрация оказалась равной 18%, а плотность раствора – 1,150 г/мл. Рассчитайте количество калий иодида, необходимого для укрепления раствора.

*Решение.* Для расчета массы вещества, необходимого для укрепления раствора, используют формулу:

$$X = \frac{A \cdot (B - C)}{100 \cdot \rho - B},$$

где  $X$  - количество сухого вещества, которое следует добавить для доведения раствора до требуемой концентрации, г;

$A$  – объем приготовленного раствора, мл;

$B$  – требуемая концентрация раствора, %;

$C$  – фактическая концентрация раствора, %;

$\rho$  – плотность приготовленного раствора, г/мл.

$$X = \frac{1000 \cdot (20 - 18)}{100 \cdot 1,15 - 20} = 21,05 \text{ (г)}$$

### 3.3. ПРИБОРЫ И ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

#### Весы и взвешивание

*Взвешивание* – одна из важнейших операций химического анализа, выполняемая химиком для измерения массы анализируемой пробы, весовой формы в гравиметрии, навески веществ для приготовления растворов и т.д. В количественном анализе используют электронные и механические весы (рис. 3.1).

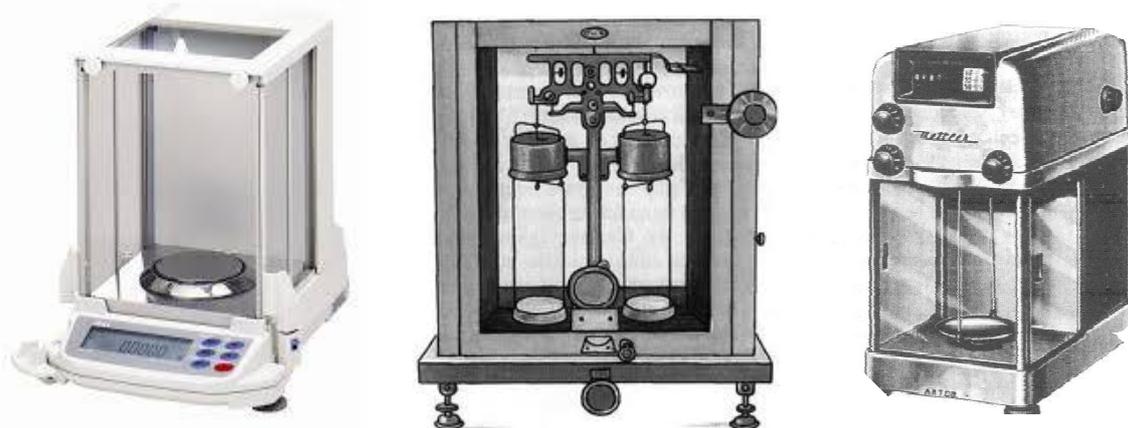


Рис. 3.1. Электронные и механические аналитические весы

В основе действия обоих типов весов лежит принцип сравнения веса одного тела с весом другого. Высокая точность взвешивания определяется четырьмя или пятью значащими цифрами. Для взвешивания с такой точностью используют *аналитические весы*. Погрешность взвешивания на аналитических весах составляет  $\pm 0,0002 - 0,00005$  г. Электронные весы выпускаются для разных диапазонов масс и различной точности. В случае, если высокая точность взвешивания необязательна, используют *лабораторные весы* с погрешностью взвешивания  $\pm 0,001$  г или *технические весы* с погрешностью взвешивания  $\pm 0,01$  г.

#### *Взвешивание твердых веществ*

Твердые вещества обычно взвешивают в *бюксах*, которые снабжены притертыми стеклянными крышками. Гигроскопичные твердые вещества необходимо взвешивать в закрытых бюксах с хорошо притертой крышкой. Также применяют блюдечки для взвешивания (рис. 3.2) и специальную вощёную бумагу или кальку.



Рис. 3.2. Бюксы и блюдечко для взвешивания

### *Взвешивание жидкостей*

Жидкость взвешивают методом прямого взвешивания. Её помещают в предварительно взвешенный сосуд, например, бюкс, плотно закрывают притёртой крышкой для исключения испарения и взвешивают.

### *Точность взвешивания*

Взвешивание может быть *точным и ориентировочным*. Точное взвешивание необходимо при взятии навески для приготовления первичного стандартного раствора, анализируемой пробы для проведения анализа, в гравиметрическом анализе. В этих случаях взвешивание должно проводиться на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

*Взвешивания, результаты которых будут использованы в количественных расчетах, должны производиться только на аналитических весах!*

Ориентировочное взвешивание проводят в случае, когда величина массы взвешиваемого вещества не будет в дальнейшем использоваться в количественных расчетах, например, если вещество используется для приготовления раствора титранта или в качестве вспомогательного компонента анализа, обеспечивающего его условия (катализатор, компонент буферной системы и т.д.). Для взвешивания будет достаточно точности любого типа электронных или технических весов.

### **Мерная посуда**

Технология титриметрического анализа заключается в измерении объемов растворов реагирующих веществ, причем необходима высокая точность измерения. Для точного измерения объема служит *мерная посуда* – мерные колбы, мерные и градуированные пипетки, бюретки.

## Мерные колбы



Рис.3.3. Мерные колбы

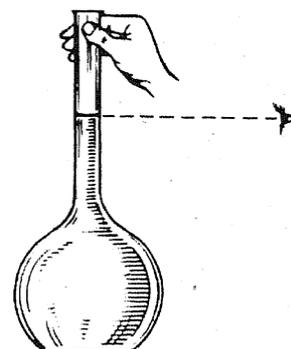


Рис. 3.4. Наблюдение за установкой мениска

Мерные колбы (рис. 3.3) предназначены для отмеривания объема *на вливание*. На горлышке колбы имеется круговая метка, до которой необходимо заполнять колбу. Термин «на вливание» означает, что если заполнить колбу жидкостью до метки, то объем жидкости при комнатной температуре будет соответствовать вместимости, указанной на колбе. Для химического анализа выпускаются колбы вместимостью от 25 до 2000 мл. Мерные колбы применяют для приготовления первичных стандартных растворов, для разбавления анализируемых проб.

При приготовлении растворов мерную колбу вначале на  $\frac{1}{3}$  заполняют растворителем, а затем добавляют и растворяют реактив. Такая последовательность приготовления растворов необходима для того, чтобы реактив не касался поверхности сухой колбы из-за адсорбирующего действия стекла. Все прилипшие к стенкам колбы частицы вещества следует смыть водой на дно колбы. Затем добавляют оставшуюся часть растворителя до метки так, чтобы нижний край мениска раствора касался метки колбы. Последние капли растворителя добавляют из капельной пипетки, метка при этом должна быть на уровне глаз (рис. 3.4). После этого колбу закрывают притёртой пробкой или прижимают пальцем кусочек кальки к отверстию колбы и перемешивают раствор, переворачивая колбу вверх-вниз в течение 5-10 с.

## Пипетки

Пипетки предназначены для измерения объемов растворов *на выливание*, т.е. чтобы отмерить и перенести определенный объем жидкости. Преимущественно пипетки используют для отбора

аликвот. Пипетки бывают мерные (пипетки Мора), градуированные (рис. 3.5) и шприцевые (рис. 3.6), с вместимостью от 100 мкл до 100 мл. Пипетки вместимостью менее 1 мл называют микропипетками. Градуированные пипетки калибруют на свободное вытекание, при этом небольшой объем жидкости остается в носике пипетки и его не следует выдувать или вытряхивать. Величина объема капли, остающейся в носике, воспроизводится при параллельных титрованиях. При освобождении пипетки от раствора её держат вертикально, касаясь кончиком внутренней стенки сосуда (рис. 3.7.).

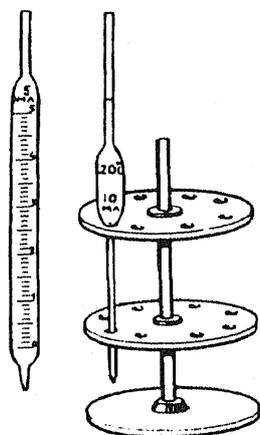


Рис. 3.5. Градуированная и мерная пипетки



Рис. 3.6. Шприцевые пипетки

Перед началом работы пипетку ополаскивают раствором, объем которого будут отбирать. Для этого пипетку заполняют на треть, затем, держа над стаканом, придают ей горизонтальное положение, смачивают внутреннюю поверхность от носика до метки, после чего раствор выливают. Заполняют пипетку при помощи резиновой груши или поршневого пипетатора. После заполнения пипетки обтирают ее наружную поверхность. Аликвоты исследуемых растворов обычно берут пипетками на 5 мл, а для титрования используют пипетки на 10 мл или бюретки. На рис. 3.7 показаны приемы работы с пипеткой.

*Шприцевые* пипетки особенно удобны для дозирования очень маленьких микролитровых объемов. К шприцевым пипеткам прилагается набор сменных пластмассовых наконечников, предназначенных на однократное применение.

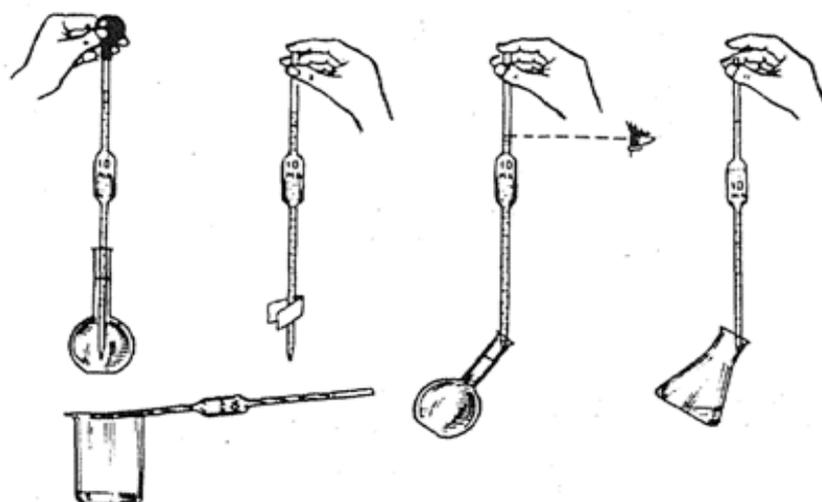


Рис. 3.7. Приемы работы с пипеткой

Шприцевые пипетки бывают: с ручным управлением, механизированные шприцевые пипетки, а также пипетки с электронным управлением и перестраиваемым значением объема, с помощью которых можно многократно дозировать объемы жидкостей в автоматическом режиме. Также выпускаются многоканальные пипетки, позволяющие одновременно дозировать сразу несколько аликвот, например, 12, 16 и др. Обычно такие пипетки используют в клинических лабораториях, где требуется обработать большое количество проб.

### *Бюретки*

Бюретка представляет собой стеклянную градуированную трубку, которая соединена со стеклянным носиком в нижней части бюретки посредством резинового шланга или стеклянного крана. Затвором для регулирования вытекания жидкости может быть стеклянный шарик, находящийся в резиновом наконечнике бюретки или металлический зажим (рис. 3.8). Бюретка используется для точного дозирования переменных объемов растворов и является основным измерительным инструментом, используемым для *титрования*. К анализируемому раствору непрерывно по каплям добавляют титрант до момента, пока титрант и определяемое вещество полностью не прореагируют, т.е. до наступления *точки эквивалентности*. Вместимость обычных бюреток – 25, 50, 100 мл.

Если раствор прозрачен, измерение его объема производится по нижнему мениску, при этом глаз наблюдателя должен быть на уровне мениска. На рис. 3.8 (а, б, в, г) показано, как отличаются величины объемов при несоблюдении этого условия. Закрепляют

бюретку в штативе или на стойке титровального стола со светящимся экраном, позволяющим более отчетливо наблюдать мениск жидкости.

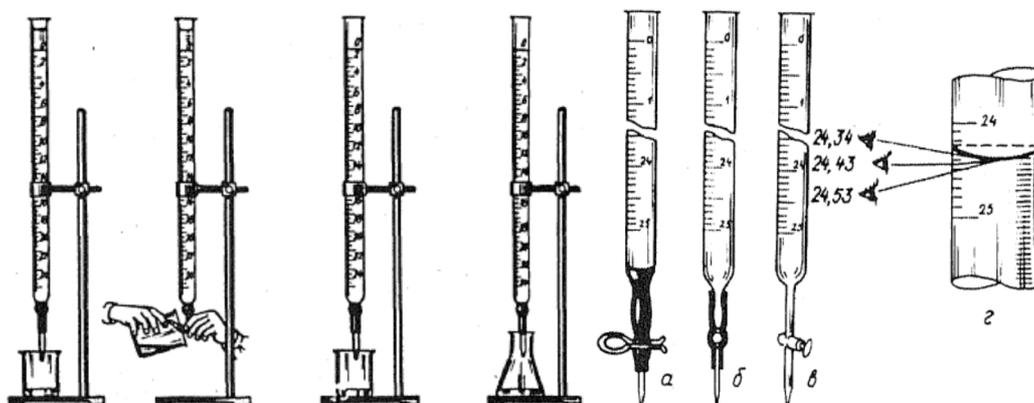


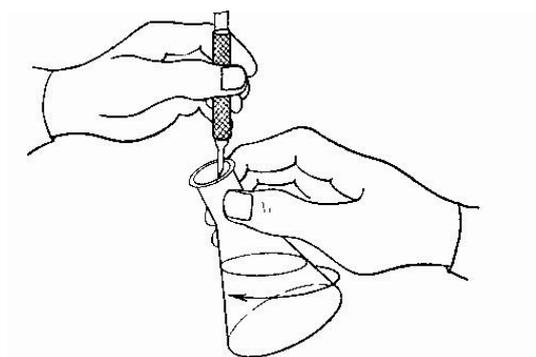
Рис. 3.8. Приемы работы с бюреткой

### *Техника работы с бюреткой*

1. Перед началом работы бюретку тщательно промывают. Из хорошо вымытой бюретки жидкость должна стекать, не оставляя капель жидкости на внутренней поверхности.

2. Дважды промывают бюретку раствором, который будет в ней находиться.

3. Закрепляют бюретку в штативе, через верхний край при помощи воронки заполняют ее рабочим раствором так, чтобы уровень жидкости был выше нулевой метки.



### 3.9. Правильное выполнение титрования

4. Удаляют воздух из нижнего стеклянного носика бюретки напором струи раствора, для этого несколько раз резко нажимают и разжимают зажим или поднимают стеклянный носик бюретки кверху и выпускают жидкость, пока не выйдет воздух (рис. 3.8).

5. Устанавливают уровень жидкости в бюретке на нулевой отметке. После этого следует немного подождать, чтобы вся жид-

кость стекла со стенок и при необходимости скорректировать уровень жидкости.

6. При титровании стеклянный носик бюретки опускают в колбу для титрования так, чтобы он практически весь находился в ней, и, нажимая на зажим бюретки левой рукой, по каплям выпускают жидкость в колбу для титрования, которую вращают правой рукой (рис. 3.9). Для перемешивания можно также использовать магнитную мешалку. В случае, если конечная точка титрования устанавливается каким-либо инструментальным методом (например, потенциометрическим), то перемешивание титруемого раствора производят только магнитной мешалкой.

7. В ходе титрования следят за тем, чтобы капли титранта попадали в раствор и не оставались на стенках колбы. При титровании в растворе в месте падения капли титранта локально создается его избыточная концентрация и индикатор изменяет свой цвет. При перемешивании титрант равномерно распределяется по всему объему колбы, расходуется на взаимодействие с титруемым веществом и окраска индикатора восстанавливается. По мере приближения к конечной точке титрования восстановление окраски индикатора протекает все медленнее, поэтому следует добавлять титрант меньшими порциями и тщательнее перемешивать раствор. Свидетельством наступления точки эквивалентности является резкое, устойчивое изменение окраски индикатора, в этот момент измеряют объем израсходованного титранта. По окончании титрования остатки титранта из бюретки следует вылить, возвращать его в склянку с раствором титранта нельзя. Бюретку промывают очищенной водой.

8. Как правило, проводят три параллельных титрования.

9. Если возможно, перед титрованием рассчитывают ориентировочный объем титранта, что ускоряет процесс титрования.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### *Приготовление, укрепление, разбавление растворов*

1. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л?

Ответ: 2,12 г.

2. Рассчитайте объем 96%-го ( $\rho = 1,84$  г/мл) раствора серной кислоты, необходимый для приготовления 1 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/л.

Ответ: 7 мл.

3. Сколько граммов  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления 200 мл 0,1 М раствора?

Ответ: 4,925 г.

4. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с титром, равным 0,053 г/мл?

Ответ: 10,6 г.

5. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  необходимо взять для приготовления 500 мл раствора с титром по хлороводородной кислоте, равным 0,00730 г/мл?

Ответ: 5,3 г.

6. Сколько граммов  $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$  необходимо взять для приготовления 100 мл 0,2 М раствора?

Ответ: 7,8 г.

7. В каком объеме 0,1М раствора  $\text{HCl}$  содержится 0,050 моль  $\text{HCl}$ ?

Ответ: 500 мл.

8. Чему равна молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 250 мл раствора, содержащего 10,0 г кислоты?

Ответ: 0,408 моль/л; 0,816 моль/л.

9. Сколько граммов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления 200 мл 0,5 М раствора?

Ответ: 39,185 г.

10. Для приготовления 500 мл раствора было взято 20 мл 38%-ного раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,19$  г/мл). Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Ответ: 0,495 моль/л.

11. Какой объем воды надо добавить к 1 л 0,05 М раствора HCl, чтобы получить 0,02 М раствор?

Ответ: 1500 мл.

12. 7 мл 0,25 М раствора HCl разбавили водой в мерной колбе объемом 50 мл. Какова молярная концентрация полученного раствора?

Ответ: 0,035 моль/л.

13. Сколько граммов 5%-ного раствора HCl необходимо взять для приготовления 200 г 1%-ного раствора?

Ответ: 40 г.

14. Какие объемы 95%-ного раствора этанола и воды необходимы для приготовления 500 мл 70%-ного раствора спирта?

Ответ: 368,42 мл.

15. Какой объем воды следует добавить к 50 мл 75%-ного раствора этанола, чтобы получить 45%-ный раствор?

Ответ: 43,75 мл.

16. Рассчитайте объём воды, который необходимо добавить к 1 л 5%-ного салицилата натрия, чтобы получить 2%-ный раствор.

Ответ: 1500 мл.

17. Сколько граммов натрий хлорида необходимо добавить к 200 мл 0,02%-ного раствора ( $\rho = 1,0$  г/мл), чтобы получить раствор с массовой долей 0,09%?

Ответ: 0,14 г.

#### *Стандартизация растворов*

1. Вычислите молярную концентрацию и титр раствора HCl, если на титрование 0,4217 г буры израсходовано 17,5 мл этой кислоты.

Ответ: 0,126 моль/л; 0,00459 г/мл.

2. Навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,600 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. На титрование 20 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH.

Определите молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Ответ: 0,104 моль/л; 0,006552 г/мл.

3. Определите молярную концентрацию раствора KOH, если на титрование 15,00 мл его раствора израсходовали 18,70 мл HCl с  $T(\text{HCl}) = 0,002864$  г/мл.

Ответ: 0,0978 моль/л.

4. На титрование 0,678 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  затратили 36,8 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Какова молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента и титр кислоты в растворе?

Ответ: 0,328 моль/л; 0,164 моль/л; 0,0161 г/мл.

*Расчет результатов анализа на основании  
закона эквивалентов*

1. 1,0 г технической щавелевой кислоты растворен в мерной колбе на 100 мл. На нейтрализацию 4 мл полученного раствора затрачено 6 мл раствора калий гидроксида с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Определите  $C(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $T$ ,  $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  и  $W(\%)$  в образце.

Ответ: 0,15 моль/л; 0,00675 г/мл; 0,675 г; 67,5%.

2. Навеску  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  массой 0,1022 г перенесли в колбу для титрования, растворили в небольшом количестве воды. На титрование полученного раствора затратили 8,7 мл раствора HCl.

Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр раствора кислоты.

Ответ: 0,2216 моль/л; 0,0081 г/мл.

3. Образец содержит  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и инертное вещество. К навеске образца массой 0,50 г добавили 50 мл 0,1 М раствора HCl, прокипятили для удаления  $\text{CO}_2$  и оттитровали избыток кислоты, затратив 5,6 мл 0,1 М раствора NaOH. Какова массовая доля  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в образце?

Ответ: 47,06%.

4. К раствору, содержащему уксусную кислоту, добавили 40,00 мл раствора натрий гидроксида с  $T(\text{NaOH}) = 0,003901$  г/мл.

Избыток щелочи оттитровали 19,98 мл раствора серной кислоты с  $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004903$  г/мл. Рассчитайте массу  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в анализируемом растворе.

Ответ: 0,114 г.

5. На титрование навески муравьиной кислоты массой 0,112 г затрачено 18,35 мл 0,105 М раствора NaOH. Рассчитайте массу и массовую долю муравьиной кислоты в навеске.

Ответ: 0,0886 г; 73,85%.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что показывает фактор эквивалентности веществ, участвующих:

а) в кислотно-основной реакции; б) в ОВР?

2. Чем отличается молярная масса от молярной массы эквивалента?

3. Титр и плотность могут быть выражены в одних единицах (г/мл), но это разные понятия. В чём заключается их отличие?

4. Что означает титр титранта по определяемому веществу и чем он отличается от титра определяемого вещества?

5. Что показывает поправочный коэффициент? С какой целью он используется в титриметрическом анализе?

6. Запишите все формулы взаимосвязи между разными способами выражения концентрации растворов – между  $C(x)$ ,  $C(\frac{1}{z}x)$ ,  $T(x)$ ,  $T(T/X)$ ,  $W(x)$ .

7. Приведите формулы расчета массы вещества в методах прямого, обратного и заместительного титрования.

8. Как рассчитываются массы и массовые доли вещества в методе пипетирования и в методе отдельных навесок?

9. Как рассчитать объём воды для разбавления и массу вещества для укрепления раствора?

10. В чём суть «правила смешения» или «правила креста»?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

### 1. РАСЧЁТ МАССЫ АНАЛИЗИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА, ОПРЕДЕЛЕННОГО ПРЯМЫМ ТИТРОВАНИЕМ ПО МЕТОДУ ПИПЕТИРОВАНИЯ, МОЖНО РАССЧИТАТЬ ПО ФОРМУЛАМ

$$1) m(X) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

$$2) m(X) = \frac{c\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V(T) \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000}$$

$$3) m(X) = K \cdot T(T/X) \cdot V(T) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

$$4) m(X) = \frac{\left[ c\left(\frac{1}{z}T_1\right) \cdot V(T_1) - c\left(\frac{1}{z}T_2\right) \cdot V(T_2) \right] \cdot M\left(\frac{1}{z}X\right)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

$$5) m(X) = T(T_1/X) \cdot [K_1 \cdot V(T_1) - K_2 \cdot V(T_2)] \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

### 2. КОНТРОЛЬНЫЙ ОПЫТ – ЭТО

- 1) контроль за определением вещества
- 2) титрование определяемого вещества
- 3) определение массы вещества
- 4) параллельное титрование раствора с компонентами, но без определяемого вещества
- 5) параллельное титрование раствора с компонентами, содержащего определяемое вещество

### 3. ТИТР РАСТВОРА ВЫРАЖАЕТСЯ В ЕДИНИЦАХ

- 1) моль/л
- 2) г/моль
- 3) %
- 4) г/мл
- 5) моль/кг

### 4. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИИ ПОЛНОЙ ЕЁ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЩЕЛОЧЬЮ РАВЕН

- 1) 1
- 2) 1/2

- 3) 1/3
- 4) 2
- 5) 3

5. ПОПРАВОЧНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ  $K$  ЗАПИСЫВАЮТ В ВИДЕ ФОРМУЛ

$$1) K = \frac{C(X)_{\text{пр.}}}{C(X)_{\text{теор.}}}$$

$$2) K = \frac{C\left(\frac{1}{Z} X\right)_{\text{пр.}}}{C\left(\frac{1}{Z} X\right)_{\text{теор.}}}$$

$$3) K = \frac{T(X)_{\text{теор.}}}{T(X)_{\text{пр.}}}$$

$$4) K = \frac{T(X)_{\text{пр.}}}{T(X)_{\text{теор.}}}$$

$$5) K = \frac{V_{\text{пр.}}}{V_{\text{теор.}}}$$

## Тема 4

### КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

#### МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

Кислотно-основное титрование является фармакопейным методом анализа. Кислотно-основное титрование в водных средах применяют в количественном анализе неорганических и органических веществ кислотного и основного характера. Методами ацидиметрии и алкалиметрии определяют сильные и слабые основания, сильные и слабые кислоты, основные и кислые соли, а также соли, содержащие анионы слабых кислот и катионы слабых оснований, имеющие в результате гидролиза щелочную или кислую реакцию среды.

Широко используются классические методики определения азота в солях аммония формальдегидным методом и определение азота в органических соединениях (содержащих азо-, азокси-, амидо-, амино-, нитро-, нитрозогруппы) методом Кьельдаля. Кислотно-основное титрование применяют для количественного определения различных лекарственных препаратов: аскорбиновой, ацетилсалициловой, барбитуровой кислот, аминокислот, метионина, уротропина, дикумарина, бетазина и многих других.

В клинических лабораториях определяют кислотность различных биологических жидкостей: крови, желудочного сока, желчи, мочи и др. В санитарно-гигиенической практике определяют кислотность различных пищевых продуктов, временную жёсткость питьевой воды, обусловленную суммой бикарбонатов, устраняемых кипячением, анализируют сточные воды и т.д. Широкое применение методов кислотно-основного титрования обусловлено доступностью и простотой проведения анализов, а также приемлемой точностью определений.

**Цель:** изучить теоретические основы кислотно-основного титрования, получить практические навыки применения данного метода для анализа различных веществ, в том числе лекарственных препаратов.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Теоретические основы кислотно-основного титрования. Классификация методов.
2. Индикаторы кислотно-основного титрования, теории индикаторов.
3. Кривые титрования, выбор индикатора.
4. Стандартные вещества метода, способы приготовления растворов.
5. Титранты метода и способы приготовления их растворов.
6. Стандартизация титрантов кислотно-основного титрования.
7. Применение метода в анализе различных веществ, в том числе лекарственных препаратов.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

В основе метода лежат протолитические реакции, которые можно описать как взаимодействие сольватированного иона водорода и частицы, являющейся основанием в данном растворителе:



где  $\text{SH}_2^+$  – сольватированный ион водорода (лионий-ион);  $\text{S}^-$  – основание (лиат-ион). Для водных растворов протолитическая реакция (реакция нейтрализации) имеет вид:



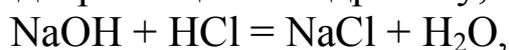
В зависимости от применяемого титранта кислотно-основное титрование делят на ацидиметрическое и алкалиметрическое титрование (*acidum* (лат.) – кислота, *alkalis* (лат.) – щёлочь, *metreo* (лат.) – измеряю). В ацидиметрии в качестве титрантов используют растворы сильных кислот, преимущественно  $\text{HCl}$ , реже  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ . Для стандартизации раствора кислоты часто используется  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода) или  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура), которые являются первичными стандартными веществами. Титрованные растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения достаточно долго. В алкалиметрии титрантами являются растворы щелочей ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , реже  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ). Растворы щелочей неустойчивы, т.к. способны поглощать диоксид углерода из возду-

ха. Для установления их точной концентрации можно использовать гидрофталат калия  $C_8H_5O_4K$ , дигидрат щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , бензойную  $C_6H_5COOH$  и винную  $H_2C_4H_4O_6$  кислоты, а также титрованные растворы сильных кислот. Растворы щелочей рекомендуется хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы избежать взаимодействия со стеклом.

В ходе ацидиметрического и алкалиметрического титрования в зависимости от природы титруемого вещества реакция среды в ТЭ может быть различной – нейтральной, кислой или щелочной.

#### *Ацидиметрическое титрование*

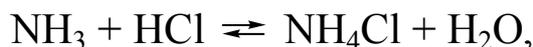
1. При титровании сильного основания сильной кислотой образуется соль, не подвергающаяся гидролизу, например:



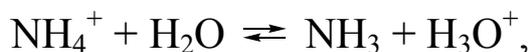
поэтому рН в ТЭ определяет только ионизация воды и раствор имеет нейтральную реакцию (рН = 7):



2. При титровании слабого основания сильной кислотой, например:

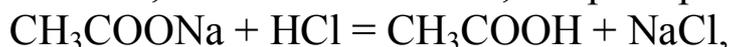


образующиеся ионы слабого основания  $NH_4^+$  подвергаются гидролизу:



и раствор в ТЭ имеет слабокислую среду (рН < 7).

3. При титровании солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, сильной кислотой, например:



в ТЭ рН < 7, так как в результате реакции образуется кислота.

4. Если титруется соль слабой полипротонной кислоты, то при титровании возникают несколько ТЭ, рН в которых может быть различным. Например, при титровании  $Na_2CO_3$  раствором  $HCl$  наблюдаются две ТЭ и, следовательно, два скачка титрования на кривой титрования.



Образующийся при этом анион слабой кислоты  $HCO_3^-$  в результате гидролиза раствор подщелачивает:



Во второй ТЭ среда будет слабокислой (рН < 7) в результате образования слабой кислоты.

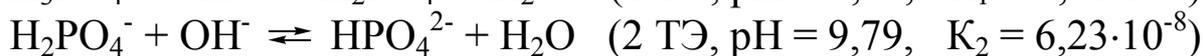
### Алкалиметрическое титрование

1. При титровании сильной кислоты сильным основанием реакция среды в ТЭ нейтральная ( $\text{pH} = 7$ ), так как образующаяся соль не подвергается гидролизу.

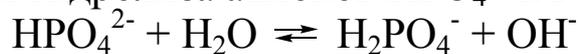
2. При титровании слабых однопротонных кислот, например,  
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O},$$
в ТЭ происходит гидролиз образующихся ацетат-ионов  
$$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-,$$
поэтому среда слабощелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

3. При титровании кислых солей сильных кислот, например:  
$$\text{NaHSO}_4 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O},$$
образуются соли, не подвергающиеся гидролизу, и ТЭ наступает в нейтральной среде,  $\text{pH} = 7$ .

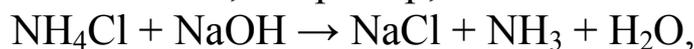
4. При титровании слабых полипротонных кислот реакция среды в ТЭ неодинакова. Так, при титровании щёлочью трёхосновной ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  протекают реакции:



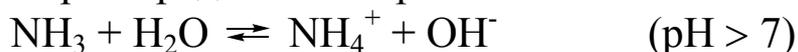
Щелочная среда во второй и третьей ТЭ обусловлена протекающими процессами гидролиза анионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ :



5. При титровании солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами, например,



в ТЭ образуется слабое основание  $\text{NH}_3$ , ионизация которого в водном растворе определяет его  $\text{pH}$ :



### Индикаторы кислотно-основного титрования.

#### Теории индикаторов

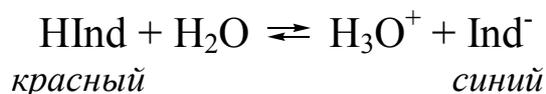
Индикаторы кислотно-основного титрования – это слабые органические кислоты и основания, чаще всего с бензоидно-хиноидной структурой. С позиции протолитической теории различают индикаторы кислотного и основного типа, изменяющие своё строение и окраску при изменении  $\text{pH}$  раствора.

Для объяснения природы изменения окраски индикаторов при изменении  $\text{pH}$  существуют различные теории, наиболее из-

вестными из которых являются ионная, хромофорная и ионно-хромофорная.

**Ионная теория** индикаторов предложена В.Оствальдом в 1894 г. и основана на теории электролитической диссоциации С.Аррениуса. Известно, что ионизированная и молекулярная формы индикатора имеют различную окраску. На равновесные состояния, возникающие в растворах индикаторов, и изменение цвета индикаторов оказывают влияние изменения концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов, т.е. рН раствора.

Рассмотрим двуцветный индикатор лакмус, содержащий азолитминовую кислоту, молекулы которого имеют красную окраску в растворе, а анионы – синюю:



При увеличении концентрации ионов водорода (например, от прибавления избыточной капли титранта кислоты) равновесие ионизации индикатора в соответствии с принципом Ле Шателье смещается влево в сторону образования неионизированных молекул HInd красного цвета. При добавлении гидроксид-ионов (например, избыточная капля титранта щёлочи) уменьшается концентрация ионов H<sup>+</sup>, равновесие ионизации смещается в сторону образования ионной формы индикатора Ind<sup>-</sup> синего цвета. Таким образом, в кислых средах лакмус имеет красную окраску, а в щелочных – синюю.

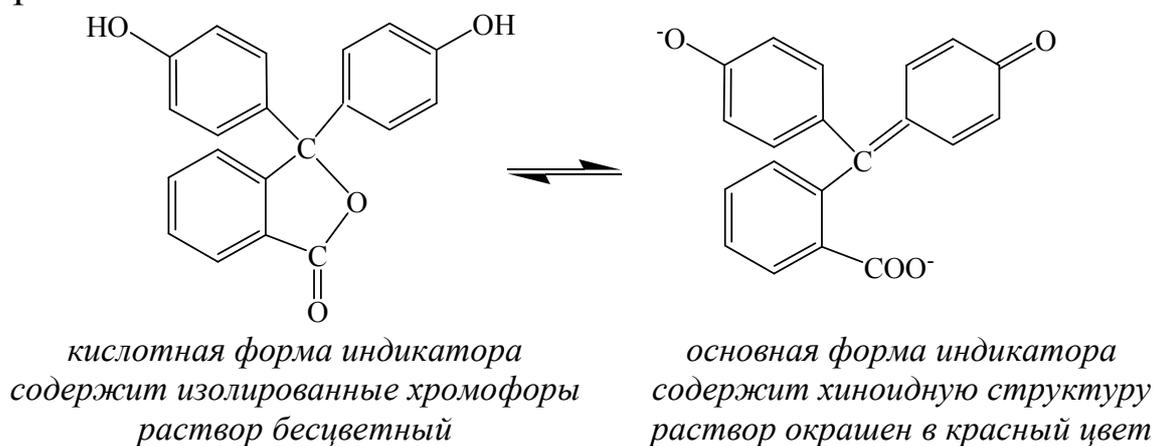
Ионная теория не объясняет причину появления окраски и никак не связывает ее с химическим строением индикатора.

**Хромофорная теория** объясняет наличие окраски индикаторов присутствием в их молекулах *хромофоров* – групп атомов, содержащих π- и n-электроны, т.е. кратные связи и атомы с неподеленными парами электронов: –N=N–, –N=O, =C=O, =C=S, >C=C<, –C≡C–, бензоидные, хиноидные структуры и др. Хромофорные группы в молекуле соединения могут быть изолированными либо образовывать сопряженные π- и n-электронные системы. Большинство изолированных хромофоров поглощают излучение УФ-области, которое затрачивается на совершение π→π\* и n→π\* электронных переходов, поэтому такие соединения бесцветны. Сопряжение хромофорных групп приводит к тому, что соединение может поглощать излучение видимой области, что объясняет появление у него окраски. Вещества,

содержащие хромофоры различного строения, неодинаково окрашены. Некоторые изолированные хромофоры, например, такие как  $-N=N-$ , хиноидные структуры поглощают излучение видимой области. Соединения с такими структурными фрагментами независимо от наличия или отсутствия сопряжения всегда окрашены.

Благодаря подвижности  $\pi$ -электронов происходит изменение положения кратных связей хромофорных групп, т.е. *таутомерия*, что приводит к образованию различных таутомерных форм, находящихся в растворах в равновесии. Таутомерные переходы изменяют тип хромофорной группы, и, соответственно, цвет индикатора.

Например, в водном растворе фенолфталеина устанавливается равновесие:

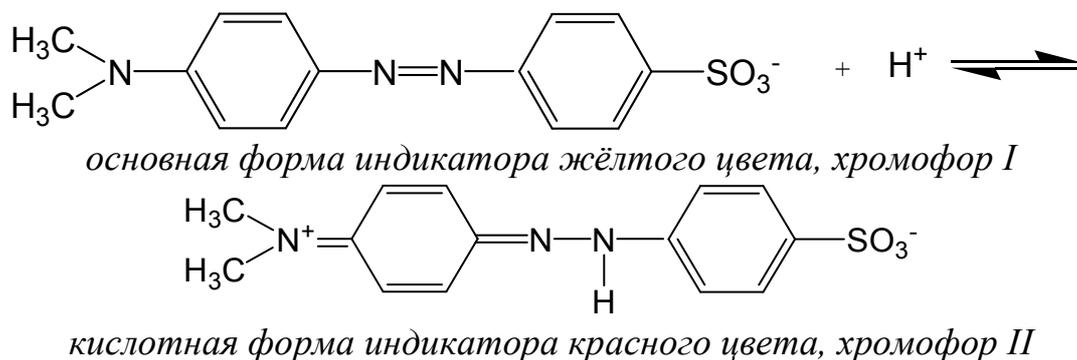


На окраску индикаторов оказывают влияние различные электронодонорные функциональные группы, так называемые *ауксохромы*:  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHCH_3$ ,  $-CH_3$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$  и др., которые сами не поглощают свет, но усиливают светопоглощающие свойства хромофоров и тем самым интенсивность их окраски.

**Ионно-хромофорная теория** объединила основные положения ионной и хромофорной теорий. Принятие или отдача протона молекулой индикатора вызывает таутомерные превращения. Разные таутомерные формы содержат разные хромофорные группы и, соответственно, различно окрашены. Таким образом, принятие и отдача протона индикатором сопровождается изменением его окраски.

Метилоранжевый относится к классу азоиндикаторов, является натриевой солью 4-(4-диметиламиноазо)бензолсульфокислоты. При присоединении протона метилоранжевый пе-

переходит в свою кислотную форму, что сопровождается следующим таутомерным переходом:



Изменение цвета индикатора происходит в некотором интервале значений pH, который называется **интервалом перехода окраски** индикатора ( $\Delta\text{pH}$ ). Каждый индикатор имеет свой интервал перехода, который зависит от строения его молекулы. Интервал перехода индикаторов кислотного типа рассчитывают по формуле:

$$\Delta\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1,$$

где  $\text{pK}_a$  – показатель константы кислотности индикатора. Например, для фенолфталеина ( $K_a = 1 \cdot 10^{-9}$ ,  $\text{pK}_a = -\lg K_a = 9$ ) интервал перехода окраски  $\Delta\text{pH} = 9 \pm 1$ , т.е. 8 – 10.

Значение pH, при котором наблюдается резкое изменение окраски индикатора и заканчивается титрование, называется **показателем титрования** индикатора  $\text{pT}$ .

Величина  $\text{pT}$  индикатора *приблизительно* равна величине  $\text{pK}_a$  индикатора и pH середины интервала перехода его окраски.

### Кривые титрования

В ходе кислотно-основного титрования изменяется pH раствора. Кривые титрования строят для изучения зависимости pH титруемого раствора от объёма добавленного титранта (или от степени оттитрованности). Вблизи ТЭ наступает резкое изменение pH раствора – скачок титрования. Анализ кривых титрования позволяет определить величину *скачка титрования* и правильно выбрать индикатор. Выбирают индикатор, интервал перехода окраски и показатель титрования  $\text{pT}$  которого входят в границы скачка титрования на кривой титрования (табл. 4.1).

В кислотно-основном титровании, в основном, рассматривают три вида титрования (табл. 4.2). Также рассчитывают и строят кривые титрования кислых солей сильных кислот ( $\text{NaHSO}_4$ ), со-

лей сильных оснований и слабых кислот ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), солей слабых оснований и сильных кислот ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), полипротонных кислот ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и др.

Таблица 4.1

*Кислотно-основные индикаторы*

Индикатор	Интервал перехода окраски индикатора	$pK_a$	$pT$	Изменение окраски индикатора
тимоловый синий (первый переход)	1,2 – 2,8	1,65	2,0	красная – жёлтая
метиловый оранжевый	3,2 – 4,4	3,5	4,0	красно-оранжевая – жёлтая
бромкрезоловый зелёный	3,8 – 5,4	4,90	4,5	жёлтая – синяя
метиловый красный	4,4 – 6,2	5,00	5,5	красная – жёлтая
бромтимоловый синий	6,0 – 7,6	7,30	7,0	жёлтая – синяя
феноловый красный	6,8 – 8,4	8,00	7,5	жёлтая – красная
тимоловый синий (второй переход)	8,0 – 9,6	9,20	8,5	жёлтая – синяя
фенолфталеин	8,2 – 10,0	9,00	9,5	бесцветная – красная
тимолфталеин	9,4 – 10,6	9,60	10,0	бесцветная – синяя
ализариновый жёлтый	9,7 – 10,8	10,1	11,0	жёлтая – красная

Таблица 4.2

*$pH$  в ТЭ и скачки титрования основных видов  
кислотно-основного титрования*

Кривая титрования		$pH$ в ТЭ	Скачок титрования
Титруемое соединение	Титрант		
Сильная кислота (HCl)	Сильное основание (NaOH)	7,00	4,00 – 10,00
Слабая кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	Сильное основание (NaOH)	8,90	7,75 – 10,00
Слабое основание ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	Сильная кислота (HCl)	5,10	6,24 – 4,00

*Примечание.* Значения  $pH$  в ТЭ и интервалы скачков титрования приведены для 0,1 М растворов титруемых веществ и титрантов.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Оборудование:* аналитические и лабораторные электронные весы, бюретки, градуированные пипетки, мерные колбы на 50 мл, кол-

бы для титрования на 100 мл, мерные цилиндры, капельные пипетки.

*Реактивы:*

натрий карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , 36,5%-ный раствор,

хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , фиксаж (0,1 моль),

калий гидроксид  $\text{KOH}$ , 15%-ный раствор,

индикаторы: фенолфталеин, 0,1%-ный этанольный раствор, метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

## АЦИДИМЕТРИЯ

### *Приготовление раствора титранта хлороводородной кислоты*

Раствор  $\text{HCl}$  готовят *приблизительной концентрации*, т.к. из-за летучести хлороводорода его концентрация в растворе при хранении изменяется. Концентрацию раствора  $\text{HCl}$  устанавливают по первичным стандартным растворам натрия тетрабората  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  или натрия карбоната  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Раствор титранта  $\text{HCl}$  готовят двумя способами: разведением его более концентрированного раствора или из фиксажа.

### *Приготовление раствора титранта $\text{HCl}$ разведением концентрированного раствора*

При приготовлении 200 мл 0,1 М раствора  $\text{HCl}$  из концентрированного раствора с массовой долей 36,5% ( $\rho = 1,35 \text{ г/мл}$ ) рассчитывают:

1) массу  $\text{HCl}$  в требуемом растворе:

$$m(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \text{ (г)}, \quad f_{(\text{HCl})} = 1$$
$$m(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,73 \text{ г}$$

2) массу 36,5%-ного раствора  $\text{HCl}$ , содержащего 0,73 г кислоты:

$$m(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{HCl})}{W(\%)} \cdot 100\% \text{ (г)}, \quad m(\text{р-ра}) = \frac{0,73 \text{ г}}{36,5\%} \cdot 100\% = 2,0 \text{ г}$$

3) объем 36,5%-ного раствора  $\text{HCl}$ :

$$V(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{р-ра})}{\rho} \text{ (мл)}, \quad V(\text{р-ра}) = \frac{2,0 \text{ г}}{1,35 \text{ г/мл}} = 1,48 \text{ мл}$$

*Методика.* Мерной пробиркой отбирают приблизительно 1,5 мл 36,5%-ного раствора  $\text{HCl}$ , переносят в мерный цилиндр с небольшим количеством очищенной воды и доводят водой объем

раствора до 200 мл, перемешивают. Полученный раствор переливают в колбу для титранта, делают на ней этикетку.

#### *Приготовление раствора 0,1 М НСl из фиксанала*

Раствор НСl с точно известной концентрацией 0,1 моль/л готовят растворением содержимого одного фиксанала в мерной колбе объемом 1 л. Концентрация приготовленного раствора будет равна:

$$C(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{мерной колбы})} = \frac{0,1 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

#### *Приготовление стандартного раствора соды*

Раствор соды готовят *по точной навеске*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , т.к. это соединение устойчиво и удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стандартным веществам.

Массу соды рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V \text{ (г)}, \quad f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}$$

*Методика.* Рассчитанную навеску соды взвешивают на аналитических весах, через сухую воронку количественно переносят в мерную колбу требуемого объема, прибавляют небольшой объем очищенной воды и растворяют при перемешивании. Доводят водой объем в колбе до метки (последние капли воды добавляют капельной пипеткой), тщательно перемешивают.

Титр и молярную концентрацию эквивалента раствора соды рассчитывают по формулам:

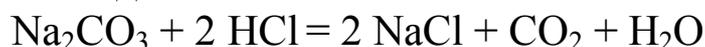
$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{колбы})} \text{ (г/мл)}$$

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = \frac{T(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)} \text{ (моль/л)}$$

Стандартный раствор соды также можно приготовить из фиксанала.

#### *Стандартизация раствора титранта НСl*

Уравнение реакции, протекающей при стандартизации раствора НСl, имеет вид:



*Методика.* Градуированной пипеткой объемом 5 мл переносят аликвоту стандартного раствора соды в колбу для титрования,

прибавляют 2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором HCl из бюретки или градуированной пипетки объемом 10 мл до изменения окраски раствора из желтой в красно-оранжевую. Проводят три параллельных титрования. Рассчитывают средний объем раствора HCl, пошедшего на титрование:

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$$

*Примечание.* Измерение объема проводится с точностью 0,05 мл; значение каждого объема, затраченного на титрование, не должно отличаться более, чем на 0,1 мл от среднего значения. Измерения проводятся по нижнему краю мениска жидкости на уровне глаз.

Молярную концентрацию и титр раствора HCl определяют:

$$n(\text{HCl}) = n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right)$$

$$C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) = C\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$C(\text{HCl}) = \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\bar{V}(\text{HCl})} \text{ (моль/л)}$$

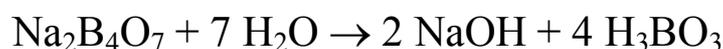
$$T(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000} \text{ (г/мл)}$$

Титр HCl по определяемому веществу  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  равен

$$T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)}{1000} \text{ (г/мл)}$$

### ***Определение массы натрий тетрабората (буры) в растворе***

Бура является солью слабой кислоты и сильного основания и в водном растворе подвергается гидролизу с образованием эквивалентного количества щёлочи:



Щёлочь титруют раствором HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого. Суммарно уравнение реакции имеет вид:



*Методика.* Раствор с неизвестным содержанием буры в мерной колбе объемом 50 мл разбавляют очищенной водой до метки (последние капли воды добавляют капельной пипеткой), перемешивают. Градуированной пипеткой отбирают аликвоту 5 мл исследуемого раствора и переносят в колбу для титрования, прибавляют 2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют

раствором HCl из бюретки или градуированной пипетки объемом 10 мл до изменения окраски раствора из желтой в красно-оранжевую. Проводят три параллельных титрования. Рассчитывают средний объем раствора HCl, пошедшего на титрование.

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \text{ (мл)}$$

Массу буры в растворе можно рассчитать на основании закона эквивалентов:

$$n(\text{HCl}) = n\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)$$

$$C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)}$$

С учетом разбавления в методе пипетирования массу буры рассчитывают:

$$m(\text{буры}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\right)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \text{ (г)}$$

Массу буры можно рассчитать, используя титр HCl по буре.

$$m(\text{буры}) = T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \text{ (г)}$$

Сравнивают теоретическое значение массы буры в исследуемом растворе с полученным практическим значением и рассчитывают абсолютную и относительную погрешности определения по формулам:

$$D_{\text{абс.}} = \pm(m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}) \text{ (г)}$$

$$D_{\text{отн.}} (\%) = \frac{|D_{\text{абс.}}| \cdot 100\%}{m_{\text{теор.}}}$$

Абсолютная погрешность может иметь положительное или отрицательное значение в зависимости от того, завышает или занижает погрешность результат анализа. Относительная погрешность обычно знака не имеет.

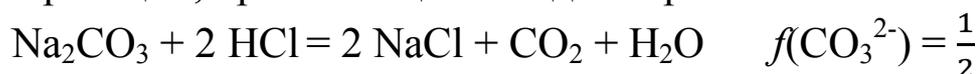
### **Определение щелочи и карбонат-ионов при совместном присутствии**

Карбонат-ион является двухосновным основанием с константами основности равными  $K_{b,1} = 2,1 \cdot 10^{-4}$  и  $K_{b,2} = 2,2 \cdot 10^{-8}$ . Поскольку константы отличаются значительно, на четыре порядка, то на кривой титрования карбонат-ионов наблюдаются два скачка тит-

рования: первая точка эквивалентности ( $pH = 8,34$ ) соответствует образованию водородкарбонат-ионов  $CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$ ; вторая точка эквивалентности ( $pH = 4,25$ ) – образованию угольной кислоты  $HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$ . Первую точку эквивалентности можно обнаружить с фенолфталеином ( $pT = 9$ ), вторую – с метиловым оранжевым ( $pT = 4$ ). Для титрования щелочи пригодны оба этих индикатора благодаря протяженному скачку титрования (4 – 10).

Если титровать смесь щелочи и карбонат-ионов раствором  $HCl$  с фенолфталеином до обесцвечивания ( $V_{1HCl}$ ), то будет оттитрована вся щелочь и  $CO_3^{2-}$  до  $HCO_3^-$ . Затем в оттитрованный по фенолфталеину раствор добавляют метиловый оранжевый и продолжают титровать хлороводородной кислотой до изменения окраски из желтой в красно-оранжевую ( $V_{2HCl}$ ). В этом случае оттитровывают  $HCO_3^-$  до угольной кислоты. Тогда объем раствора, затраченный на титрование  $CO_3^{2-}$ -ионов, будет равен  $2V_{2HCl}$ , а пошедший на титрование щелочи равен  $V_{1HCl} - V_{2HCl}$ .

Уравнения реакций, протекающих в ходе титрования:



*Методика.* Раствор смеси щелочи и карбонат-ионов в мерной колбе вместимостью 50 мл разбавляют очищенной водой до метки и хорошо перемешивают. Аликвоту 5 мл полученного раствора помещают в колбу для титрования, прибавляют 5 капель фенолфталеина и титруют стандартным раствором  $HCl$  до обесцвечивания. Измеряют объем  $HCl$  ( $V_{1HCl}$ ). Далее раствор не выливают, добавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют стандартным раствором  $HCl$  до изменения окраски из желтой в красно-оранжевую. Измеряют объем  $HCl$ , израсходованный на титрование ( $V_{2HCl}$ ).

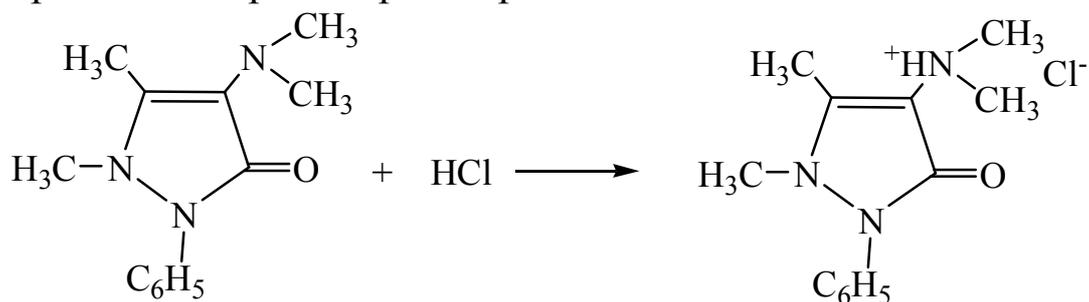
Массу карбонат-ионов и щелочи рассчитывают по формулам:

$$m(CO_3^{2-}) = \frac{C(HCl) \cdot 2V_{2HCl} \cdot M(\frac{1}{2}CO_3^{2-})}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

$$m(NaOH) = \frac{C(HCl) \cdot (V_{1HCl} - V_{2HCl}) \cdot M(NaOH)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

### **Определение содержания (%) амидопирина в препарате**

Определение проводят прямым титрованием раствора амидопирина стандартным раствором HCl.



*Методика.* Точную навеску амидопирина массой 0,1000 г растворяют в колбе для титрования в 5 мл свежeproкипяченной и охлажденной воды, прибавляют 3 капли метилового оранжевого и 2 капли метиленового синего, перемешивают. Полученный раствор титруют стандартным 0,1 М раствором HCl до окраски контрольного опыта. Контрольный раствор должен содержать аликвоту 5 мл свежeproкипяченной и охлажденной очищенной воды, 3 капли метилового оранжевого и 2 капли метиленового синего, 0,1 мл 0,1 М раствора HCl.

1 мл 0,1 М раствора хлороводородной кислоты соответствует 0,02313 г амидопирина, т.е.  $T(\text{HCl}/\text{амидопирин}) = 0,02313\text{г/мл}$ .

$$W(\%) = \frac{T(\text{HCl}/\text{амидопирин}) \cdot K \cdot V(\text{HCl}) \cdot 100\%}{m(\text{препарата})}$$

## **АЛКАЛИМЕТРИЯ**

### **Приготовление раствора титранта щелочи КОН**

Калий гидроксид не удовлетворяет требованиям к стандартным веществам, так как неустойчив (поглощает CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O из воздуха), поэтому его раствор готовят приблизительной концентрации, а затем стандартизируют. Раствор КОН можно готовить двумя способами: по навеске сухого вещества или разбавлением более концентрированного раствора.

*По навеске сухого вещества*

Рассчитывают массу навески калий гидроксида:

$$m(\text{KOH}) = C(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) \text{ (г)}, \quad f(\text{KOH}) = 1$$

Навеску берут в полтора раза больше рассчитанной, так как сухое вещество всегда содержит некоторое количество калий

карбоната, переносят в колбу и ополаскивают небольшим количеством очищенной воды для растворения  $K_2CO_3$  на поверхности гранул, воду с гранул быстро сливают. Мерным цилиндром отмеривают нужный объем очищенной воды, переливают в колбу и растворяют промытую щелочь. Раствор тщательно перемешивают. Колбу закрывают притёртой пробкой, делают на ней этикетку.

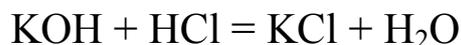
*Разбавлением более концентрированного раствора*

Расчёты и методика аналогичны приготовлению раствора титранта HCl.

*Примечание.* Особое внимание нужно уделять хранению растворов KOH. Для устранения их соприкосновения с атмосферой, содержащей  $CO_2$ , склянки с KOH закрывают пробками, в которые вставлены специальные поглотительные трубки с натронной известью.

***Стандартизация раствора титранта KOH***

Точную концентрацию приготовленного раствора щелочи устанавливают по титрованному раствору HCl или приготовленному из фиксанала.



В связи с тем, что определение сильных кислот проводится с метиловым оранжевым и фенолфталеином, а слабых кислот – с фенолфталеином, стандартизацию титранта щелочи нужно провести с двумя индикаторами и установить два титра KOH.

*Стандартизация с метиловым оранжевым*

*Методика.* В колбу для титрования градуированной пипеткой помещают 5 мл аликвоты раствора HCl, прибавляют 2 капли индикатора и титруют раствором титранта KOH из бюретки или градуированной пипетки объемом 10 мл до перехода окраски раствора из красно-оранжевой в желтую. Определяют средний объём титранта из трёх параллельных титрований и рассчитывают молярную концентрацию раствора KOH, титр и титр по определяемому веществу по формулам:

$$\begin{aligned}n(HCl) &= n(KOH) \\C(HCl) \cdot V(HCl) &= C(KOH) \cdot \bar{V}(KOH) \\C(KOH) &= \frac{C(HCl) \cdot V(HCl)}{\bar{V}(KOH)} \quad (\text{моль/л})\end{aligned}$$

$$T(\text{KOH}) = \frac{C(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

$$T(\text{KOH}/\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{KOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

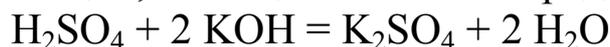
$$T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C(\text{KOH}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

#### *Стандартизация с фенолфталеином*

*Методика.* В колбу для титрования градуированной пипеткой объемом 5 мл помещают аликвоту стандартного раствора HCl, прибавляют 5 капель индикатора фенолфталеина и титруют из бюретки или градуированной пипетки раствором KOH до появления красной окраски. Расчет концентрации проводят аналогично стандартизации с метиловым оранжевым.

#### ***Определение массы серной кислоты в растворе***

Уравнение реакции, лежащей в основе определения:



При титровании сильной кислоты сильным основанием используют индикаторы, показатели титрования (pT) которых лежат в пределах 4 – 10. В данном случае удобно использовать метиловый оранжевый, так как его водные растворы устойчивы.

*Методика.* Раствор с неизвестным содержанием серной кислоты в мерной колбе объемом 50 мл разбавляют очищенной водой до метки и перемешивают. В колбу для титрования градуированной пипеткой на 5 мл помещают аликвоты исследуемого раствора, прибавляют 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором KOH из бюретки или градуированной пипетки объемом 10 мл до перехода окраски раствора из красно-оранжевой в желтую. Проводят три параллельных титрования. Рассчитывают средний объем раствора титранта KOH, пошедшего на титрование.

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл})$$

Массу H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе определяют на основании закона эквивалентов:

$$n(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{KOH})$$

$$\frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)} = C(\text{KOH}) \cdot \bar{V}(\text{KOH})$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{KOH}) \cdot \bar{V}(\text{KOH}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000}$$

С учетом разбавления в методе пипетирования формула принимает вид:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{KOH}) \cdot \bar{V}(\text{KOH}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \quad (\text{г})$$

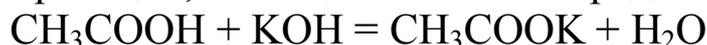
Расчет массы серной кислоты на основании титра KOH по серной кислоте проводят по формуле:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \bar{V}(\text{KOH}) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \quad (\text{г})$$

Затем рассчитывают абсолютную и относительную погрешности определения.

### ***Определение массы уксусной кислоты в растворе***

Уравнение реакции, лежащей в основе определения:



При титровании уксусной кислоты скачок титрования лежит в пределах 7,75 – 10, поэтому используют индикатор фенолфталеин, рТ которого равен 9.

*Методика.* Раствор с неизвестным содержанием уксусной кислоты в мерной колбе объемом 50 мл разбавляют очищенной водой до метки и перемешивают. В колбу для титрования градуированной пипеткой на 5 мл помещают аликвоты исследуемого раствора, прибавляют 3-4 капли индикатора фенолфталеина и титруют бесцветный раствор титрантом KOH до появления красной окраски раствора. Рассчитывают средний объем раствора титранта из трех параллельных титрований.

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (\text{мл})$$

Массу уксусной кислоты в растворе можно рассчитать на основании закона эквивалентов и титра KOH по уксусной кислоте:

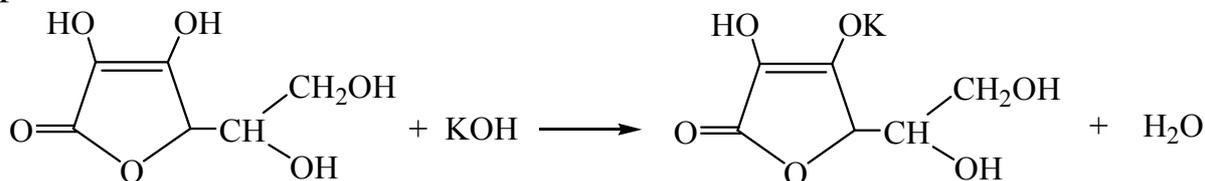
$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{KOH}) \cdot \bar{V}(\text{KOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \quad (\text{г})$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = T(\text{KOH}/\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot \bar{V}(\text{KOH}) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \quad (\text{г})$$

Абсолютную и относительную погрешности анализа определяют по известным формулам.

### **Определение содержания аскорбиновой кислоты в препарате**

Определение проводят прямым титрованием. В реакции со щелочью аскорбиновая кислота ведет себя как одноосновная, принимая один ион водорода, поэтому фактор эквивалентности равен 1:



**Методика.** Точную навеску препарата аскорбиновой кислоты массой 0,1000 г растворяют в колбе для титрования в 10 мл очищенной воды, прибавляют 5 капель фенолфталеина и титруют титрованным раствором КОН до появления красной окраски раствора. Проводят три параллельных титрования.

1 мл 0,1М раствора КОН соответствует 0,01761 г аскорбиновой кислоты, т.е.  $T(\text{KOH}/\text{аскор. к.}) = 0,01761 \text{ г/мл}$ .

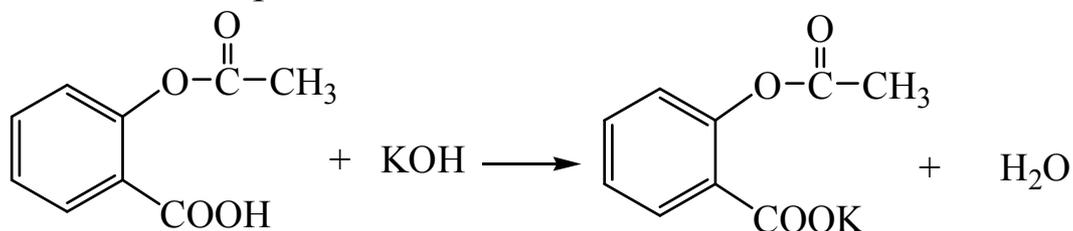
Массовую долю аскорбиновой кислоты в препарате рассчитывают по формуле:

$$W(\%) = \frac{T(\text{KOH}/\text{аскор.к.}) \cdot K \cdot \bar{V}(\text{KOH}) \cdot 100\%}{m(\text{препарата})},$$

где  $K$  – поправочный коэффициент к раствору титранта КОН.

### **Определение содержания ацетилсалициловой кислоты в препарате**

Определение проводят прямым титрованием. Ацетилсалициловая кислота является одноосновной кислотой, поэтому фактор эквивалентности равен 1.



**Методика.** Точную навеску препарата ацетилсалициловой кислоты массой 0,5000 г растворяют в колбе для титрования в 10 мл нейтрализованного по фенолфталеину этилового спирта и титруют в присутствии фенолфталеина титрованным раствором КОН до появления красной окраски раствора. Проводят три параллельных титрования.

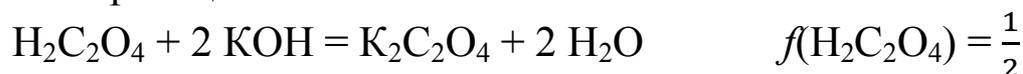
1 мл 0,1М раствора КОН соответствует 0,01802 г ацетилсалициловой кислоты, т.е.  $T(\text{KOH}/\text{ацетил.к}) = 0,01802 \text{ г/мл}$ .

Массовую долю ацетилсалициловой кислоты в препарате рассчитывают по формуле:

$$W(\%) = \frac{T(\text{KOH}/\text{ацетил.к}) \cdot K \cdot \bar{V}(\text{KOH}) \cdot 100\%}{m(\text{препарата})}$$

### **Определение содержания щавелевой кислоты в препарате**

Определение проводят прямым титрованием. В ходе титрования протекает реакция:



*Методика.* Точную навеску препарата щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,5000 г растворяют в колбе для титрования в 10 мл очищенной воды и титруют в присутствии фенолфталеина титрованным раствором КОН до появления красной окраски раствора. Проводят 3 параллельных титрования.

1 мл 0,1М раствора КОН соответствует 0,006301 г щавелевой кислоты, т.е.  $T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,00630 \text{ г/мл}$ .

Массовую долю щавелевой кислоты в препарате рассчитывают по формуле:

$$W(\%) = \frac{T(\text{KOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot K \cdot \bar{V}(\text{KOH}) \cdot 100\%}{m(\text{препарата})}$$

## **ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

1. Рассчитайте объём раствора натрий гидроксида с массовой долей 18,6% и плотностью 1,12 г/мл, необходимый для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Ответ: 4,8 мл.

2. Определите массу соды в растворе, если на его титрование пошло 8,50 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,20 моль/л.

Ответ: 0,0901 г.

3. Навеска технического натрия водородкарбоната массой 2,50 г растворена в мерной колбе на 100 мл. На титрование 5,0 мл этого раствора израсходовано 6,55 мл хлороводородной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,20 моль/л.

Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр натрия водородкарбоната. Определите массу соли и её массовую долю в процентах в навеске.

Ответ: 0,262 моль/л; 0,022 г/мл; 2,20 г; 88 %.

4. Вычислите титр раствора хлороводородной кислоты по раствору  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (титриметрический фактор пересчёта), если молярная концентрация эквивалента  $\text{HCl}$  0,05 моль/л.

Ответ: 0,00185 г/мл.

5. На титрование 10,0 мл раствора уксусной кислоты израсходовано 13,40 мл раствора калий гидроксида с молярной концентрацией 0,1 моль/л ( $K = 1,12$ ). Определите молярную концентрацию уксусной кислоты в растворе.

Ответ: 0,15 моль/л.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем заключается сущность метода нейтрализации? Назовите соединения, определяемые этим методом.

2. Какие стандартные вещества используют в кислотно-основном титровании? Перечислите требования, которым они должны соответствовать.

3. Какие титранты применяются для определения кислот и щелочей? Как называются методы, использующие эти титранты?

4. Назовите способы приготовления растворов стандартных веществ и титрантов.

5. Как проводится выбор индикаторов в кислотно-основном титровании?

6. Почему сильные и слабые кислоты определяются с разными индикаторами?

7. Как математически выражается следствие из закона эквивалентов?

8. Как определяется фактор эквивалентности веществ, участвующих в кислотно-основных реакциях?

9. Какая посуда используется в титриметрическом анализе для приблизительного и точного измерения объёма растворов?

10. Как оценивается точность титриметрических определений?

### ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

#### 1. В ОСНОВЕ МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ ЛЕЖИТ РЕАКЦИЯ

- 1) окисления-восстановления
- 2) комплексообразования
- 3) осаждения
- 4) нейтрализации
- 5) присоединения

#### 2. КРИВЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ ОТРАЖАЮТ

- 1) количественное содержание кислоты в растворе
- 2) количественное содержание щелочи в растворе
- 3) графическое изображение процесса титрования
- 4) зависимость рН раствора от объёма титранта кислоты или щёлочи
- 5) зависимость объёма кислоты от объёма щёлочи

#### 3. СТАНДАРТНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В АЦИДИМЕТРИИ ЯВЛЯЮТСЯ

- 1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- 2)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{NaCl}$
- 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{KOH}$

#### 4. ТИТРАНТОМ В АЛКАЛИМЕТРИИ ЯВЛЯЕТСЯ РАСТВОР

- 1) соляной кислоты
- 2) натрий гидроксида
- 3) натрий карбоната
- 4) серной кислоты
- 5) натрий тетрабората

5. ИНДИКАТОРАМИ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЯВЛЯЮТСЯ

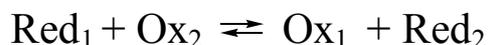
- 1) фенолфталеин
- 2) бура
- 3) лакмус
- 4) сода
- 5) метиловый оранжевый

## Тема 5

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

Окислительно-восстановительные свойства веществ очень многообразны. В связи с этим разработано большое количество методов, основанных на протекании окислительно-восстановительных реакций. Среди методов титриметрического анализа редоксиметрия широко используется для анализа большого количества различных веществ, в том числе лекарственных: пероксида водорода, натрий нитрита, новокаина, аскорбиновой кислоты, анальгина, кофеина, новарсенола, сульфаниламидов, конферона, ферроплекса и др.

Редоксиметрия основана на протекании окислительно-восстановительных реакций между определяемым веществом и титрантом, при этом происходит переход электронов от иона или молекулы восстановителя  $\text{Red}_1$  к иону или молекуле окислителя  $\text{Ox}_2$ :



#### Требования к реакциям окислительно-восстановительного титрования

1. Реакции должны протекать стехиометрически, с получением продуктов определённого состава. Побочные процессы должны быть исключены.

2. Реакции должны протекать практически до конца, поэтому константа равновесия реакции  $K_p$  должна иметь большое значение ( $K_p \geq 10^8$ ). Если константа равновесия имеет меньшее значение (например, в реакции между  $\text{AsO}_4^{3-}$  и  $\text{I}^-$ -ионами  $K_p = 10^5$ ), то реакция идет не полностью. Изменяя условия протекания реакции: ионную силу раствора, pH, температуру, можно увеличить  $K_p$ , тем самым сместить равновесие реакции в нужном направлении.

3. Реакции должны протекать быстро, желательно при комнатной температуре. Для ускорения медленно протекающих реакций растворы нагревают или применяют катализаторы.

4. Должен существовать способ определения конечной точки титрования. При химической индикации ЭДС должна быть не менее 0,4-0,5 В, при инструментальной – не менее 0,2 В. При несоблюдении этих требований реакции идут не до конца или может отсутствовать резкий скачок потенциала в области ТЭ.

### **Классификация методов окислительно-восстановительного титрования**

Методы классифицируют по типу применяемого титранта (табл. 5.1). В качестве титрантов используются растворы окислителей и восстановителей, титрование соответственно называют окислительным или восстановительным. Окислительное титрование применяется чаще, так как растворы титрантов-окислителей более устойчивы.

Таблица 5.1

*Некоторые методы окислительно-восстановительного титрования*

<b>Метод</b>	<b>Титрант</b>
<i>Перманганатометрия</i>	KMnO <sub>4</sub>
<i>Дихроматометрия</i>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<i>Иодиметрия</i>	I <sub>2</sub>
<i>Иодометрия</i>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>Хлориодиметрия</i>	ICl
<i>Иодатометрия</i>	KIO <sub>3</sub>
<i>Броматометрия</i>	KBrO <sub>3</sub>
<i>Бромометрия</i>	Br <sub>2</sub>
<i>Нитритометрия</i>	NaNO <sub>2</sub>
<i>Цериметрия</i>	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

### **Способы окислительно-восстановительного титрования**

*Прямое ОВ титрование* проводят тогда, когда ОВ реакция отвечает перечисленным выше требованиям. Например, прямым иодиметрическим титрованием определяют Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЭДС = 0,42 В, K<sub>p</sub> = 1·10<sup>12</sup>); перманганатометрически определяют Fe<sup>2+</sup>-ионы (ЭДС = 0,74 В, K<sub>p</sub> = 1·10<sup>63</sup>).

*Обратное титрование* применяют при медленно протекающих ОВ реакциях. К титруемой смеси добавляют точно измеренный избыток *титранта I*, выдерживают определённое время для полноты протекания реакции, а затем непрореагировавшую часть *титранта I* оттитровывают *титрантом II*. Такой способ приме-

няют для определения  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $Hg_2Cl_2$ , формальдегида, антипирина и др.

*Заместительное титрование* применяют для реакций, протекающих нестехиометрично, медленно или когда трудно фиксировать КТТ. Определяемый окислитель, например  $K_2Cr_2O_7$ , выделяет при реакции с  $KI$  эквивалентное количество  $I_2$  (заместителя), которое оттитровывают натрий тиосульфатом.

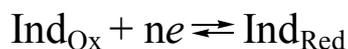
### **Индикация конечной точки титрования в редоксиметрии**

1. *Безиндикаторный способ* применяют при работе с окрашенными титрантами. Например, избыточная капля титранта  $KMnO_4$  окрашивает раствор в КТТ в розовый цвет.

2. *Редокс-индикаторы*. Окислительно-восстановительные или редокс-индикаторы – это вещества, способные окисляться или восстанавливаться при определённом потенциале раствора, причём окисленная и восстановленная формы индикатора имеют разную окраску. Они бывают обратимыми и необратимыми.

*Обратимые* редокс-индикаторы меняют свою окраску *обратимо* при изменении потенциала раствора в ТЭ или вблизи её.

Полуреакция, соответствующая изменению окраски редокс-индикатора имеет вид:



Реальный ОВ потенциал редокс-пары индикатора описывается уравнением Нернста, которое при  $25^\circ C$  имеет вид:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[Ind_{Ox}]}{[Ind_{Red}]}$$

где  $E^\circ$  – стандартный ОВ потенциал редокс-пары;

$n$  – число электронов  $e$ , отдаваемых или принимаемых молекулой индикатора.

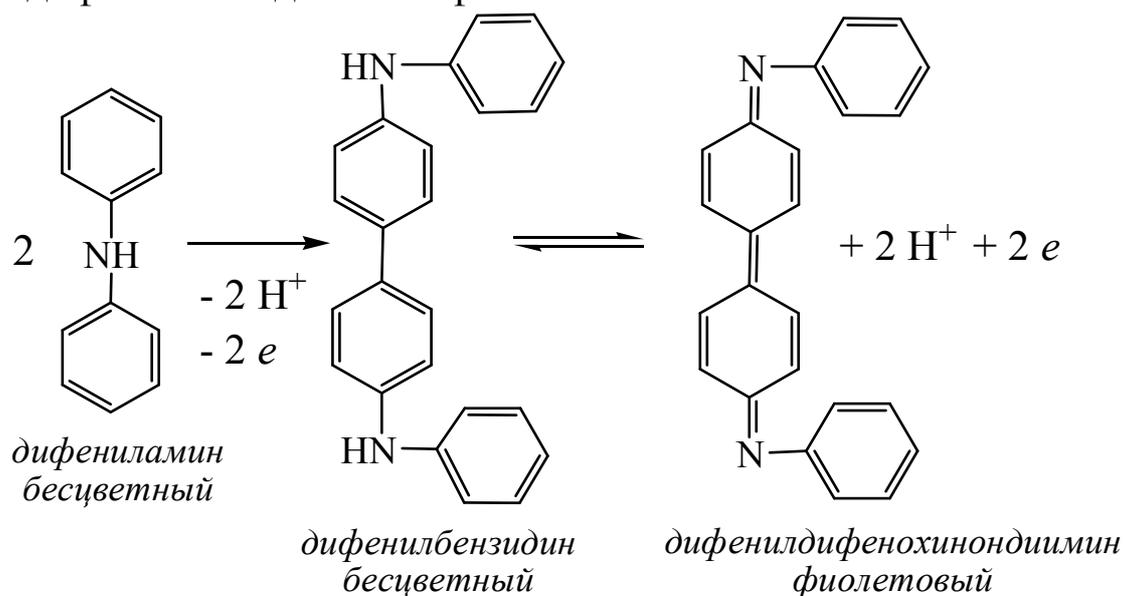
Если предельные соотношения окисленной и восстановленной форм индикатора, при которых ещё заметна окраска одной из форм принять равными 10:1 или 1:10, то интервал перехода окраски индикатора можно представить как область значений потенциала:

$$\Delta E = E^\circ \pm \frac{0,059}{n}$$

Наиболее резкое изменение окраски раствора наблюдается при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм индикатора, т.е. при значении  $E = E^\circ$ , которое соответствует величине  $pT$  индикатора.

Интервал перехода окраски редокс-индикатора должен лежать в пределах скачка титрования на кривой титрования.

Из обратимых индикаторов чаще всего применяют: дифениламин, фенилантрониловую кислоту, ферроин, метиленовый синий. Дифениламин ( $E^0 = 0,76 \text{ В}$ ) при действии окислителей в сильноокислой среде вначале *необратимо* окисляется до дифенилбензидина бесцветного, затем *обратимо* окисляется до дифенилдифенохинондиимина фиолетового.



Потенциал, при котором происходит изменение окраски дифениламина ( $pT$  индикатора), равен  $0,76 \text{ В}$ . Интервал перехода окраски индикатора находится в пределах  $E = 0,76 \pm 0,0295 \text{ В}$ .

*Необратимые редокс-индикаторы* (метиловый оранжевый, метиловый красный) при потенциале раствора в ТЭ *необратимо* окисляются и разрушаются, вследствие чего исчезает присущая им окраска раствора.

3. *Специфические индикаторы* – это вещества, которые образуют окрашенные соединения с одним из компонентов ОВ системы. При титровании иода используют крахмал, образующий с  $\text{I}_3^-$  ионами при комнатной температуре комплексно-адсорбционное соединение синего цвета.

4. *Люминесцентные индикаторы* – вещества, в растворах которых при определённом потенциале появляется люминесценция.

5. *Инструментальные способы*. Чаще всего используется потенциометрическое и амперометрическое титрование.

## Кривые окислительно-восстановительного титрования

Кривые ОВ титрования выражают графическую зависимость изменения потенциала титруемого раствора от объёма титранта или степени оттитрованности. Потенциал титруемого раствора в каждый момент титрования рассчитывают по уравнению Нернста: до ТЭ по редокс-паре определяемого вещества, после ТЭ – по редокс-паре титранта. В ТЭ потенциал вычисляют по формуле:

$$E = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2},$$

где  $n_1, n_2$  – количество электронов, участвующих в соответствующих полуреакциях.

Величина скачка на кривых титрования зависит:

- а) от ЭДС реакции.  $\text{ЭДС} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}$ . Увеличение ЭДС увеличивает скачок титрования;
- б) от концентрации компонентов редокс-пар;
- в) от величины рН для кислородсодержащих окислителей и восстановителей.

Для определения КТТ в ОВ титровании применяют индикаторы, у которых значение рТ лежит в пределах скачка титрования.

## 5.1. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

### МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

Перманганатометрическое титрование – фармакопейный метод анализа. Он широко применяется для анализа восстановителей: катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и др.; анионов  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , а также ряда лекарственных препаратов – *пероксида водорода*  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *пероксида магния*  $\text{MgO}_2$ , дубильных веществ и др. Его используют для определения ионов железа в клиническом и фармацевтическом анализах, для профилактики и лечения железодефицитных анемий (лекарственные препараты двух- и гораздо реже – трёхвалентного железа). *Железо сульфат (железа закисного сульфат)*  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  применяют чаще в виде железосодержащих комплексных препаратов. В небольших количествах (10 мг) он входит в состав некоторых комбинированных поливитаминных таблеток (например, *глутамевита, компливита,*

олиговита и др.), а также конферона, феррокаля, ферроплекса и др.

Калий перманганат применяют как антисептическое средство для промывания ран (0,1-0,5%-ные водные растворы), для полоскания полости рта и горла (0,01-0,1%), для смазывания язвенных и ожоговых поверхностей (2-5%). Слабые 0,02-0,1%-ные растворы используют для спринцеваний и промываний в гинекологической и урологической практике, для промывания желудка при отравлениях морфином, фосфором и другими веществами.

В клиническом анализе методом перманганатометрии определяют содержание мочевой кислоты в моче и крови, кальция в сыворотке крови и оксалатах, окислительного фермента каталазы и сахара в крови, легкоокисляющихся органических соединений (щавелевой, винной, яблочной, лимонной кислот).

В санитарно-гигиенической практике определяют общую окисляемость воды и почвы, продуктов питания (т.е. сумму восстановителей в этих объектах).

Методом перманганатометрии определяют содержание железа (II) в рудах, сплавах, силикатах и других соединениях.

**Цель:** изучить метод перманганатометрического титрования, освоить практические навыки приготовления стандартного раствора и титранта метода, а также применения данного метода для анализа различных веществ и лекарственных препаратов.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Теоретические основы метода перманганатометрии.
2. Титрант и стандартные вещества метода.
3. Поведение калий перманганата в ОВР в различных средах.
4. Индикация ТЭ в перманганатометрии.
5. Условия и особенности проведения перманганатометрического титрования.
6. Способы приготовления первичного стандартного раствора метода и раствора титранта калий перманганата.
7. Стандартизация раствора титранта  $KMnO_4$ .
8. Применение метода в клиническом, санитарно-гигиеническом и фармацевтическом анализах различных веществ и лекарственных препаратов.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Перманганатометрическое титрование основано на количественном определении различных веществ с помощью титранта калий перманганата.

В зависимости от кислотности раствора окислительные свойства перманганат-иона проявляются по-разному.

В *сильнокислой среде* перманганат-ион восстанавливается до катионов марганца (II), при этом интенсивная малиново-фиолетовая окраска исчезает:

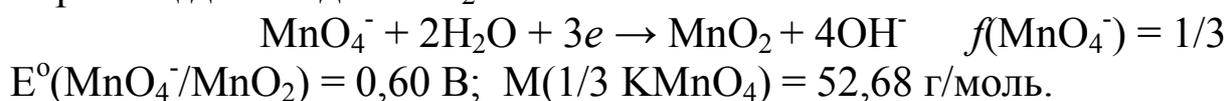


Стандартный ОВ потенциал редокс-пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  равен 1,51 В. Это довольно высокое значение потенциала, поэтому  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде проявляет сильные окислительные свойства и его раствором можно оттитровать любые восстановители из редокс-пар с меньшими значениями  $E^\circ$ . С ростом концентрации ионов водорода растёт значение реального потенциала редокс-пары, что видно из уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

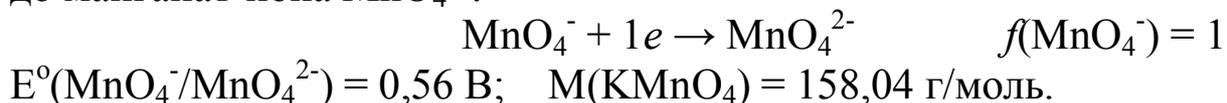
При этом эффективность перманганат-иона как окислителя повышается. В ОВ полуреакции участвуют пять электронов, поэтому фактор эквивалентности  $\text{KMnO}_4$  равен 1/5, а молярная масса эквивалента  $M(1/5 \text{KMnO}_4) = 31,61$  г/моль.

В *нейтральной среде* перманганат-ион восстанавливается до марганец диоксида  $\text{MnO}_2$ :



Значение стандартного ОВ потенциала невелико, поэтому окислительная активность калий перманганата в нейтральной среде значительно ниже, чем в сильнокислых растворах. Образование бурого осадка  $\text{MnO}_2$  также мешает процессу титрования, поэтому в качестве титранта калий перманганат в нейтральной среде не применяется.

В *сильнощелочной среде* перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



В щелочных средах калий перманганат как окислитель неэффективен. Переход из фиолетовой окраски в зелёную, которую имеет манганат-ион, плохо заметен, что затрудняет фиксирование конечной точки титрования. Кроме того, манганат-ион взаимодействует с водой, образуя бурый осадок марганец диоксида и перманганат-ион, что искажает результаты анализа:



Таким образом, *перманганатометрическое титрование проводят преимущественно в сильноокислых средах.*

Раствор титранта калий перманганата неустойчив при хранении, т.к. перманганат-ионы окисляют примеси, содержащиеся в очищенной воде, разлагаются на свету, при нагревании, в присутствии катионов  $\text{Mn}^{2+}$  и марганец диоксида  $\text{MnO}_2$ . Кроме того, кристаллический  $\text{KMnO}_4$  обычно содержит примеси марганец диоксида. Водные растворы калий перманганата также неустойчивы из-за склонности  $\text{MnO}_4^-$ -ионов восстанавливаться до  $\text{MnO}_2$ :

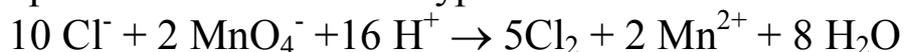


Поэтому раствор титранта  $\text{KMnO}_4$  нельзя приготовить по точной навеске, раствор готовят приблизительной концентрации. Стандартизацию титранта проводят по первичным стандартным веществам:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}$  и др. Чаще используют щавелевую кислоту, т.к. она отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам.

### ***Условия титрования***

При проведении перманганатометрического титрования необходимо соблюдать определенные условия.

1. *pH среды.* Титрование проводят в присутствии серной кислоты при концентрации ионов водорода 1-2 моль/л. Азотную кислоту применять нельзя, т.к. она проявляет сильные окислительные свойства и может реагировать с определяемыми веществами-восстановителями. Хлороводородную кислоту (особенно, концентрированную) не используют, так как хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами по уравнению:



Часть титранта расходуется на этот процесс, что приводит к искажению результатов анализа.

2. *Температура.* Обычно определение многих веществ проводят при комнатной температуре. Однако при титровании неко-

торых восстановителей (щавелевой кислоты и оксалатов) реакции протекают медленно, поэтому их ускоряют нагреванием растворов до 60-80°C.

3. *Катализатор.* Для ускорения реакции между калий перманганатом и щавелевой кислотой в титруемый раствор добавляют катализатор  $\text{MnSO}_4$ . Реакция взаимодействия перманганат-иона и щавелевой кислоты является автокаталитической, катализатором являются образующиеся в реакции ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , однако в начале титрования концентрация этих ионов недостаточна и первые капли  $\text{KMnO}_4$  обесцвечиваются медленно, поэтому в реакционную смесь вводят дополнительно кристаллический  $\text{MnSO}_4$ . В дальнейшем реакция ускоряется за счет ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , образующихся в достаточном количестве при восстановлении  $\text{MnO}_4^-$ -ионов.

4. *Индикация конечной точки титрования* проводится без участия индикатора, т.к. сам титрант калий перманганат имеет малиново-фиолетовую окраску, которая в процессе титрования обесцвечивается. В ТЭ раствор окрашивается в розовый цвет от прибавления одной избыточной капли титранта. Однако в результате протекания побочной реакции (взаимодействие ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$  с образованием  $\text{MnO}_2$ ):



через 1-2 минуты после наступления ТЭ окраска раствора может исчезнуть

5. *Титрование* раствором калий перманганата проводят медленно (особенно в начале титрования), при тщательном перемешивании, для того, чтобы в растворе отсутствовал избыток перманганат-ионов, вызывающих протекание побочных процессов.

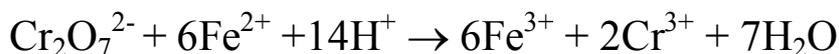
### ***Достоинства и недостатки метода***

Широкое использование перманганатометрии в химическом и фармацевтическом анализах объясняется рядом ее достоинств:

1) высокое значение ОВ потенциала редокс-пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  в кислой среде позволяет определять большое количество веществ, обладающих восстановительными свойствами;

2) метод используют для количественного определения окислителей и соединений, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. При этом применяют обратное и заместительное титрование раствором калий перманганата.

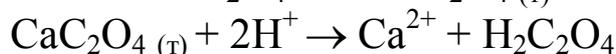
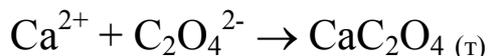
Определение окислителей проводят методом обратного титрования. Например, к аликвоте анализируемого раствора  $K_2Cr_2O_7$  прибавляют точно измеренное избыточное количество раствора  $FeSO_4$ :



Избыток непрореагировавшего  $Fe(II)$  титруют раствором титранта  $KMnO_4$ . Иногда при определении окислителей их переводят в восстановленную форму (например,  $Fe(III)$ -ионы до  $Fe(II)$ -ионов) и титруют раствором  $KMnO_4$ .

Перманганатометрически можно определять ионы металлов, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами и образующих малорастворимые оксалаты ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и др.).

Определяемый ион металла осаждают в виде оксалата, осадок отделяют и растворяют в хлороводородной кислоте. Образовавшуюся щавелевую кислоту оттитровывают раствором калий перманганата. Например, при определении ионов  $Ca^{2+}$  протекают следующие реакции:



3) перманганатометрическое титрование проводится без индикатора.

К недостаткам метода можно отнести следующие:

1) раствор титранта  $KMnO_4$  нельзя приготовить по точной навеске,

2) неустойчивость титранта при хранении, периодический контроль его титра.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Оборудование:* аналитические и лабораторные электронные весы, бюретки, градуированные пипетки, мерные колбы на 50 мл, колбы для титрования на 100 мл, капельные пипетки.

*Реактивы:*

щавелевая кислота  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,

калий перманганат, раствор с  $C(\frac{1}{5}KMnO_4) = 0,02$  моль/л,

серная кислота  $H_2SO_4$ , 2 М раствор,

марганец сульфат  $MnSO_4$ , катализатор.

### ***Приготовление раствора титранта калий перманганата***

Раствор калий перманганата готовят с приблизительной концентрацией. Массу навески калий перманганата, рассчитывают по формуле:

$$m(KMnO_4) = C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right) \cdot V \quad (г)$$

Обычно готовят раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,02 или 0,05 моль/л.  $M(1/5KMnO_4) = 31,61$  г/моль.

*Методика.* Рассчитанную навеску кристаллического калий перманганата взвешивают, переносят в химический стакан и цилиндром добавляют необходимый объём горячей очищенной воды, перемешивают до растворения. Приготовленный раствор калий перманганата либо кипятят, охлаждают и фильтруют от осадка  $MnO_2$  через *стеклянный* фильтр, либо помещают в склянку из тёмного стекла и оставляют в темном месте на 7-10 дней для стабилизации концентрации. Затем полученный раствор осторожно сливают с осадка и фильтруют через стеклянный фильтр. Раствор хранят в склянках из тёмного стекла с притёртыми пробками. Можно приготовить раствор калий перманганата с приблизительной концентрацией, разбавляя более концентрированный раствор очищенной водой, или раствор с точной концентрацией – из фиксанала. В связи с неустойчивостью раствора титр  $KMnO_4$  необходимо периодически проверять.

### ***Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты***

Раствор щавелевой кислоты готовят по точной навеске или из фиксанала. В реакциях с окислителями молекула щавелевой кислоты отдает два электрона:



Массу навески щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  рассчитывают по формуле:

$$m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = C\left(\frac{1}{2} H_2C_2O_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{2} H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O\right) \cdot V \quad (г)$$
$$M\left(\frac{1}{2} H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O\right) = 63,03 \text{ г/моль}$$

*Методика.* Рассчитанную навеску щавелевой кислоты взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу, растворяют в небольшом объёме очищенной воды, затем доводят водой объём до метки и тщательно перемешивают.

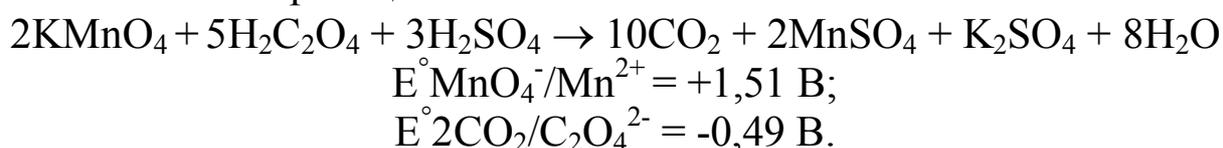
Титр и молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  рассчитывают по формулам:

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V(\text{колбы})} \text{ (г/мл)}$$

$$C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)} \text{ (моль/л)}$$

### ***Стандартизация раствора титранта калий перманганата***

Стандартизацию раствора калий перманганата проводят прямым титрованием стандартного раствора щавелевой кислоты в соответствии с реакцией:



Несмотря на большую разность ОВ потенциалов редокс-пар  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  и  $2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , реакция между ними протекает медленно, поэтому для ускорения процесса исследуемые растворы нагревают или добавляют катализатор.

*Методика.* В колбу для титрования градуированной пипеткой помещают аликвоту 5 мл стандартного раствора щавелевой кислоты, прибавляют мерной пробиркой или мерным цилиндром такой же объём 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 микрошпатель катализатора  $\text{MnSO}_4$ . Медленно титруют раствором калий перманганата до появления не исчезающей в течение 30 секунд слабо-розовой окраски раствора.

Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объём раствора титранта  $\text{KMnO}_4$ . Молярную концентрацию эквивалента, титр раствора  $\text{KMnO}_4$  и титр по определяемому веществу проводят по формулам:

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot \bar{V}(\text{KMnO}_4) = C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\bar{V}(\text{KMnO}_4)} \text{ (моль/л)}$$

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)}{1000} \text{ (г/мл)}$$

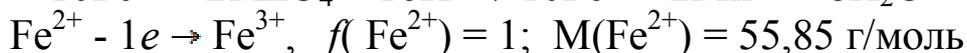
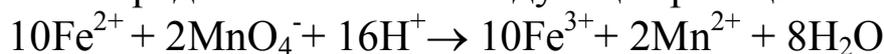
$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = \frac{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot M(\text{Fe}^{2+})}{1000} \text{ (г/мл)}$$

### **Определение массы железа (II) в растворе соли Мора**

Перманганатометрия используется для определения железа (II) в соли Мора, которая представляет собой двойную соль – сульфат аммония и железа (II) –  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В растворе соль полностью диссоциирует на ионы:



В основе определения лежит следующая реакция:



Реакция протекает быстро, поэтому титрование проводят при комнатной температуре и без катализатора.

*Методика.* Анализируемый раствор соли Мора в мерной колбе на 50 мл доводят очищенной водой до метки, перемешивают. В колбу для титрования градуированной пипеткой помещают аликвоту 5 мл исследуемого раствора, прибавляют мерной пробиркой такой же объём 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют раствором титранта  $\text{KMnO}_4$  до слабо-розовой окраски раствора. Проводят три параллельных титрования, находят средний объём титранта, пошедшего на титрование. Содержание ионов железа (II) рассчитывают на основании закона эквивалентов или титра калий перманганата по Fe(II):

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot \bar{V}(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}^{2+})}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) \cdot \bar{V}(\text{KMnO}_4) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Абсолютную и относительную погрешности определения рассчитывают по формулам:

$$D_{\text{абс.}} = \pm(m_{\text{пр.}} - m_{\text{теор.}}) \text{ (г)}$$

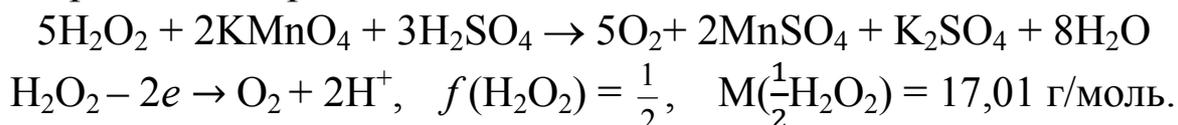
$$D_{\text{отн.}}(\%) = \frac{|D_{\text{абс.}}| \cdot 100\%}{m_{\text{теор.}}}$$

### **Определение массовой доли пероксида водорода в растворе**

Раствор пероксида водорода (*перекись водорода, пергидроль*) – прозрачная бесцветная жидкость без запаха. Разлагается под

действием света, при нагревании, при взаимодействии со щелочами и органическими веществами, выделяя кислород. 3%-ный раствор пероксида водорода используют как дезинфицирующее и дезодорирующее средство для промываний, смазываний и полосканий при стоматите, ангине, гинекологических, кожных заболеваниях и др. Хранят раствор препарата в склянках с притёртыми пробками в прохладном и защищённом от света месте.

В основе перманганатометрического определения пероксида водорода лежит реакция:



*Методика.* Исследуемый раствор пероксида водорода взвешивают в бюксе на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объём очищенной водой до метки, перемешивают. В колбу для титрования градуированной пипеткой помещают аликвоту 5 мл исследуемого раствора, мерной пробиркой прибавляют 5 мл 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют раствором калий перманганата до бледно-розовой окраски раствора. Массовую долю вещества (в процентах) рассчитывают на основании закона эквивалентов или титра калий перманганата по  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

$$W(\%) = \frac{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot \bar{V}(\text{KMnO}_4) \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2\right) \cdot 100\%}{m(\text{препарата}) \cdot 1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л соответствует 0,001701 г  $\text{H}_2\text{O}_2$ , т.е.  $T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)$  равен 0,001701 г/мл.

$$W(\%) = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) \cdot K \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot 100\%}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

Абсолютную и относительную погрешности определения рассчитывают по известным формулам.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Сколько граммов кристаллического  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  следует взять, чтобы на титрование железа (II) в соли расходовалось 5 мл раствора калий перманганата с  $C(1/5\text{KMnO}_4)$ , равной 0,05 моль/л?

Ответ: 0,0695 г.

2. Рассчитайте массу натрий оксалата в растворе, на титрование которого израсходовали 7,2 мл раствора калий перманганата с  $C(\frac{1}{5}KMnO_4)$ , равной 0,02 моль/л.

Ответ: 0,0193 г.

3. Определите титр и молярную концентрацию эквивалента раствора титранта  $KMnO_4$ , если навеску щавелевой кислоты массой 0,6201 г растворили в воде в мерной колбе на 100 мл и на титрование 5 мл полученного раствора пошло 4,4 мл раствора калий перманганата.

Ответ: 0,00495 г/мл и 0,1566 моль/л.

4. Рассчитайте содержание (в %) пероксида водорода, если 3,11 г препарата разбавили очищенной водой в мерной колбе на 100 мл и на титрование 5 мл полученного раствора израсходовали 9,3 мл раствора  $KMnO_4$  с  $C(1/5 KMnO_4)$ , равной 0,0492 моль/л.

Ответ: 5%.

5. Определите массу пероксида водорода в образце, если на его титрование затратили 17 мл раствора калий перманганата с  $T(KMnO_4/H_2O_2)$  равным 0,001701 г/мл. Поправочный коэффициент  $K = 1,02$ .

Ответ: 0,0295 г.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Чем отличается восстановление калий перманганата в кислой, щелочной и нейтральной средах? Почему перманганатометрическое титрование проводят в кислой среде?

2. Чему равны факторы эквивалентности  $KMnO_4$  в различных средах?

3. Почему нецелесообразно брать точную навеску  $KMnO_4$  при приготовлении раствора титранта?

4. Почему раствор калий перманганата стандартизируют спустя несколько дней после приготовления?

5. С какой целью раствор титранта выдерживают в темноте и фильтруют перед употреблением?

6. Какое стандартное вещество используют для установления точной концентрации раствора калий перманганата?

7. Как ускорить реакцию щавелевой кислоты с титрантом  $\text{KMnO}_4$ ?

8. Нужно ли применять катализатор  $\text{MnSO}_4$  при определении содержания железа (II) и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?

9. Как определяют конечную точку титрования в перманганатометрии?

10. Каковы условия перманганатометрического титрования?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. В ПЕРМАНГНАТОМЕТРИИ ИСПОЛЬЗУЮТ СТАНДАРТНОЕ ВЕЩЕСТВО

1)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

3)  $\text{NaCl}$

2. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ КАЛИЙ ПЕРМАНГНАТА В КИСЛОЙ СРЕДЕ РАВЕН

1)  $1/2$

2)  $1/3$

3)  $1/5$

4)  $1/6$

5) 1

3. РАСТВОР ТИТРАНТА КАЛИЙ ПЕРМАНГНАТА ГОТОВЯТ

1) по точной навеске

2) по приблизительной навеске

3) разбавлением концентрированного раствора

4) из фиксаля

5) укреплением разбавленного раствора

4. КОНЕЧНУЮ ТОЧКУ ТИТРОВАНИЯ В ПЕРМАНГНАТОМЕТРИИ ФИКСИРУЮТ

1) с помощью метилоранжа

2) без применения индикатора

- 3) с применением редокс-индикаторов
- 4) с помощью фенолфталеина
- 5) с помощью лакмуса

## 5. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) В СОЛИ МОРА ПРОВОДЯТ В СРЕДЕ

- 1) кислой
- 2) нейтральной
- 3) щелочной

### 5.2. ИОДИМЕТРИЯ. ИОДОМЕТРИЯ

#### МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

Иодиметрическое титрование (иодиметрия) – метод определения восстановителей титрованием раствором титранта иода.

Иодометрическое титрование (иодометрия) – метод определения окислителей, основанный на титровании иода, выделившегося в реакции определяемого окислителя с калий иодидом, раствором титранта натрий тиосульфата.

Часто оба метода объединяют под общим названием – иодиметрия или иодиметрическое титрование. В пособии рассматривается традиционное деление методов на иоди- и иодометрию.

Иодиметрическое и иодометрическое титрование – широко используемые методы окислительно-восстановительного титрования, что обусловлено тем, что в методиках анализа используют не только окислительные свойства иода, но и восстановительные свойства калий иодида. В связи с этим, круг определяемых веществ очень широк.

Иоди- и иодометрия являются фармакопейными методами анализа, используются для определения ряда лекарственных веществ: анальгина, антипирина, метионина, кофеина, аскорбиновой кислоты и др.

**Цель:** закрепить знания теоретических основ иоди- и иодометрического титрования, получить практические навыки применения данных методов для анализа различных веществ и лекарственных препаратов.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Основы иоди- и иодометрического титрования.
2. Приготовление и стандартизация титрантов иоди- и иодометрии.
3. Условия иоди- и иодометрических определений.
4. Индикация методов.
5. Применение методов в анализе различных веществ, в том числе и лекарственных препаратов.

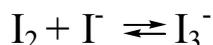
## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### ИОДИМЕТРИЯ

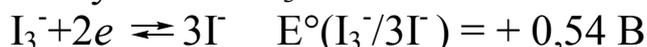
Иодиметрическое титрование основано на окислительно-восстановительной реакции:



В иодиметрии применяют раствор титранта иода. Кристаллический иод мало растворим в воде (~0,001 моль/л), но растворяется в присутствии иодид-ионов с образованием комплексных трииодид-ионов:



Полуреакцию с участием  $I_3^-$ -ионов можно записать в виде:

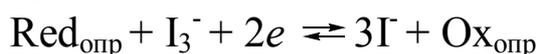


В ОВ полуреакции участвуют два электрона, поэтому фактор эквивалентности  $I_3^-$  или  $I_2$  равен  $\frac{1}{2}$ .  $M(\frac{1}{2}I_2) = 126,91 \text{ г/моль}$ .

Традиционно при составлении ОВ реакций записывают формулу молекулярного иода  $I_2$ , помня о том, что иод присутствует в растворах преимущественно в виде трииодид-ионов.

Стандартный ОВ потенциал редокс-пары  $I_2/2I^-$  имеет небольшое значение, поэтому иод довольно слабый окислитель по сравнению, например, с калий перманганатом, калий броматом и другими окислителями.

Растворы иода используют при прямом и обратном титровании достаточно сильных восстановителей из редокс-пар, имеющих стандартный ОВ потенциал, меньший, чем 0,54 В ( $Na_2S_2O_3$ ,  $SnCl_2$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Cu_2Cl_2$  и др.). Определение основано на реакции между определяемым восстановителем ( $Red_{опр}$ ) и титрантом-окислителем  $I_3^-$ -ионами:



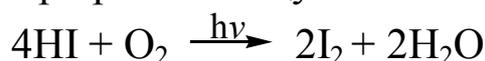
### **Условия иодиметрического титрования**

1. Титрование раствором  $I_2$  следует проводить *на холоду* или при комнатной температуре (не выше  $25^\circ C$ ), так как титрант иод летуч. Кроме того, чувствительность индикатора крахмала, применяемого в иодиметрии, при нагревании уменьшается.

2. Стандартный потенциал редокс-пары  $I_2/2I^-$  невелик, константы равновесия ОВР с участием этой редокс-пары имеют невысокие значения, поэтому многие реакции *обратимы* и не идут до конца. Для смещения равновесия вправо и увеличения полноты протекания реакций применяют различные способы. Например, титрование проводят в присутствии веществ, связывающих продукты реакции в прочные комплексы с высокой константой устойчивости.

3. *pH раствора*. Иодиметрическое титрование проводят в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах.

В сильноокислой среде иодид-ионы образуют иодоводородную кислоту HI, быстро разлагающуюся на свету:



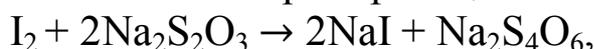
В сильнощелочных средах при  $pH > 9$  протекает побочная реакция диспропорционирования иода:



Образующиеся при этом гипоиодит-ионы  $IO^-$  являются более сильными окислителями, чем  $I_2$ , поэтому могут реагировать с тиосульфатом или определяемыми восстановителями, например:

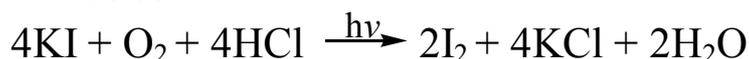


Этот процесс нарушает стехиометрию реакции:



что повышает ошибку анализа.

4. Раствор титранта  $I_2$  хранят в темном месте в склянках из темного стекла, так как на свету протекает нежелательная реакция окисления иодид-ионов:



### **Индикация конечной точки титрования**

#### **Безиндикаторный способ**

Избыточная капля титранта раствора  $I_2$  в конечной точке титрования уже при концентрации  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л окрашивает раствор в желтый цвет.

Для более четкого фиксирования конечной точки титрования к титруемому раствору прибавляют несколько капель органического растворителя ( $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$ ). При встряхивании раствора избыточная капля иода переходит в органическую фазу и окрашивает её в фиолетовый цвет.

*Индикаторный способ* (более чувствителен)

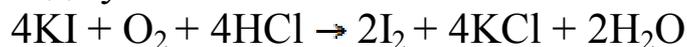
В качестве индикатора в иодиметрии используют свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала, в присутствии которого раствор окрашивается в синий цвет даже при небольших концентрациях иода (около  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

### ***Характеристика раствора титранта $\text{I}_2$ и его приготовление***

Титрант готовят из сублимированного (очищенного возгонкой) кристаллического иода, растворяя навеску иода в водном растворе, содержащем избыток калий иодида.

Растворы иода неустойчивы при хранении, так как:

- а) иод летуч;
- б) иод окисляет различные вещества органического характера, присутствующие в воде, титр раствора при этом уменьшается;
- в) иодид-ионы окисляются кислородом воздуха, поэтому титр раствора иода увеличивается:



На свету, при нагревании и в кислых средах этот процесс усиливается.

Стандартизированные растворы иода хранят в тёмном месте в плотно закрытых склянках из темного стекла.

Концентрацию раствора иода проверяют каждый раз перед его применением.

## **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

*Оборудование:* аналитические и лабораторные электронные весы, бюретки, градуированные пипетки, мерные колбы на 50 мл, колбы для титрования на 100 мл, капельные пипетки.

*Реактивы:*

натрий тиосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,02 М раствор,  
раствор иода  $\text{I}_2$ , 0,02 М раствор,  
оксид мышьяка (III),  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  
калий иодид  $\text{KI}$ , 5%-ный раствор,  
серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М раствор,

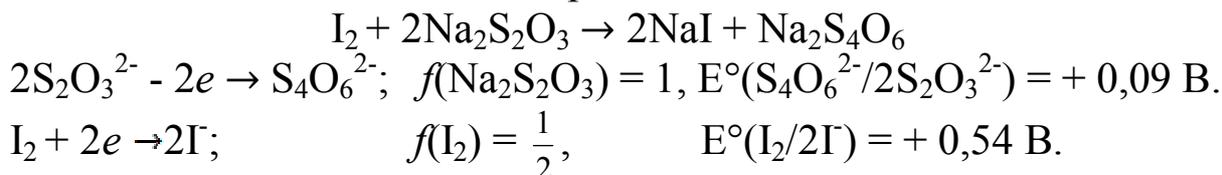
натрий гидроксид NaOH, 0,1 М раствор,  
крахмал, свежеприготовленный 1%-ный водный раствор.

### **Стандартизация раствора титранта иода**

Стандартизацию раствора I<sub>2</sub> проводят методом прямого титрования по вторичному стандартному раствору натрий тиосульфата Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или по оксиду мышьяка (III).

#### *Стандартизация раствора иода по натрий тиосульфату*

В основе методики лежит реакция:



*Методика.* В колбу для титрования градуированной пипеткой помещают аликвоту 5 мл раствора иода и титруют раствором натрий тиосульфата. Индикатор крахмал (5 капель) добавляют в конце титрования, когда значительная часть I<sub>2</sub> оттитрована и раствор приобретает соломенно-желтую окраску. После добавления крахмала раствор становится синим. Титрование продолжают до устойчивого (в течение 30 секунд) обесцвечивания раствора при тщательном перемешивании.

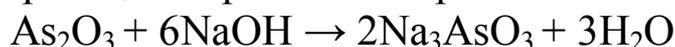
Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объём раствора натрий тиосульфата, пошедшего на титрование.

Молярную концентрацию эквивалента и титр раствора I<sub>2</sub> определяют по формулам:

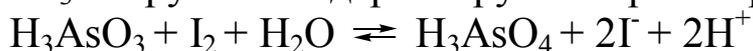
$$\begin{aligned} C\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) \cdot V(\text{I}_2) &= C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \\ C\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) &= \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{I}_2)} \text{ (моль / л)} \\ T(\text{I}_2) &= \frac{C\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right)}{1000} \text{ (г / мл)} \end{aligned}$$

#### *Стандартизация раствора иода по оксиду мышьяка (III)*

Навеску As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяют в 0,1 моль/л растворе NaOH, при этом протекает реакция образования арсенит-ионов:



Полученный раствор подкисляют раствором HCl, чтобы избежать окисления  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  до  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  кислородом воздуха в щелочной среде. Раствор образующейся при этом мышьяковистой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  титруют стандартизируемым раствором иода:



Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар, участвующих в этой реакции, близки и имеют значения:  $E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0,56 \text{ В}$ ;  $E^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ . Константа равновесия мала ( $K \approx 0,16$ ) и реакция не идёт до конца. Для смещения равновесия реакции в сторону образования мышьяковой кислоты в титруемый раствор прибавляют натрий водородкарбонат  $\text{NaHCO}_3$ , который связывает ионы водорода.

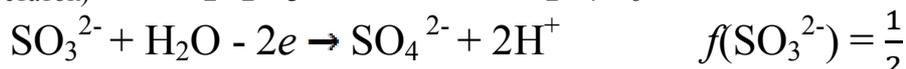


В результате равновесие реакции мышьяковистой кислоты с иодом смещается вправо, что обеспечивает достаточную полноту её протекания.

Титрование проводят в присутствии крахмала до появления устойчивой синей окраски раствора.

### ***Определение массы сульфит-ионов ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) в растворе***

Определение проводят методом обратного титрования в соответствии с реакциями:



**Методика.** Раствор в мерной колбе, содержащий  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионы, разбавляют очищенной водой до метки, перемешивают. В колбу для титрования градуированной пипеткой помещают аликвоту 5 мл исследуемого раствора и аликвоту 10 мл титрованного раствора иода. Колбу накрывают часовым стеклом во избежание улетучивания иода и оставляют на 10 минут в темном месте для завершения реакции. Избыток непрореагировавшего иода оттитровывают стандартизированным раствором натрий тиосульфата вначале до соломенно-желтой окраски раствора, а затем в присутствии индикатора крахмала (5 капель) при постоянном перемешивании до обесцвечивания синего раствора. Обесцвечивание раствора должно быть устойчивым в течение 30 секунд. Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объём раствора натрий тиосульфата, пошедшего на титрование.

Содержание сульфит-ионов в растворе рассчитывают по формуле:

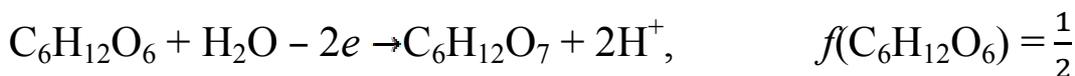
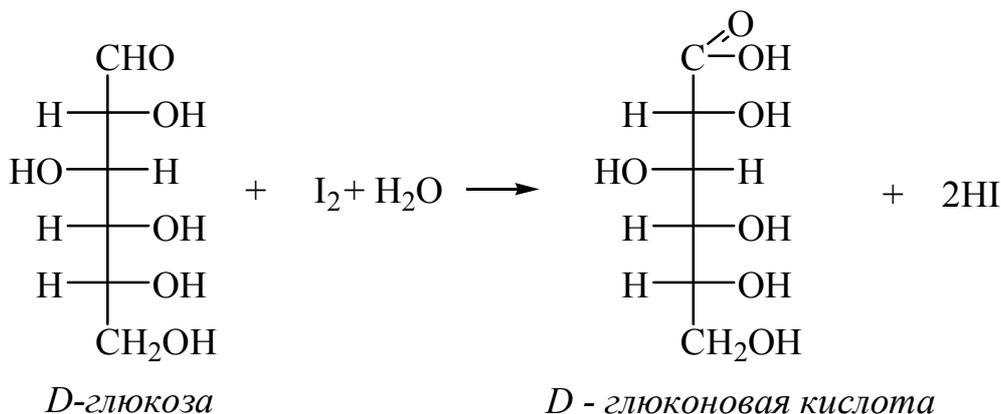
$$m(\text{SO}_3^{2-}) = \frac{\left[ C\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) \cdot V(\text{I}_2) - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \right] \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}\right)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

где  $C\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) \cdot V(\text{I}_2)$  – общее количество молей  $\frac{1}{2}\text{I}_2$ , взятого для реакции,  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – количество молей  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , эквивалентное остатку  $\text{I}_2$ , не вошедшего в реакцию. Разница в числителе даёт количество молей  $\frac{1}{2}\text{I}_2$ , пошедшее на реакцию с  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионами.

На основании полученного результата рассчитывают абсолютную и относительную погрешности определения по известным формулам.

### **Определение содержания (%) глюкозы в препарате**

Окисление глюкозы действием иода приводит к образованию D-глюконовой кислоты.



Для смещения равновесия данной реакции в прямом направлении ее проводят в щелочной среде. Определение проводят методом обратного титрования. К щелочному раствору глюкозы прибавляют точно известный избыток раствора иода, после завершения окисления глюкозы щелочь нейтрализуют кислотой и остаток иода оттитровывают раствором натрий тиосульфата.

**Методика.** Точную навеску глюкозы массой 0,1000 г растворяют в мерной колбе на 100 мл, доводят объём очищенной водой до метки, тщательно перемешивают. Аликвоту 25 мл полученного раствора градуированной пипеткой переносят в колбу для титрования объемом 250 мл, прибавляют 25 мл аликвоты стандарт-

ного раствора  $I_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, 40 мл 0,1 М раствора NaOH, колбу накрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 20 минут. Затем добавляют 20 мл 2 М раствора  $H_2SO_4$  и оттитровывают оставшийся иод 0,1 М раствором  $Na_2S_2O_3$  в присутствии крахмала. Проводят три параллельных титрования.

1 мл 0,1 моль/л раствора  $Na_2S_2O_3$  соответствует 0,009985 г глюкозы.

$$W(\%) = \frac{T(Na_2S_2O_3/глюкоза) \cdot [K_1 \cdot V(I_2) - K_2 \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3)]}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

### ***Определение содержания (%) формальдегида в препарате***

Определение основано на окислении иодом в щелочной среде альдегидной группы до карбоксильной и последующем титровании избытка иода титрантом натрий тиосульфатом в кислой среде.



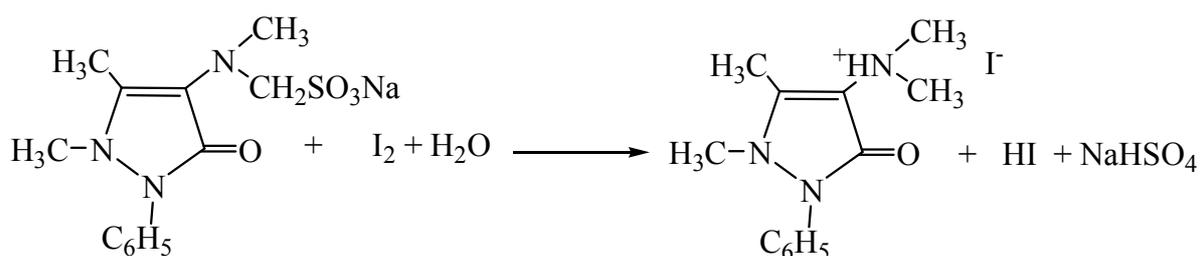
*Методика.* Точную навеску формальдегида массой 1,0000 г растворяют в мерной колбе на 100 мл, доводят объём очищенной водой до метки, раствор перемешивают.

Аликвоту этого раствора градуированной пипеткой на 5 мл переносят в колбу для титрования объемом 250 мл, прибавляют 20 мл аликвоты стандартного раствора  $I_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, 10 мл 1 М раствора NaOH, перемешивают, колбу накрывают и оставляют на 10 минут в темном месте. Затем добавляют 10 мл 1 М раствора  $H_2SO_4$  и оттитровывают не вошедший в реакцию иод 0,1 М раствором  $Na_2S_2O_3$  в присутствии крахмала. Проводят три параллельных титрования.

1 мл 0,1 моль/л раствора  $Na_2S_2O_3$  соответствует 0,001501 г формальдегида, которого в препарате должно быть не менее 36% и не более 40%.

$$W(\%) = \frac{T(Na_2S_2O_3/HCOH) \cdot [K_1 \cdot V(I_2) - K_2 \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3)]}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

### Определение содержания (%) анальгина в препарате



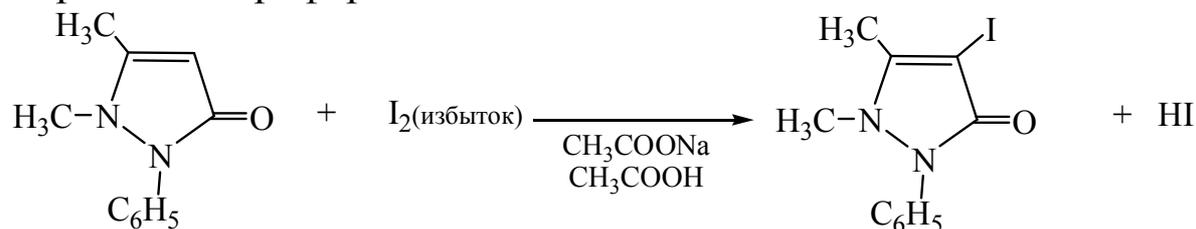
**Методика.** Точную навеску препарата массой 0,2000 г помещают в сухую колбу для титрования, прибавляют 20 мл спирта, 5 мл 0,1 М раствора HCl, перемешивают до растворения и титруют стандартным раствором I<sub>2</sub> с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л до появления не исчезающей жёлтой окраски.

1 мл раствора I<sub>2</sub> с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л соответствует 0,01667 г анальгина.

$$W(\%) = \frac{T(\text{I}_2/\text{анальгин}) \cdot K \cdot V(\text{I}_2) \cdot 100\%}{m(\text{препарата})}$$

### Определение содержания (%) антипирина в препарате

Определение проводят методом обратного титрования. В основе определения лежит реакция электрофильного замещения, которая проводится в среде ацетатного буфера для связывания выделяющихся в реакции ионов водорода. Образующийся в процессе титрования иодантипирин обладает очень ограниченной растворимостью в воде, поэтому по окончании реакции его растворяют в хлороформе.



**Методика.** Точную навеску антипирина массой 0,1000 г растворяют в колбе для титрования объемом 250 мл в 10 мл очищенной воды, прибавляют 0,8 г натрий ацетата, 5 капель 1 М раствора уксусной кислоты, аликвоту (20 мл) стандартного раствора иода с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л и 5 мл хлороформа. Раствор тщательно перемешивают до растворения

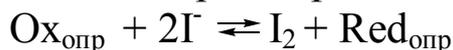
осадка иодантипирина и через 5 минут остаток иода оттитровывают стандартным раствором натрий тиосульфата в присутствии крахмала. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Проводят три параллельных титрования.

1 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  соответствует 0,009411 г антипирина, т.е.  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{антип.})$  равен 0,009411 г/мл.

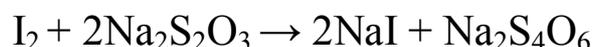
$$W(\%) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{антип.}) \cdot [K_1 \cdot V(I_2) - K_2 \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%$$

## ИОДОМЕТРИЯ

Окислители в иодометрии определяют методом заместительного титрования. В основе метода лежит реакция между иодид-ионами и определяемым окислителем (Ох). К анализируемому раствору определяемого окислителя прибавляют избыток раствора калий иодида KI. В кислой среде протекает реакция:



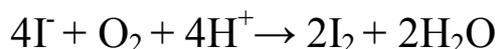
Иод, выделяющийся в качестве заместителя в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя, оттитровывают стандартизированным раствором натрий тиосульфата:



Количество титранта натрий тиосульфата, пошедшего на титрование, эквивалентно количеству образовавшегося заместителя – иода и, следовательно, количеству определяемого окислителя.

Иодометрию применяют для определения окислителей из редокс-пар, имеющих  $E^\circ > 0,54 \text{ В}$  ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  и др.).

Иодид-ионы довольно эффективные восстановители. Однако раствор калий иодида не применяют в качестве титранта, т.к. иодиды окисляются кислородом воздуха и, поэтому, его растворы неустойчивы:



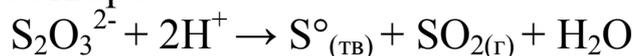
Кроме того, в отличие от быстроидущей реакции восстановления иода, реакция окисления иодид-ионов протекает медленно, поэтому использовать иодиды для непосредственного титрования окислителей нельзя.

### ***Условия иодометрического титрования***

1. Определение окислителей проводят в кислой среде, чаще всего в присутствии 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Реакционную смесь оставляют в темноте в течение 5-10 минут для полного выделения заместителя иода.

3. Титрование проводят при тщательном перемешивании, чтобы не происходило разложение титранта  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при локальном избытке в растворе:



4. Калий иодид добавляют в избытке, т.к. реакция между окислителем и иодид-ионами протекает довольно медленно.

5. Для индикации КТТ в иодометрии используют крахмал.

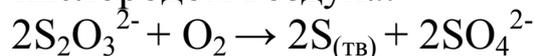
### ***Характеристика титранта раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$***

Титрантом метода является раствор натрий тиосульфата. Раствор титранта нельзя приготовить по точной навеске, т.к. кристаллический пентагидрат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  теряет воду при хранении. Растворы натрий тиосульфата при хранении изменяют свой титр, т.к. тиосульфат-ионы неустойчивы:

а) разлагаются в кислой среде с выделением свободной серы (раствор мутнеет):



б) окисляются кислородом воздуха:



в) разлагаются на свету в присутствии микроорганизмов и тиобактерий (серных). Для уничтожения тиобактерий рекомендуется добавлять в раствор немного фенола или хлорамина.

Наиболее устойчивы растворы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при  $\text{pH} \approx 9-10$ , поэтому для их стабилизации в раствор вводят небольшое количество безводного натрий карбоната  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или натрий водородкарбоната  $\text{NaHCO}_3$ .

Вначале готовят раствор с приблизительной концентрацией, а затем его стандартизируют. Раствор титранта  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  готовят за 7-10 дней для стабилизации его концентрации, хранят в темноте в склянках из темного стекла. Если при стоянии образуется осадок, то раствор фильтруют или осторожно сливают с осадка. Обычно готовят растворы титранта с концентрацией 0,1 моль/л. Менее концентрированные растворы готовят разбавлением 0,1 моль/л раствора очищенной водой. Часто для анализа исполь-

зуют растворы натрия тиосульфата, приготовленные из фиксана-ла; их концентрацию периодически проверяют.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

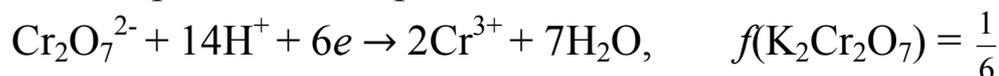
*Оборудование:* аналитические и лабораторные электронные весы, бюретки, градуированные пипетки, мерные колбы на 50 мл, колбы для титрования на 100 мл, капельные пипетки.

*Реактивы:*

калий дихромат  $K_2Cr_2O_7$ ,  
натрий тиосульфат  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , 0,02 М раствор,  
раствор иода  $I_2$ , 0,02 М раствор,  
серная кислота  $H_2SO_4$ , 2 М раствор,  
калий иодид KI, 5%-ный раствор,  
крахмал, свежеприготовленный 1%-ный водный раствор.

### ***Приготовление стандартного раствора калий дихромата***

Калий дихромат  $K_2Cr_2O_7$  отвечает всем требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому он чаще всего используется для стандартизации натрия тиосульфата. Раствор калий дихромата готовят по точной навеске. Полуреакция восстановления дихромат-иона протекает по схеме:



*Методика.* Массу навески  $K_2Cr_2O_7$  рассчитывают по формуле:

$$m(K_2Cr_2O_7) = C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) \cdot M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) \cdot V \text{ (г)}$$

$$M(K_2Cr_2O_7) = 294,18 \text{ г/моль}; \quad M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = 49,03 \text{ г/моль}$$

Рассчитанную навеску взвешивают на аналитических весах и растворяют её в мерной колбе нужного объёма. Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора:

$$T(K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{V} \text{ (г/мл)}$$
$$C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) = \frac{T(K_2Cr_2O_7) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)} \text{ (моль/л)}$$

### **Приготовление титранта $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и его стандартизация**

Стандартизацию раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  проводят по первичным стандартным растворам калий дихромата  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , калий иодата  $\text{KIO}_3$ , калий бромата  $\text{KBrO}_3$  и другим окислителям методом заместительного титрования.

*Методика.* Массу навески  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  рассчитывают по формуле:

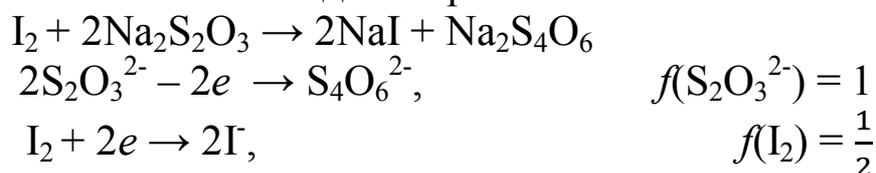
$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot V \quad (\text{г})$$
$$M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,18 \text{ г/моль}$$

Навеску натрий тиосульфата взвешивают и растворяют в требуемом объеме очищенной воды.

Стандартизация проводится методом заместительного титрования. К аликвоте раствора калий дихромата прибавляют избыток раствора калий иодида, разбавленный раствор серной кислоты и оставляют в темном месте на некоторое время. При этом протекает реакция



Иод, выделившийся в количестве, эквивалентном количеству дихромат-ионов, оттитровывают раствором натрий тиосульфата в присутствии крахмала в качестве индикатора:



*Методика.* В колбу для титрования помещают аликвоту 5 мл стандартного раствора калий дихромата, прибавляют мерной пробиркой 5 мл 5%-ного раствора калий иодида и такой же объём 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешивают. Колбы накрывают стеклом во избежание потерь от улетучивания паров иода и оставляют в темном месте на 10 минут до полного протекания реакции. Выделившийся иод оттитровывают раствором натрий тиосульфата до соломенно-желтого цвета, затем добавляют 5 капель раствора крахмала и продолжают титрование при тщательном перемешивании до устойчивого обесцвечивания синей окраски раствора. Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объём раствора натрий тиосульфата, пошедшего на титрование.

Молярную концентрацию эквивалента и титр раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  определяют по формулам:

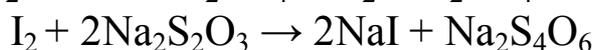
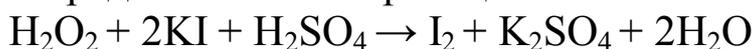
$$C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) \cdot V(K_2Cr_2O_7) = C(Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3)$$

$$C(Na_2S_2O_3) = \frac{C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{\bar{V}(Na_2S_2O_3)} \text{ (моль / л)}$$

$$T(Na_2S_2O_3) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot M(Na_2S_2O_3)}{1000} \text{ (г / мл)}$$

### **Определение массовой доли (W%) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе**

В основе определения лежат реакции:



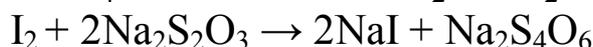
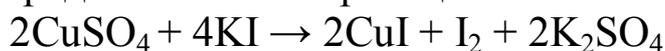
$$M(H_2O_2) = 34,02 \text{ г/моль}, M\left(\frac{1}{2}H_2O_2\right) = 17,01 \text{ г/моль}.$$

*Методика.* Раствор пероксида водорода взвешивают в бюксе на аналитических весах, переносят в мерную колбу, разбавляют очищенной водой и перемешивают. Аликвоту раствора 5 мл помещают в колбу для титрования, прибавляют 5 мл 2 М раствора серной кислоты, 5 мл 5%-ного раствора калий иодида, 1-2 капли катализатора молибдата аммония, накрывают колбу во избежание улетучивания иода и оставляют в тёмном месте на 10 минут для полного протекания реакции. Выделившийся иод титруют стандартизированным раствором натрий тиосульфата до соломенно-желтой окраски, после чего прибавляют 5 капель раствора крахмала и продолжают титрование синего раствора при тщательном перемешивании до устойчивого исчезновения синей окраски. Массовую долю (в %) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> рассчитывают по формуле:

$$W(\%) = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot \bar{V}(Na_2S_2O_3) \cdot M\left(\frac{1}{2}H_2O_2\right) \cdot 100\%}{m(\text{препарата}) \cdot 1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

### **Определение содержания (%) CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O в препарате**

В основе определения лежат реакции:



*Методика.* Точную навеску препарата массой 0,1000 г помещают в колбу для титрования и растворяют в 5 мл очищенной воды, прибавляют 0,5 мл 1 М раствора серной кислоты и 0,3 г ка-

лий иодида. Выделившийся иод титруют стандартным раствором натрий тиосульфата до желтой окраски суспензии, после чего прибавляют 5 капель раствора крахмала и продолжают титрование при тщательном перемешивании, пока суспензия не станет белого цвета.

1 мл 0,1 М раствора натрий тиосульфата соответствует 0,02497 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$W(\%) = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot K \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 100\%}{m(\text{препарата})}$$

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Рассчитайте массу навески для приготовления 300 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  будет использован для титрования в кислой среде. Каким будет титр этого раствора?

Ответ: 0,735 г; 0,00245 г/мл.

2. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора  $\text{I}_2$ , если на титрование 10 мл этого раствора израсходовано 15 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л. Рассчитайте молярные массы эквивалентов веществ, напишите уравнение реакции.

Ответ: 0,03 моль/л; 0,00381 г/мл; 126,91 г/моль; 158,10 г/моль.

3. Рассчитайте титр и молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . На титрование 10 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , молярная концентрация эквивалента которого 0,02 моль/л, израсходовано 12 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Ответ: 0,00264 г/мл; 0,0167 моль/л.

4. Определите массу  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов иодиметрическим титрованием. К 10 мл раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , взятого из колбы на 100 мл, прибавлено 20 мл раствора  $\text{I}_2$  с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л. На титрование избытка  $\text{I}_2$  пошло 6 мл раствора

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с молярной концентрацией эквивалента 0,015 моль/л. Приведите уравнения реакций и расчётные формулы.

Ответ: 0,124 г.

5. Для иодиметрического определения анальгина в препарате приготовили раствор, содержащий навеску анальгина массой 0,2015 г. На титрование этого раствора израсходовано 12 мл раствора  $\text{I}_2$  с  $T(\text{I}_2/\text{анальгин}) = 0,01667$  г/мл.

Определите массу анальгина в растворе и массовую долю (W%) анальгина в препарате.

Ответ: 0,2000 г; 99,28%.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. На чём основаны методы иодиметрического и иодометрического титрования? Напишите уравнения основных реакций методов. Укажите стандартный электродный потенциал ( $E^\circ$ ) редокс-пар титрантов.

2. Назовите стандартные вещества метода иодиметрии, перечислите требования, предъявляемые к стандартным веществам, укажите способы их приготовления и факторы эквивалентности.

3. Какие титранты используют в иодиметрии и иодометрии? Укажите их факторы эквивалентности.

4. Почему раствор титранта иода готовят растворением кристаллического иода в растворе калий иодида? Напишите уравнение соответствующей реакции.

5. Как готовят раствор титранта натрий тиосульфата? Почему этот раствор стандартизируют через несколько дней после приготовления?

6. Какие условия необходимо соблюдать при иодиметрическом титровании? Почему нельзя титровать в сильнощелочной среде?

7. Почему колбу с реакционной смесью при определении многих веществ накрывают часовым стеклом и ставят в тёмное место на 5-10 минут?

8. Объясните сущность заместительного титрования при стандартизации натрий тиосульфата, а также при определении окислителей. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Почему раствор калий иодида не используют при прямом определении окислителей?

9. Приведите примеры прямого и обратного иодиметрического определения веществ. Напишите соответствующие уравнения реакций.

10. Назовите достоинства и недостатки методов иодиметрического и иодометрического титрования. Какие вещества, в том числе лекарственные, определяют этими методами?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

### 1. ТИТРАНТОМ В ИОДИМЕТРИИ ЯВЛЯЕТСЯ РАСТВОР

- 1) иода
- 2) серной кислоты
- 3) натрий тиосульфата
- 4) калий перманганата
- 5) натрий тетрабората

### 2. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ИОДА РАВЕН

- 1) 1
- 2) 1/2
- 3) 1/6
- 4) 1/4
- 5) 0,5

### 3. СТАНДАРТНЫЙ РАСТВОР КАЛИЙ ДИХРОМАТА ГОТОВЯТ

- 1) по приблизительной навеске
- 2) по точной навеске
- 3) разбавлением концентрированного раствора
- 4) из фиксаля
- 5) укреплением разбавленного раствора

### 4. КОНЕЦ ТИТРОВАНИЯ В ИОДОМЕТРИИ ФИКСИРУЮТ

- 1) с помощью эозина
- 2) без применения индикатора
- 3) с применением редокс-индикаторов

- 4) с помощью фенолфталеина
- 5) с помощью крахмала

## 5. РАСТВОРЫ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ИОДИМЕТРИИ АНАЛИЗИРУЮТ МЕТОДОМ

- 1) прямого титрования
- 2) заместительного титрования
- 3) обратного титрования
- 4) прямого и обратного титрования
- 5) прямого и заместительного титрования

### 5.3. БРОМАТОМЕТРИЯ. БРОМОМЕТРИЯ

#### МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

Броматометрия и бромометрия – фармакопейные методы анализа.

Броматометрическое титрование используют для определения соединений мышьяка (III), олова (II), железа (II), сурьмы (III), пероксида водорода, нитритов, тиоцианатов, гидразина, гидроксилamina, семикарбазида, тиокарбамида, щавелевой кислоты и др. Этим методом определяют мышьяковистый ангидрид, новарсенол, миарсенол, осарсол и другие лекарственные вещества после их минерализации.

Бромометрическое титрование успешно применяется для определения ряда органических соединений, особенно группы фенолов, поскольку бромирование таких соединений протекает легко и стехиометрически. Определяют резорцин, салициловую кислоту и её соли, сульфаниламидные препараты, тимол и другие лекарственные вещества.

**Цель:** изучить методы бромато- и бромометрического титрования, освоить практические навыки приготовления титрантов методов, а также применения данных методов для анализа различных веществ, особенно группы фенолов и других лекарственных препаратов.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Теоретические основы бромато- и бромометрического титрования.
2. Характеристика титрантов методов.
3. Приготовление и стандартизация раствора титранта бромат-бромидной смеси.
4. Условия бромато- и бромометрического титрования.
5. Фиксирование конечной точки титрования в броматометрии и бромометрии при прямом и обратном титровании.
6. Применение методов в анализе различных веществ, в том числе лекарственных препаратов.

## БРОМАТОМЕТРИЯ

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Броматометрическое титрование основано на реакции восстановления бромат-иона до бромид-иона в кислой среде:



$E^\circ(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1,44 \text{ В}$ , поэтому окислитель калий бромат считается сильным и способен окислять многие восстановители, стандартный потенциал которых меньше этой величины. В данной полуреакции бромат-ион принимает 6 электронов, поэтому  $f(\text{BrO}_3^-) = 1/6$ .

$$M(1/6\text{KBrO}_3) = 1/6 \cdot 167,00 \text{ г/моль} = 27,83 \text{ г/моль}$$

### *Титрант метода*

В качестве титранта в броматометрии используют водный раствор калий бромата  $\text{KBrO}_3$ . Раствор титранта можно приготовить как первичный стандартный раствор по точной навеске стандартного вещества  $\text{KBrO}_3$  или из фиксанала.

### *Индикаторы*

В методе используют необратимые и обратимые редокс-индикаторы, способные окисляться бромом.

Из *необратимых* редокс-индикаторов используют метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный. В кислой среде до точки эквивалентности индикаторы окрашивают растворы в красный цвет. После достижения ТЭ первая избыточная

капля титранта  $\text{KBrO}_3$  реагирует с образующимися в процессе титрования  $\text{Br}^-$ -ионами, вследствие чего выделяется небольшое количество свободного брома:



который необратимо бромует редокс-индикатор, в результате раствор обесцвечивается. Условие применения данного вида индикаторов: определяемые ионы должны быть более сильными восстановителями, чем бромид-ионы, чтобы титрант окислял их в первую очередь.

Из *обратимых* редокс-индикаторов используют  $\alpha$ -нафтол флаван, хинолиновый жёлтый.

Поскольку часть титранта расходуется на реакцию с индикатором, в броматометрии обычно проводят контрольное титрование раствора. Для этого титруют раствор без определяемого вещества, но содержащий такое же количество индикатора. Количество титранта, израсходованное на титрование индикатора, вычитают из общего количества титранта, затраченного на определение анализируемого вещества.

### **Условия титрования**

1. *pH-среды.* Реальный ОВ потенциал пары  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$  сильно зависит от концентрации ионов водорода (увеличивается с понижением pH раствора):

$$E = 1,44 + \frac{0,059}{6} \cdot \lg \frac{[\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]} \quad (\text{В})$$

Бромид-ионы количественно окисляются до брома при  $\text{pH} \leq 1$ , поэтому титрование проводят в сильноокислой среде – в растворах хлороводородной кислоты с концентрацией не ниже 1 моль/л.

2. *Температура.* Несмотря на то, что титрант сильный окислитель, реакции с его участием часто протекают медленно. Для их ускорения растворы нагревают приблизительно до  $70^\circ\text{C}$ .

3. *Катализатор.* Скорость реакций калий бромата с некоторыми восстановителями, например, As (III), Fe (II), Sb (III), увеличивают, используя в качестве катализатора соли ртути (II).

## **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

*Оборудование:* аналитические и лабораторные электронные весы, бюретки, градуированные пипетки, мерные колбы на 50 мл, колбы для титрования на 100 мл, капельные пипетки.

*Реактивы:*

калий бромат  $\text{KBrO}_3$ ,  
калий бромид  $\text{KBr}$ ,  
натрий тиосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,1 М стандартный раствор,  
калий иодид  $\text{KI}$ , 20%-ный раствор,  
хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , 2 М и 4 М раствор,  
натрий гидроксид  $\text{NaOH}$ , концентрированный раствор,  
крахмал, свежеприготовленный 1%-ный водный раствор,  
метиловый красный, 0,2 %-ный раствор в 60 %-ном этаноле.

***Приготовление раствора титранта калий бромата***

Раствор калий бромата готовят по точной навеске или из фиксаля.

Массу навески калий бромата  $\text{KBrO}_3$  рассчитывают по формуле:

$$m(\text{KBrO}_3) = C\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) \cdot V \quad (\text{г})$$

$$M\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) = 27,83 \text{ г/моль.}$$

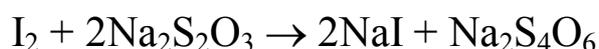
*Методика.* Для получения 1 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л взвешивают на аналитических весах точную навеску  $\text{KBrO}_3$  массой 2,7835 г, предварительно перекристаллизованного и высушенного при 150-180°С. Навеску количественно переносят в мерную колбу объемом 1 л, растворяют в очищенной воде и доводят объём раствора до метки. Часто раствор титранта  $\text{KBrO}_3$  готовят из фиксаля. При необходимости проводят стандартизацию приготовленного раствора титранта.

***Стандартизация раствора титранта калий бромата***

Определение точной концентрации раствора титранта проводят методом иодометрического заместительного титрования.  $\text{KBrO}_3$  в присутствии хлороводородной кислоты количественно реагирует с  $\text{KI}$ , выделяя при этом свободный иод  $\text{I}_2$ :



Выделившийся иод титруют раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с индикатором крахмалом:



*Методика.* В колбу для титрования помещают аликвоту 10 мл раствора  $\text{KBrO}_3$ , прибавляют мерной пробиркой 5 мл 2 М раствора хлороводородной кислоты, перемешивают и добавляют 2 мл 20%-ного раствора  $\text{KI}$ . Колбы накрывают и оставляют на

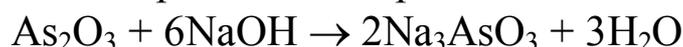
5 минут в тёмном месте. Выделившийся иод титруют 0,1 М раствором натрий тиосульфата вначале до соломенно-жёлтого цвета, затем добавляют 5 капель раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания синей окраски раствора. Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объём  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованного на титрование. Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора  $\text{KBrO}_3$  проводят по формулам:

$$C\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{KBrO}_3)} \text{ (моль/л)}$$

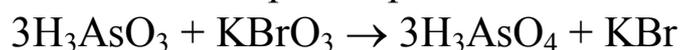
$$T(\text{KBrO}_3) = \frac{C\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) \cdot M\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right)}{1000} \text{ (г/мл)}$$

### ***Определение содержания оксида мышьяка (III)***

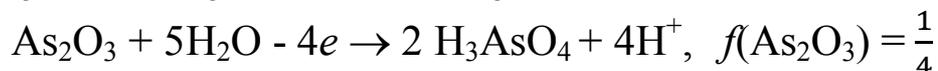
Оксид мышьяка (III) (мышьяковистый ангидрид)  $\text{As}_2\text{O}_3$  растворяют в щёлочи с образованием арсенита:



Натрий арсенит в щелочной среде на воздухе неустойчив, поэтому полученный раствор сразу же подкисляют концентрированной серной кислотой, нагревают (для ускорения последующей реакции), прибавляют калий бромид и титруют стандартным раствором калий бромата в присутствии индикатора метилового красного до обесцвечивания раствора:



Суммарно реакцию можно представить в виде:



$$M\left(\frac{1}{4}\text{As}_2\text{O}_3\right) = \frac{1}{4} \cdot M(\text{As}_2\text{O}_3) = 49,46 \text{ (г/моль)}$$

*Методика.* Точную навеску  $\text{As}_2\text{O}_3$  массой 0,1000 г растворяют в 2 мл конц. раствора  $\text{NaOH}$ , прибавляют 50 мл очищенной воды, 10 мл концентрированного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,5 г калий бромида. Раствор нагревают до кипения и титруют раствором  $\text{KBrO}_3$ , используя индикатор метиловый красный (его прибавляют в конце титрования) до обесцвечивания раствора.

Содержание оксида мышьяка (III) в навеске образца рассчитывают по формуле:

$$W(\%) = \frac{C(\frac{1}{6}KBrO_3) \cdot \bar{V}(KBrO_3) \cdot M(\frac{1}{4}As_2O_3)}{m(\text{препарата}) \cdot 1000} \cdot 100\%$$

## БРОМОМЕТРИЯ

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Бромометрическое титрование основано на количественном определении восстановителей с применением в качестве реагента брома  $Br_2$ . В основе метода лежит реакция:



Бром способен окислять восстановители из редокс-пар, характеризующихся величиной потенциала меньше 1,09 В.

#### *Титрант метода*

Растворы брома из-за своей неустойчивости и токсичности на практике в качестве титранта не применяются. Источником брома, вступающим в реакцию с определяемым веществом, является бромат-бромидная смесь ( $KBrO_3 + KBr$ ) в кислой среде:



Бромат-бромидную смесь стандартизируют иодометрическим титрованием.

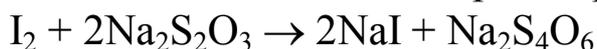
#### *Способы титрования*

В бромометрии применяют прямое, заместительное титрование и обратное с иодометрическим окончанием. При прямом титровании анализируемый раствор подкисляют хлороводородной кислотой, прибавляют избыток калий бромида, индикатор метиловый оранжевый или метиловый красный и титруют раствором калий бромата до исчезновения красной окраски раствора. Таким способом определяют содержание тимола.

При обратном титровании анализируемый раствор подкисляют хлороводородной кислотой, прибавляют в избытке точно известное количество стандартного раствора калий бромата, избыток калий бромида и оставляют на некоторое время до полного завершения реакции бромирования определяемого вещества. Количество брома, не вошедшего в реакцию, определяют иодометрически. Для этого к раствору добавляют раствор калий иодида:



Выделившийся иод титруют раствором натрий тиосульфата в присутствии крахмала до обесцвечивания раствора:



Обратным титрованием определяют резорцин, изониазид, натрий салицилат и другие лекарственные препараты.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Оборудование:* аналитические и лабораторные электронные весы, бюретки, градуированные пипетки, мерные колбы на 50 мл, колбы для титрования на 100 мл, капельные пипетки.

*Реактивы:*

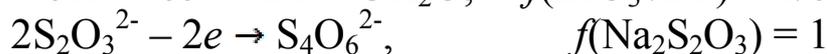
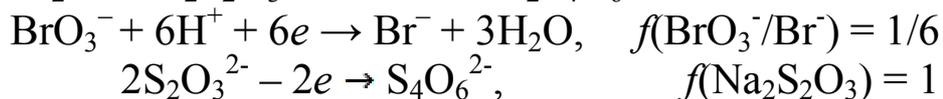
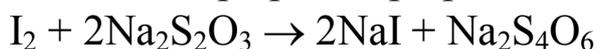
бромат-бромидная смесь, раствор с  $C(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3/\text{KBr}) = 0,05$  моль/л, натрий тиосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,05 М стандартный раствор, калий иодид  $\text{KI}$ , 5%-ный раствор, серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М раствор, хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , 4 М раствор, крахмал, свежеприготовленный 1%-ный водный раствор, метиловый красный, 0,2 %-ный раствор в 60 %-ном этаноле.

### *Стандартизация бромат-бромидной смеси*

Смесь  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KBr}$  в сильноокислой среде, как уже отмечалось, является источником брома. Для стандартизации титранта используют иодометрическое заместительное титрование. К бромат-бромидной смеси в кислой среде прибавляют избыток калий иодида:



Выделившийся иод титруют раствором натрий тиосульфата, используя в качестве индикатора раствор крахмала:



*Методика.* В колбу для титрования градуированной пипеткой помещают аликвоту 5 мл раствора бромат-бромидной смеси, прибавляют мерной пробиркой 5 мл 4 М раствора  $\text{HCl}$  и 10 мл 3%-ного раствора калий иодида. Смесь оставляют на 5 минут в темноте. Выделившийся иод титруют раствором титранта натрий тиосульфата вначале до соломенно-жёлтой окраски раствора, за-

тем добавляют крахмал и продолжают титрование до обесцвечивания синей окраски раствора.

Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объём  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование раствора бромат-бромидной смеси.

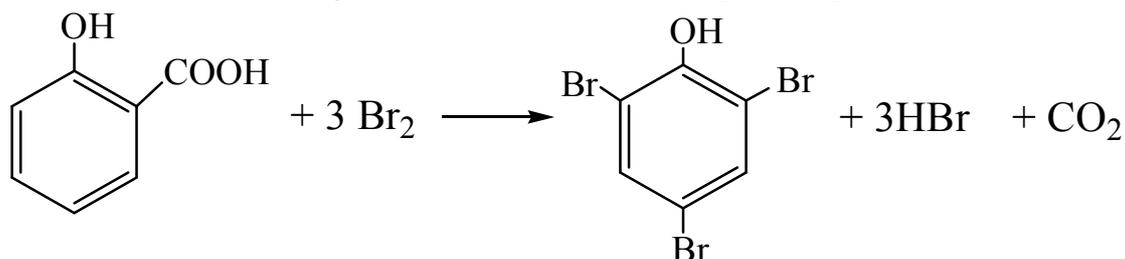
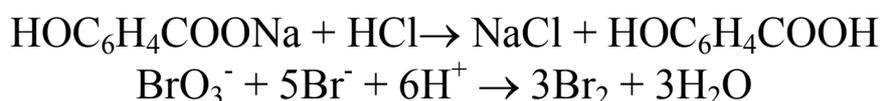
Определение молярной концентрации эквивалента смеси проводят по формуле:

$$C\left(\frac{1}{6}\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-\right) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-)} \quad (\text{моль/л})$$

### **Определение массовой доли натрий салицилата в порошке**

Салициловая кислота и её соли – лекарственные препараты, применяемые наружно как антисептические, отвлекающие и раздражающие средства в виде присыпок (2-5%), мазей, паст (1-10%) и спиртовых растворов (1% и 2%).

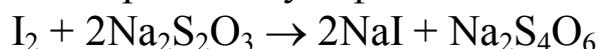
Определение натрий салицилата  $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}$  в порошке проводится методом обратного титрования с иодометрическим окончанием. К раствору натрий салицилата прибавляют точно известное избыточное количество бромат-бромидной смеси и хлороводородную кислоту. Выделившийся в избыточном количестве  $\text{Br}_2$  броморирует образующуюся в кислой среде салициловую кислоту:



Остаток непрореагировавшего брома определяют иодометрически, добавляя к смеси избыток раствора калий иодида.



Иод, образующийся в количестве, эквивалентном остатку брома, титруют раствором натрий тиосульфата.



При бромировании одной молекулы салициловой кислоты в реакции электрофильного замещения участвуют три молекулы брома – шесть атомов, каждый из которых принимает по одному

электрону, поэтому фактор эквивалентности натрий салицилата равен  $\frac{1}{6}$ .

*Методика.* Точную навеску натрий салицилата взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют в очищенной воде, доводят водой до метки и перемешивают. В колбу для титрования помещают градуированной пипеткой 5 мл аликвоты полученного раствора и 7 мл аликвоты бромат-бромидной смеси, прибавляют мерной пробиркой 5 мл 4 М раствора HCl, тщательно перемешивают и оставляют в вытяжном шкафу на 30 минут. Затем добавляют мерной пробиркой 10 мл 3%-ного раствора KI, хорошо перемешивают и оставляют в темноте на 10 минут. Выделившийся иод титруют раствором натрий тиосульфата до соломенно-желтого цвета раствора, затем добавляют 5 капель индикатора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Массовую долю натрий салицилата (Na sal.) в порошке (W%) рассчитывают по формуле:

$$W(\%) = \frac{[C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot \bar{V}_2] \cdot M(\frac{1}{6} \text{Na sal.})}{1000 \cdot m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \cdot 100\%,$$

где  $C_1 \cdot V_1$  – общее количество моль эквивалентов бромат-бромидной смеси, взятой для реакции;  $C_2 \cdot \bar{V}_2$  – количество моль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , эквивалентное остатку  $\text{Br}_2$ , не вошедшего в реакцию.

$$M(\frac{1}{6} \text{Na sal.}) = \frac{160,11}{6} = 26,67 \text{ г/моль.}$$

На основании полученного результата рассчитывают абсолютную и относительную погрешности определения по известным формулам.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента тимола  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  при его броматометрическом определении и  $T(\text{KBrO}_3/\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})$  для раствора титранта с  $C(1/6 \text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 0,1$  моль/л, если в реакции бромирования 1 молекулы тимола участвуют 2 молекулы брома (число атомов брома, участвующих в реакции электрофильного замещения, равно 4).

*Ответ:* 37,556 г/моль; 0,00376 г/мл.

2. Приготовили раствор бромат-бромидной смеси с ориентировочной концентрацией  $C(1/6 \text{ BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 0,1$  моль/л. На титрование иода, выделившегося при взаимодействии 10 мл смеси с калий иодидом, пошло 9,8 мл раствора натрий тиосульфата с молярной концентрацией эквивалента 0,115 моль/л.

Вычислите молярную концентрацию эквивалента, титр и поправочный коэффициент бромат-бромидной смеси.

Ответ: 0,1127 моль/л; 0,00537 г/мл; 1,127.

3. Рассчитайте массу тимола  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  в растворе объёмом 50 мл при его прямом бромометрическом определении. К аликвоте 5 мл прибавили избыток калий бромида, раствор  $\text{HCl}$ , индикатор метилоранж. На титрование пошло 7,8 мл раствора калий бромата с молярной концентрацией эквивалента 0,12 моль/л. Фактор эквивалентности тимола равен  $1/4$ .

Ответ: 0,3516 г.

4. Каковы масса и массовая доля резорцина  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  в препарате, если навеску массой 0,2500 г растворили в мерной колбе на 100 мл, для титрования взяли аликвоты по 5 мл, прибавили 10 мл бромат-бромидной смеси с молярной концентрацией эквивалента 0,1016 моль/л и раствор хлороводородной кислоты. После прибавления к смеси избытка раствора калий иодида на титрование выделившегося иода пошло в среднем 3,6 мл раствора натрий тиосульфата с молярной концентрацией эквивалента 0,098 моль/л. Фактор эквивалентности резорцина равен  $1/6$ .

Ответ: 97,1%.

5. Рассчитайте содержание (в %)  $\text{As}_2\text{O}_3$  в навеске массой 0,0983 г, если на титрование раствора препарата при добавлении концентрированной серной кислоты и калий бромида пошло 6,7 мл раствора калий бромата. При стандартизации 5 мл титранта затрачено 4,5 мл раствора натрий тиосульфата с молярной концентрацией эквивалента 0,1052 моль/л.

Ответ: 31,92%.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чём заключается бромометрический метод анализа?

2. Почему раствор брома не может служить в качестве титранта?
3. Какова сущность метода броматометрии?
4. Как приготовить и стандартизировать раствор титранта калий бромата?
5. Что такое бромат-бромидная смесь? Как проводится её стандартизация?
6. В чём сходство и различие определения конечной точки титрования в бромометрии и броматометрии?
7. Напишите основные реакции бромометрии на примере определения натрий салицилата и броматометрии на примере определения содержания оксида мышьяка (III) (ОВР уравнийте методом ионно-электронного баланса).
8. На чём основано действие применяемых в бромометрии и броматометрии некоторых кислотно-основных индикаторов? Можно ли их рассматривать как необратимые окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы?
9. Какие обратимые индикаторы вы знаете? Что такое «холостой опыт»?
10. В чём заключается иодометрическое окончание бромат-бромидного титрования? Как фиксируется конечная точка титрования?
11. Приведите примеры прямого, заместительного и обратного (с иодометрическим окончанием) титрования в бромометрии.
12. Какие лекарственные препараты можно количественно определять методом бромометрии и броматометрического титрования?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. СТАНДАРТИЗАЦИЮ БРОМАТ-БРОМИДНОЙ СМЕСИ ПРОВОДЯТ МЕТОДОМ ТИТРОВАНИЯ
  - 1) прямого
  - 2) заместительного
  - 3) обратного

2. В БРОМО- И БРОМАТОМЕТРИИ ПРИМЕНЯЮТ ИНДИКАТОРЫ

- 1)кислотно-основные
- 2)металлохромные
- 3)редокс-индикаторы

3. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ТИМОЛА ПРИ ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОМ БРОМОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАВЕН

- 1)1
- 2)1/2
- 3)1/4

4. САЛИЦИЛОВУЮ КИСЛОТУ И ЕЁ СОЛИ ПРИ БРОМАТ-БРОМИДНОМ ТИТРОВАНИИ АНАЛИЗИРУЮТ МЕТОДОМ ТИТРОВАНИЯ

- 1)прямого
- 2)заместительного
- 3)обратного

5. БРОМАТ-БРОМИДНОЕ ТИТРОВАНИЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ СОЛЕЙ ПРОВОДИТСЯ В СРЕДЕ

- 1)кислой
- 2)нейтральной
- 3)щелочной

## 5.4. НИТРИТОМЕТРИЯ

### МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

Нитритометрическое титрование – фармакопейный метод количественного определения веществ, использующий в качестве титранта раствор натрий нитрита  $\text{NaNO}_2$ . Нитритометрическое титрование применяют для определения неорганических веществ: олова (II), мышьяка (III), железа (II) и органических ароматических нитро- и аминопроизводных. В фармацевтическом анализе нитритометрически определяют такие препараты как анестезин, новокаин, новокаинамид, дикаин, наганин, норсульфазол, парацетамол, стрептоцид, сульгин, сульфадимезин, сульфацил-натрий, уротропин. Определяют ароматические нитросоеди-

нения, которые первоначально восстанавливают до аминов, а затем титруют натрий нитритом. Например, так определяют содержание левомицетина.

**Цель:** закрепить знания теоретических основ нитритометрического титрования, получить практические навыки применения данного метода для анализа различных веществ, в том числе и лекарственных препаратов.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Основные химические процессы, лежащие в основе нитритометрического титрования.
2. Титрант нитритометрии, его характеристика, приготовление раствора титранта, методы стандартизации.
3. Условия нитритометрических определений.
4. Индикация метода.
5. Применение метода в анализе различных веществ.

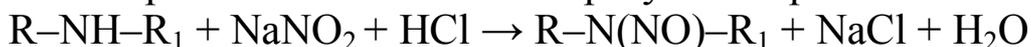
## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве титранта в нитритометрии используют раствор натрий нитрита.

Нитритометрическое определение первичных ароматических аминов основано на специфической для них реакции диазотирования, которая осуществляется непосредственным титрованием раствором натрий нитрита в кислой среде. Продуктами реакций первичных ароматических аминов являются соли диазония:



Вторичные ароматические амины образуют нитрозоамины:



Для определения неорганических соединений используют окислительные свойства титранта:



Определяют ряд восстановителей с окислительно-восстановительным потенциалом менее 0,99 В, например, Sn (II), As (III), Fe (II) и др.

Раствор титранта готовят с приблизительной концентрацией, после чего стандартизируют прямым титрованием точной навес-

ки сульфаниловой кислоты, либо обратным титрованием раствора калий перманганата.

### ***Условия нитритометрических определений***

1. *pH-среды.* Реакции диазотирования и нитрозирования аминов протекают в кислой среде.

2. Нитрит-ионы в кислой среде *неустойчивы* и разлагаются с образованием оксидов азота:



Поэтому, при проведении нитритометрических определений *раствор натрий нитрита прибавляют к кислому титруемому раствору*, но сам раствор натрий нитрита *не подкисляют*.

3. *Катализатор.* Скорости реакций диазотирования и нитрозирования невысоки, поэтому титрование проводят в присутствии катализатора КВг и очень медленно, вблизи точки эквивалентности скорость титрования не должна превышать 0,05 мл/с (одна капля в секунду).

### ***Индикация конечной точки титрования***

Конечную точку титрования определяют, применяя *внутренние* и *внешние* индикаторы. В качестве *внутреннего* используют редокс-индикатор тропеолин 00, преимущественно в смеси с метиленовым синим. *Внешним* индикатором служит иодидкрахмальная бумага.

## **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

*Оборудование:* аналитические и лабораторные электронные весы, бюретки, градуированные пипетки, мерные колбы на 50 мл, колбы для титрования на 100 мл, капельные пипетки.

*Реактивы:*

калий перманганат  $\text{KMnO}_4$ ,  $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,05$  моль/л, титрованный раствор,

серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М раствор,

хлороводородная кислота  $\text{HCl}$ , 6 М раствор,

натрий нитрит  $\text{NaNO}_2$ ,  $C(\text{NaNO}_2) = 0,05$  моль/л, титрованный раствор,

сульфаниловая кислота  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ,

калий бромид  $\text{KBr}$ ,

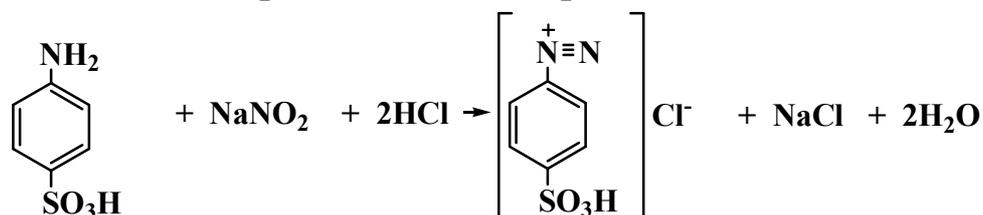
тропеолин 00, 1% -ный спиртовый раствор,  
метиленовый синий, 1%-ный спиртовый раствор.

### ***Стандартизация раствора титранта натрий нитрита***

Раствор натрий нитрита готовят с приблизительной концентрацией, точную концентрацию устанавливают прямым титрованием точной навески сульфаниловой кислоты или раствором калий перманганата обратным титрованием с иодометрическим окончанием.

#### *Стандартизация по сульфаниловой кислоте*

В основе стандартизации лежит реакция:



$M(\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}) = 173,20$  г/моль. Факторы эквивалентности сульфаниловой кислоты и натрий нитрита равны 1, т.к. они реагируют в соотношении 1:1.

*Методика.* Навеску сульфаниловой кислоты массой 0,0500 г взвешивают на аналитических весах, переносят в колбу для титрования, смешивают с 0,025 г  $\text{NaHCO}_3$  и растворяют в 10 мл очищенной воды. Прибавляют 3 мл 4 М раствора  $\text{HCl}$ , 0,250 г катализатора  $\text{KBr}$ , полученный раствор перемешивают, добавляют 5 капель метиленового синего и 8 капель тропеолина 00. Титруют раствором натрий нитрита до перехода окраски из красно-фиолетовой в голубую. Скорость реакции диазотирования невысока, поэтому титрование ведут медленно при интенсивном перемешивании. Проводят три параллельных титрования. На основании массы каждой оттитрованной навески сульфаниловой кислоты и затраченного объема натрий нитрита рассчитывают его концентрацию:

$$C(\text{NaNO}_2) = \frac{m(\text{сульф.к.})}{M(\text{сульф.к.}) \cdot V(\text{NaNO}_2)} \quad (\text{моль/л})$$

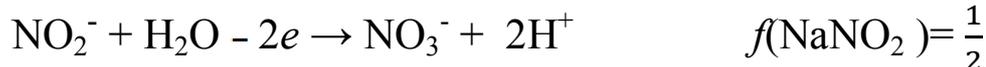
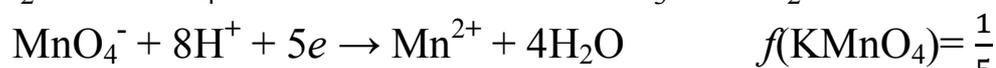
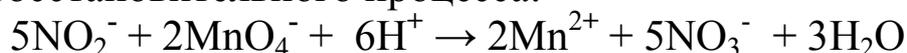
На основании трех значений концентраций натрий нитрита рассчитывают среднее значение и определяют титр  $\text{NaNO}_2$  и титр по определяемому веществу новокаину.

$$T(\text{NaNO}_2) = \frac{C(\text{NaNO}_2) \cdot M(\text{NaNO}_2)}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

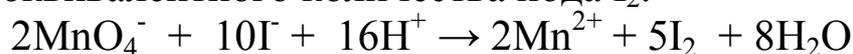
$$T(\text{NaNO}_2/\text{новокаин}) = \frac{C(\text{NaNO}_2) \cdot M(\text{новокаин})}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

*Стандартизация по титрованному раствору  
калий перманганата*

*Методика.* К 10 мл аликвоты калий перманганата мерной пробиркой прибавляют 5 мл 2 М раствора серной кислоты и *после этого* вносят 5 мл аликвоты раствора натрий нитрита. Раствор оставляют на 15-20 минут для полного протекания окислительно-восстановительного процесса:



Затем добавляют 5 мл 10%-ного раствора калий иодида, и вновь оставляют на 5 минут в темном месте. При этом избыточный калий перманганат взаимодействует с калий иодидом с образованием эквивалентного количества иода  $\text{I}_2$ .



Выделившийся иод титруют раствором натрий тиосульфата в присутствии крахмала, который добавляют в конце титрования, когда титруемый раствор становится соломенно-желтым. Титрование заканчивают при обесцвечивании синего раствора. По результатам трех титрований рассчитывают средний объем раствора натрий тиосульфата, пошедшего на титрование.

Закон эквивалентов для данного определения можно записать следующим образом:

$$n(1/5\text{KMnO}_4) = n(1/2\text{NaNO}_2) + n(1/2\text{I}_2)$$

Зная, что  $n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ , закон эквивалентов принимает следующий вид:

$$n(1/5\text{KMnO}_4) = n(1/2\text{NaNO}_2) + n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Отсюда:

$$n(1/2\text{NaNO}_2) = n(1/5\text{KMnO}_4) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

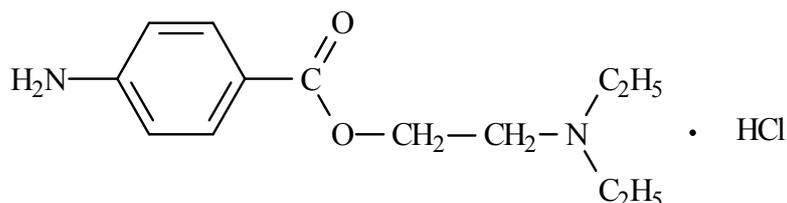
Молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию натрий нитрита рассчитывают по формулам:

$$C(1/2 \text{NaNO}_2) = \frac{C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{NaNO}_2)}$$

$$C(\text{NaNO}_2) = \frac{1}{2} C(1/2 \text{NaNO}_2) \text{ (моль/л)}$$

### Определение массовой доли новокаина

Новокаин – сложный эфир *n*-аминобензойной кислоты и диэтиламиноэтилового спирта.

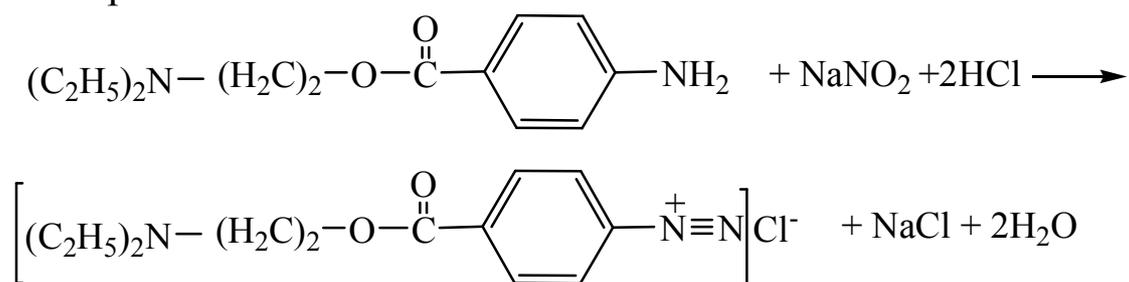


*[2-(Диэтиламино)этил]-4-аминобензоата гидрохлорид*

$$M(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}) = 272,78 \text{ г/моль}$$

Новокаин применяют для инфильтрационной и проводниковой анестезии, а также для усиления обезболивающего эффекта при общей анестезии, для снятия болей при язвенной болезни желудка, двенадцатиперстной кишки и др.

Количественное определение новокаина можно провести методом кислотно-основного титрования, но основным методом количественного анализа новокаина – это нитритометрия. Нитритометрическое определение новокаина основано на реакции диазотирования:



Факторы эквивалентности новокаина и натрия нитрита в данной реакции равны единице, так как они реагируют в соотношении 1:1.

*Методика.* Навеску новокаина массой 0,3000 г взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу объемом 50 мл, растворяют в смеси 10 мл очищенной воды и 10 мл 4 М раствора HCl, вносят 1 г KBr, перемешивают, доводят объем раствора в колбе водой до метки, вновь перемешивают. Аликвоту

полученного раствора 5 мл переносят в колбу для титрования, добавляют 4 капли раствора тропеолина 00 и 2 капли раствора метиленовой сини и титруют раствором натрий нитрита при непрерывном перемешивании титруемого раствора до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую. Титрование следует проводить медленно. Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объем натрий нитрита, пошедшего на титрование. На основании полученных результатов проводят расчет массовой доли новокаина.

$$W(\%) = \frac{C(\text{NaNO}_2) \cdot M(\text{новокаина}) \cdot \bar{V}(\text{NaNO}_2) \cdot 100\%}{1000 \cdot m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

или

$$W(\%) = \frac{T(\text{NaNO}_2/\text{новокаин}) \cdot \bar{V}(\text{NaNO}_2) \cdot 100\%}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

### ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Рассчитайте массу  $\text{NaNO}_2$ , необходимую для приготовления 1 л 0,1 М раствора.

Ответ: 6,9 г.

2. Рассчитайте массу  $\text{NaNO}_2$ , необходимую для приготовления 1 л раствора с титром по анестезину равным 0,01652 г/мл. Анестезин – это этиловый эфир 4-аминобензойной кислоты ( $M(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2) = 165,189$  г/моль).

Ответ: 6,9 г.

3. Точную навеску сульфаниловой кислоты массой 0,2 г перенесли в колбу для титрования, растворили в небольшом объеме воды в присутствии  $\text{NaHCO}_3$ . На титрование полученного раствора в присутствии  $\text{HCl}$  и  $\text{KBr}$  израсходовали 11,35 мл раствора  $\text{NaNO}_2$ .

Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента  $\text{NaNO}_2$  в растворе. Напишите уравнение протекающей реакции. Вычислите поправочный коэффициент раствора натрий нитрита, если для анализа был необходим 0,1 М раствор.

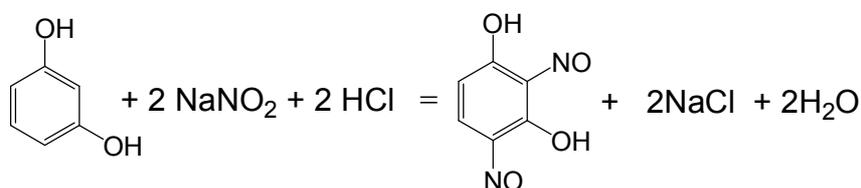
Ответ: 0,1017 г/моль; 1,017.

4. Точную навеску новокаина гидрохлорида массой 1,657 г растворили и разбавили водой в мерной колбе объемом 50 мл. На титрование 5 мл аликвоты раствора новокаина в присутствии HCl и KBr израсходовали 6,05 мл 0,1 М раствора NaNO<sub>2</sub>.

Рассчитайте массовую долю новокаина гидрохлорида в препарате. Напишите уравнение протекающей реакции.

Ответ: 99,59%.

5. Точную навеску *m*-резорцина массой 0,709 г растворили и разбавили водой в мерной колбе объемом 50 мл. На титрование 5 мл аликвоты в присутствии HCl и KBr израсходовали 12,57 мл 0,1 М раствора NaNO<sub>2</sub>. При этом протекает реакция нитрозирования:



Вычислите массовую долю *m*-резорцина в навеске препарата.

Ответ: 97,59%.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента натрия нитрита в его реакции с: а) калий перманганатом; б) сульфаниловой кислотой. Ответ обоснуйте.

2. Каковы основные условия нитритометрических определений ароматических аминов?

3. Какие приемы индикации конечной точки титрования применяют в нитритометрии?

4. Почему следует избегать подкисления растворов натрия нитрита?

5. Приведите примеры практического применения нитритометрического титрования.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КТТ ПРИ НИТРИТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРВИЧНУЮ

АРОМАТИЧЕСКУЮ АМИНОГРУППУ, ПРОВОДЯТ С ПОМОЩЬЮ

- 1) внутренних индикаторов (тропеолин 00 в смеси с метиленовым синим)
- 2) внешнего индикатора – иодидкрахмальной бумаги
- 3) металлохромных индикаторов

2. ФАКТОР ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ НАТРИЙ НИТРИТА В ЕГО РЕАКЦИИ С КАЛИЙ ПЕРМАНГНАТОМ РАВЕН

- 1) 1
- 2) 1/2
- 3) 1/5

3. ДЛЯ СТАНДАРТИЗАЦИИ ТИТРАНТА НАТРИЙ НИТРИТА ИСПОЛЬЗУЮТ

- 1) титрованный раствор калий перманганата
- 2) натрий тетраборат
- 3) сульфаниловую кислоту

4. НИТРИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОВОКАИНА ПРОВОДЯТ МЕТОДОМ ТИТРОВАНИЯ

- 1) прямого
- 2) заместительного
- 3) обратного

5. РЕАКЦИЯ ДИАЗОТИРОВАНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ ПРОХОДИТ В СРЕДЕ

- 1) кислой
- 2) нейтральной
- 3) щелочной

## Тема 6

# КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

### МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

Фармакопейные методы комплексиметрического титрования (меркуриметрия, цианометрия, фторометрия) используют для определения галогенид-, цианид-, тиоционат-ионов, цианидных комплексов серебра, ртути, кобальта, никеля, фторидных комплексов алюминия, циркония (IV), тория (IV) и др.

Среди методов комплексиметрического титрования наибольшее применение имеет комплексонометрия. Комплексонометрия – фармакопейный метод, который используется в фармацевтическом анализе для определения препаратов кальция: хлорида, глюконата, лактата; препаратов цинка: оксида, сульфата; магний сульфата, основного нитрата висмута и др. Метод используют для определения жёсткости воды, обусловленной суммой солей магния и кальция, для очистки и консервации крови. Комплексоны применяют в качестве детоксицирующих средств при отравлении солями тяжёлых металлов и редкоземельных элементов: свинца, ртути, кобальта, кадмия, иттрия, церия, урана и др. Для этих целей используют в виде внутривенных инъекций препарат тетацин кальция, в состав которого входит комплексон III.

Метод универсален, им определяют более 40 элементов периодической системы Д.И. Менделеева: магний, кальций, стронций, барий, медь (II), цинк, хром (III), алюминий, кадмий, висмут (III), марганец (II), железо (II), никель (II), галлий (III), индий (III), германий (III) и редкоземельные элементы в различных объектах, анализируют сплавы, металлы, руды и минералы. Комплексонометрия обладает достаточной чувствительностью ( $C_{\min} = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л), точностью, хорошей избирательностью и воспроизводимостью.

**Цель:** изучить методы комплексиметрического титрования, освоить практические навыки приготовления стандартных растворов и титрантов методов, методики определений для решения различных аналитических задач.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Теоретические основы комплексиметрического и комплексонометрического титрования.
2. Требования к реакциям комплексиметрического титрования.
3. Классификация методов комплексиметрического титрования.
4. Стандартное вещество, титрант и индикаторы меркуриметрии.
5. Условия комплексонометрических определений.
6. Приготовление стандартных растворов и титранта комплексонометрического титрования.
7. Стандартизация титранта раствора ЭДТА.
8. Характеристика металлохромных индикаторов, механизм их действия.
9. Применение комплексиметрии в анализе различных веществ и лекарственных препаратов.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Комплексиметрия (комплексометрия) – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций образования устойчивых растворимых комплексов между определяемым катионом металла-комплексообразователя и титрантом.

Реакцию комплексообразования схематически можно представить в виде (без указания зарядов реагентов):



где M – катион металла-комплексообразователя; L – лиганд, находящийся в растворе титранта;  $ML_n$  – комплекс, образующийся в результате реакции.

### ***Требования к реакциям, применяемым в комплексиметрии***

1. ***Стехиометричность.*** В результате реакции должен образовываться один продукт с известным стехиометрическим составом. Реакцию комплексообразования можно применять, если число лигандов не более двух ( $ML_2$ ). Многие полидентатные лиганды, например, в комплексонах, реагируют с ионами металлов чаще всего в стехиометрическом соотношении 1:1

(M:L). Побочные реакции при титровании должны отсутствовать.

2. *Полнота протекания реакции.* Реакция, лежащая в основе титрования, должна протекать практически до конца, не менее, чем на 99,99%. Для этого необходимо, чтобы константа устойчивости  $\beta$  образующегося комплекса ML имела высокое значение  $\beta \geq 10^8$ .

3. *Достаточная скорость.* Равновесное состояние реакции должно устанавливаться практически мгновенно.

4. *Отчётливая индикация конечной точки титрования.*

### ***Классификация методов комплексиметрического титрования***

Методы комплексиметрии (комплексометрии) классифицируют в зависимости от природы образующихся комплексов.

1. *Меркуриметрия* или *меркуриметрическое титрование.* Метод фармакопейный, основан на использовании реакций образования устойчивых слабо диссоциирующих растворимых комплексов титранта солей ртути (II) с галогенид-, цианид-, тиоцианат-ионами.

2. *Цианометрия* или *цианометрическое титрование.* Метод фармакопейный, основан на использовании реакций образования растворимых устойчивых, слабо диссоциирующих цианидных комплексов серебра, цинка, ртути, кобальта, никеля, содержащих в качестве лигандов цианогруппы  $CN^-$ .

3. *Фторометрия* или *фторометрическое титрование.* Метод основан на реакциях образования фторидных комплексов металлов: алюминия, циркония (IV), тория (IV) и др.

4. *Комплексонометрия* или *комплексонометрическое титрование.* Метод основан на использовании реакций образования комплексонов – комплексных соединений катионов металлов с комплексонами. Из всех перечисленных методов комплексиметрического титрования комплексонометрия получила наибольшее распространение в химическом и фармацевтическом анализах.

## **МЕРКУРИМЕТРИЯ**

Метод меркуриметрического титрования используют для определения хлоридов, реже – иодидов, бромидов, цианидов,

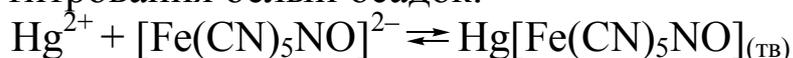
тиацианатов. Преимущественно это метод определения хлорид-ионов:



Анализируемый раствор, содержащий определяемый ион, титруют стандартизированным раствором титранта  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Стандартизацию титранта проводят обычно по стандартному раствору  $\text{NaCl}$ .

В качестве индикаторов в меркуриметрии используют *нитропруссид натрия*  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *дифенилкарбазон*, *дифенилкарбазид* и некоторые другие соединения.

Нитропруссид натрия образует с катионами  $\text{Hg}^{2+}$  в конечной точке титрования белый осадок:



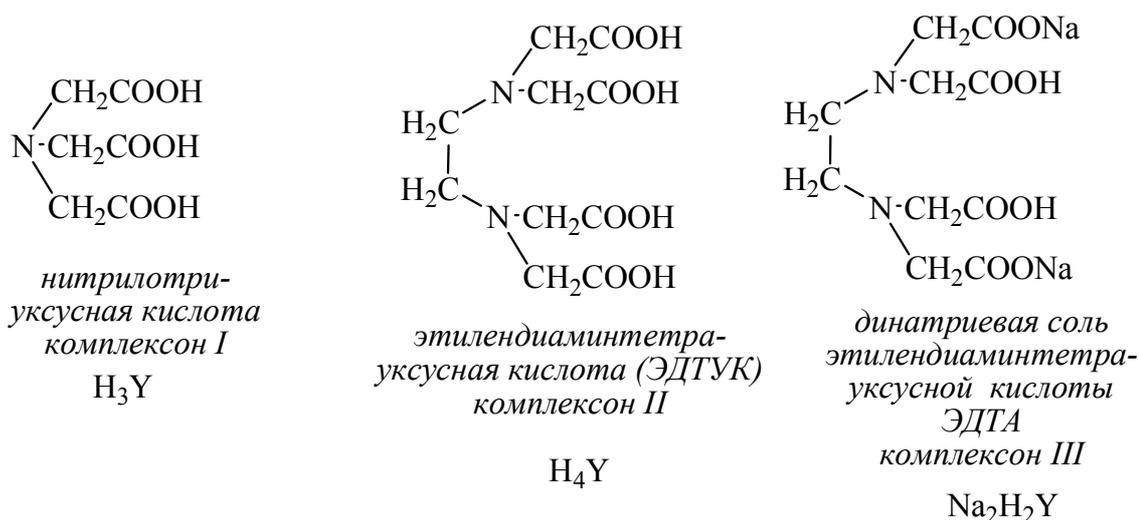
Дифенилкарбазон  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}$  образует с  $\text{Hg}^{2+}$ -ионами в КТТ комплексы сине-фиолетового цвета. Титрование прекращают при появлении синей окраски раствора.

Метод в сравнении с аргентометрией имеет ряд достоинств: возможно проведение анализа в кислой среде, меньшее количество ионов оказывает мешающее действие. Нитрат ртути менее дорогостоящий реактив, чем нитрат серебра, применяемый для определения тех же анионов. Однако необходимо помнить, что соединения ртути токсичны, поэтому работа с ними требует большой осторожности.

## КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

### *Комплексоны*

Комплексоны – это чаще всего многоосновные аминополикарбоновые кислоты и их соли, анионы которых выступают в роли полидентатных хелатообразующих лигандов и образуют со многими катионами металлов комплексообразователей устойчивые, растворимые, бесцветные комплексы хелатного строения – комплексоны. Комплексоны были предложены Г.Шварценбахом в 1945 г. Известно несколько десятков комплексонов.



Органический анион комплексонов обозначают символом Y с соответствующим зарядом и степенью протонирования, поэтому комплексоны сокращенно обозначают символическими формулами  $H_3Y$ ,  $H_4Y$ , и т.д.

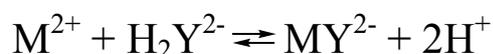
В практике анализа чаще всего применяют комплексон III в связи с его лучшей растворимостью в воде и образованием более прочных комплексов с ионами металлов.

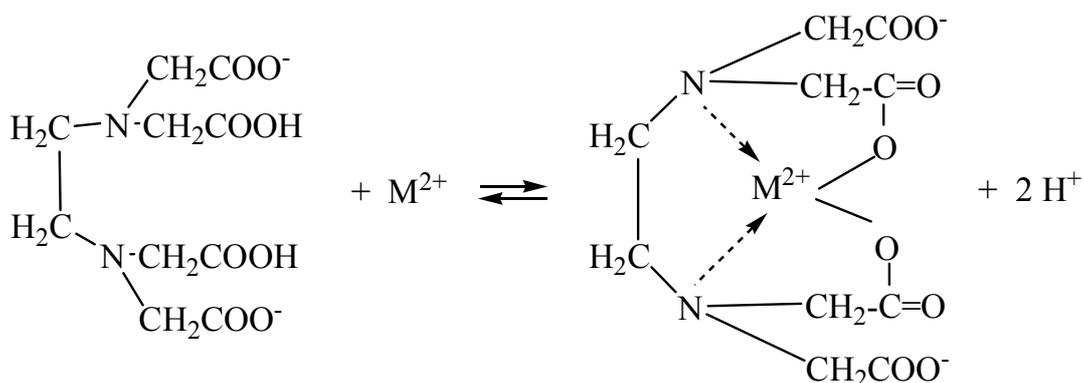
### **Комплексоны**

*Комплексоны* называют комплексы ионов металлов с комплексонами, при этом комплексоны в большинстве случаев содержат один хелатообразующий лиганд, связанный с одним катионом металла-комплексообразователя; таким образом, состав комплексонов соответствует мольному соотношению металл : лиганд – 1:1.

Высокая устойчивость комплексонов обусловлена наличием в молекуле ЭДТА шести функциональных групп с донорными атомами азота и кислорода. Поэтому в комплексонах ЭДТА проявляет себя как гексадентатный лиганд, заполняющий координационную сферу ионов металла с КЧ = 4 – 6 и образующий октаэдрические комплексы, содержащие несколько пятичленных циклов. Наличие хелатных циклов в комплексонах увеличивает их устойчивость.

Уравнение реакции образования комплексона иона металла имеет вид:





Ионы металла замещают ионы водорода карбоксильных групп и образуют донорно-акцепторные связи с двумя атомами азота.

Величина константы устойчивости комплексов зависит от природы катиона металла, его заряда, электронной конфигурации, состава комплекса, температуры и меняется в зависимости от pH среды.

Наиболее устойчивые комплексы ЭДТА образует с многозарядными ионами *p*- и *d*-элементов в кислой среде:

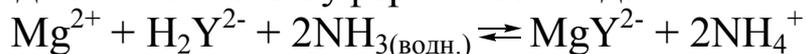
комплексонат	AlY <sup>-</sup>	CrY <sup>-</sup>	FeY <sup>-</sup>	BiY <sup>-</sup>
<i>lg β</i>	16,5	23,0	24,23	27,4

Многие катионы металлов, в том числе *s*-элементов (кроме щелочных), образуют достаточно устойчивые комплексы в щелочной среде при pH = 10-12:

комплексонат	BaY <sup>2-</sup>	SrY <sup>2-</sup>	MgY <sup>2-</sup>	CaY <sup>2-</sup>
<i>lg β</i>	7,8	8,8	9,12	10,6

Это значение pH создается и поддерживается постоянным с помощью аммиачного буферного раствора (NH<sub>3(водн.)</sub> + NH<sub>4</sub>Cl), который связывает ионы водорода, выделяющиеся при реакциях комплексообразования катионов металлов с индикатором и комплексонами.

Уравнение реакции комплексообразования ЭДТА с Mg<sup>2+</sup>-ионом в среде аммиачного буфера имеет вид:



Комплексонометрическое определение щелочно-земельных элементов и магния является большим достоинством метода.

### ***Индикаторы комплексонометрического титрования***

В комплексонометрии преимущественно используют металлохромные индикаторы. Это слабые протолиты, обратимо образующие с ионами определяемых металлов окрашенные ком-

плексы, цвет которых отличается от цвета свободного индикатора.

*Требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам*

1. Индикаторы должны образовывать достаточно прочные окрашенные растворимые комплексы с определяемыми катионами металлов в соотношении  $M : Ind = 1:1$ .

2. Комплексы катионов металлов с индикатором должны быть менее устойчивыми, чем комплексы тех же катионов с комплексоном, т.е. должно выполняться условие:

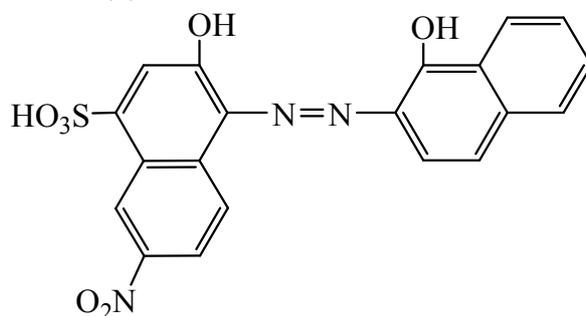
$$\beta_{MY} > \beta_{MInd}$$

3. Изменение окраски раствора в КТТ должно быть контрастным и устойчивым.

4. Комплексы определяемых катионов с индикатором должны быть кинетически лабильными, т.е. быстро разрушаться под действием прибавляемого титранта.

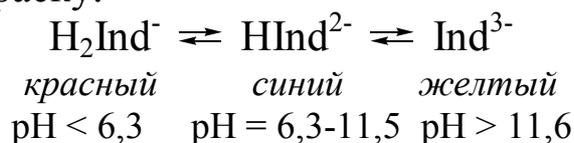
*Примеры металлохромных индикаторов*

*Эриохром черный Т (ЭХЧ-Т)* (кислотный хромовый черный специальный) – 1-(1-окси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфо кислота. ЭХЧ-Т – это чёрный или тёмно-коричневый порошок, малорастворимый в воде.



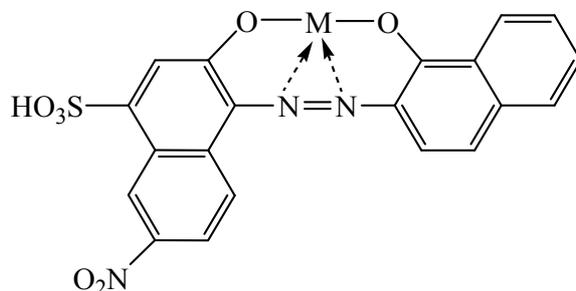
Применяется в виде 0,05-5%-ного спиртового раствора или, вследствие нестойкости раствора, в сухой смеси с NaCl (1: 200).

Индикатор относится к группе азокрасителей, является слабой трёхосновой кислотой:  $pK_1 = 4$ ;  $pK_2 = 6,4$ ;  $pK_3 = 11,5$ . В водных растворах в зависимости от pH ионные формы индикатора имеют разную окраску:



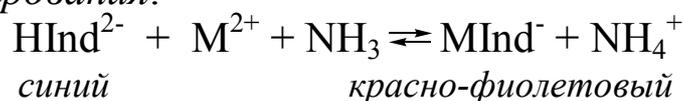
Наиболее удобным и контрастным для фиксации КТТ является переход синий  $\leftrightarrow$  красный. Индикатор образует с ионами многих металлов:  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  и др. комплексы красно-фиолетового цвета при  $pH = 9 - 10$ . Для этого к

анализируемому раствору, содержащему ион какого-либо металла, до начала титрования добавляется индикатор и аммиачная буферная смесь. Ионы металла замещают ионы водорода гидроксигрупп индикатора и образуют координационные связи с двумя атомами азота. Комплексы имеют вид:



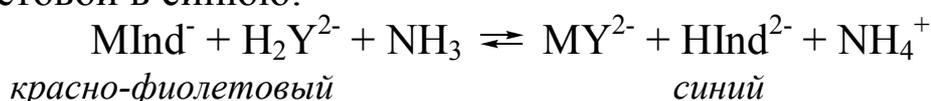
Схемы реакций:

1. До титрования:



В процессе титрования раствором комплексона менее прочный окрашенный комплекс  $\text{MInd}^-$  постепенно переходит в более прочный бесцветный комплекс  $\text{MY}^{2-}$  ( $\beta_{\text{MY}} > \beta_{\text{MInd}}$ ).

2. Вблизи ТЭ при прямом титровании происходит разрушение комплекса  $\text{MInd}^-$  и окраска раствора изменяется из красно-фиолетовой в синюю:



*Кислотный хромовый темно-синий* – 2-(2-оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота относится к группе азокрасителей. Эта слабая трехосновная кислота используется для определения ионов:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  при  $\text{pH} = 9-10$ ; ионов  $\text{Ca}^{2+}$  при  $\text{pH} = 12$ . Комплексы катионов этих металлов с индикатором окрашены в красно-фиолетовый цвет. В КТТ окраска раствора при прямом титровании изменяется до сине-фиолетовой.

*Мурексид* – однозамещенная аммонийная соль пурпурной (5,5'-нитрилодибарбитуровой) кислоты. При  $\text{pH} = 9$  индикатор имеет красно-фиолетовый цвет, при  $\text{pH} = 9-10,3$  – фиолетовый, при  $\text{pH} = 10,3$  – сине-фиолетовый цвет. Комплексы мурексида с  $\text{Ni}^{2+}$ -ионами имеют желтый цвет, желто-оранжевый с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , красный цвет с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . Индикатор применяют для определения ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  при  $\text{pH} = 8-9$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и других катионов металлов при  $\text{pH} \geq 12$ . Индикатор

применяют в виде 1%-ного водного раствора или в виде смеси 1:500 с NaCl.

*Флуорексон (кальцеин)* – металлофлуоресцентный индикатор, имеющий в форме комплекса с  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Ba}^{2+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ -ионами желто-зеленую флуоресценцию.

### ***Кривые комплексометрического титрования***

Кривые комплексометрического титрования представляют собой графическую зависимость  $pM$  от объёма прибавляемого титранта или от степени оттитрованности раствора.  $pM = -\lg[M]$  – показатель равновесной концентрации катионов металла в растворе.

Интервал перехода окраски применяемого металлохромного индикатора, равный  $\Delta pM = \lg \beta_{MInd} \pm 1$ , должен находиться внутри скачка на кривой титрования. Наиболее резкий переход окраски наблюдается при  $pM = \lg \beta_{MInd}$ . Таким образом, интервал изменения цвета индикатора определяется значением константы устойчивости комплекса  $MInd$ .

Кривые титрования обычно симметричны относительно ТЭ, т.к. образующиеся комплексы имеют соотношение  $M:L = 1:1$ . Чем больше скачок на кривой титрования, тем надёжнее можно фиксировать КТТ визуальным индикаторным методом.

На величину скачка титрования влияют следующие факторы:

1. *Константа устойчивости комплексонов  $\beta$* . Чем больше значение  $\beta$ , тем больше скачок титрования.

2. *Концентрация титруемого иона металла и титранта*. Чем больше концентрация реагентов, тем больше величина скачка титрования.

3. *pH раствора*. Скачок титрования для комплексонов катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в щелочной среде при  $pH = 8-10$  значительно больше, чем в кислой. Катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и другие трёх- и четырёхзарядные ионы имеют большой скачок при титровании в кислой среде при  $pH = 2$ .

## **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

*Оборудование:* аналитические электронные весы, бюретки, градуированные пипетки, мерные колбы на 50 мл, колбы для титрования на 100 мл, капельные пипетки.

*Реактивы:*

магний сульфат  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ , 0,02М раствор,  
ЭДТА (трилон Б), 0,02 М раствор,  
аммиачный буферный раствор с  $pH = 10$  (67 г  $NH_4Cl$  и 570 мл  
25%-ного раствора  $NH_3$  в 1 л раствора),  
эриохром черный Т (ЭХЧ-Т, смесь с натрий хлоридом в соотно-  
шении 1:200).

### ***Приготовление раствора титранта ЭДТА***

В качестве титранта метода применяют растворы ЭДТА с молярной концентрацией 0,1-0,01 моль/л.

ЭДТА –  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ , дигидрат динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты – белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, устойчив на воздухе.

$M(ЭДТА) = 372,24$  г/моль.

Раствор титранта готовят:

1) по точной навеске химически чистого (х.ч.) ЭДТА.

Массу навески рассчитывают по формуле:

$$m(ЭДТА) = C(ЭДТА) \cdot M(ЭДТА) \cdot V \quad (г)$$

*Методика.* Рассчитанную навеску ЭДТА взвешивают на аналитических весах и растворяют в мерной колбе требуемого объёма. Титр и молярную концентрацию раствора рассчитывают по формулам:

$$T(ЭДТА) = \frac{m(ЭДТА)}{V} \quad (г/мл)$$

$$C(ЭДТА) = \frac{T(ЭДТА) \cdot 1000}{M(ЭДТА)} \quad (моль/л)$$

2) из фиксанала;

3) по приблизительной навеске раствор готовят из ЭДТА меньшей степени чистоты.

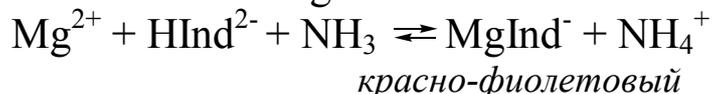
*Методика.* Рассчитанную навеску взвешивают, растворяют в очищенной воде, затем стандартизируют по первичным стандартным растворам магний сульфата или цинк сульфата, приготовленным растворением металлов Mg или Zn в концентрированной серной кислоте.

### ***Стандартизация раствора титранта ЭДТА***

Стандартизацию титранта проводят прямым титрованием по первичному стандартному раствору магний сульфата.

*Методика.* В колбу для титрования градуированной пипеткой помещают аликвоту 5 мл стандартного раствора магний

сульфата, прибавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, 1 микрошпатель индикатора эриохрома чёрного Т, тщательно перемешивают до полного растворения индикаторной смеси. Растворы в колбах окрашиваются в красно-фиолетовый цвет в связи с образованием комплексов  $Mg^{2+}$ -ионов с ионами индикатора:



Далее титруют раствором ЭДТА. В процессе титрования образуется растворимый устойчивый, бесцветный комплекс  $Mg^{2+}$ -ионов с ЭДТА состава  $MgY^{2-}$ :



В КТТ менее устойчивый комплекс  $MgInd^-$  полностью разрушается с образованием стабильного комплекса  $MgY^{2-}$  и растворы приобретают синюю окраску свободного индикатора.

Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объём раствора ЭДТА, пошедшего на титрование. Молярную концентрацию и титр раствора ЭДТА определяют по формулам:

$$n(MgSO_4) = n(ЭДТА)$$

$$C(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4) = C(ЭДТА) \cdot \bar{V}(ЭДТА)$$

$$C(ЭДТА) = \frac{C(MgSO_4) \cdot V(MgSO_4)}{\bar{V}(ЭДТА)} \quad (\text{моль/л})$$

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

### **Определение массы $Pb^{2+}$ -ионов в растворе**

Определение проводят методом обратного титрования. Этот способ применяют тогда, когда реакция образования комплексоната протекает медленно или когда невозможно подобрать подходящий индикатор.

К анализируемому раствору, содержащему  $Pb^{2+}$ -ионы, прибавляют точно измеренный избыток раствора титранта ЭДТА. Избыток не вступившего в реакцию ЭДТА оттитровывают стандартным раствором цинк сульфата в присутствии индикатора ЭХЧ-Т до изменения окраски титруемого раствора от синей до красно-фиолетовой.

В анализируемом растворе протекают реакции.

1. До титрования в присутствии аммиачной буферной смеси при  $pH = 8-10$  образуется бесцветный комплекс  $PbY^{2-}$

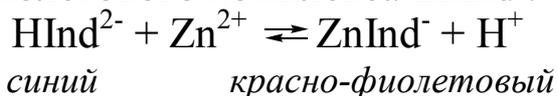


Раствор в колбе окрашен в синий цвет свободных ионов  $\text{HInd}^{2-}$ .

2. При титровании исследуемого раствора стандартным раствором цинк сульфата избыток ЭДТА образует бесцветный комплекс  $\text{ZnY}^{2-}$ :



3. В ТЭ все анионы  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  оттитровываются, поэтому прибавление первой избыточной капли раствора  $\text{ZnSO}_4$  приводит к образованию красно-фиолетового комплекса  $\text{ZnInd}^-$ :



Окраска титруемого раствора из синей переходит в красно-фиолетовую.

*Методика.* Анализируемый раствор, содержащий  $\text{Pb}^{2+}$ -ионы, в мерной колбе разбавляют очищенной водой до метки, перемешивают. В колбу для титрования градуированной пипеткой помещают аликвоту 5 мл исследуемого раствора и аликвоту 10 мл раствора ЭДТА, прибавляют мерной пробиркой 10 мл аммиачного буфера и 1 микрошпатель индикаторной смеси ЭХЧ-Т:NaCl (1:200), тщательно перемешивают до полного растворения индикаторной смеси. Раствор приобретает синюю окраску ионов индикатора  $\text{HInd}^{2-}$ . Избыток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором цинк сульфата до изменения окраски раствора из синей в красно-фиолетовую. Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объём раствора цинк сульфата, пошедшего на титрование.

Массу  $\text{Pb}^{2+}$ -ионов в растворе определяют по формуле:

$$m(\text{Pb}^{2+}) = \frac{[C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - C(\text{ZnSO}_4) \cdot \bar{V}(\text{ZnSO}_4)] \cdot M(\text{Pb}^{2+})}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

где  $C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})$  – общее количество моль ЭДТА, взятого для реакции;  $C(\text{ZnSO}_4) \cdot \bar{V}(\text{ZnSO}_4)$  – количество моль  $\text{ZnSO}_4$ , эквивалентное избытку ЭДТА, не вошедшего в реакцию с  $\text{Pb}^{2+}$ -ионами. Разница в числителе даёт число моль ЭДТА, пошедшее на реакцию с  $\text{Pb}^{2+}$ -ионами.

На основании полученного результата и теоретического значения массы  $\text{Pb}^{2+}$ -ионов в исследуемом растворе рассчитывают абсолютную и относительную погрешности (ошибки) определения по известным формулам.

### **Определение содержания (%) кальция хлорида**

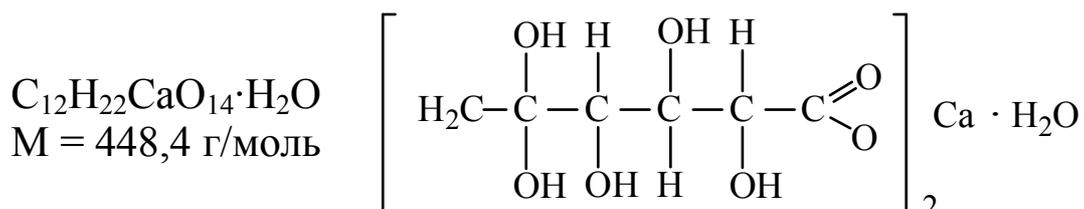
Calcii chloridum  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ;  $M = 219,08$  г/моль.

Кальций хлорид является источником ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , антиаллергическим средством.

*Методика.* Точную навеску кальция хлорида массой 0,8000 г взвешивают в закрытом бюксе, растворяют в воде, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем раствора водой до отметки, тщательно перемешивают. К 25 мл приготовленного раствора прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 0,1 г индикаторной смеси кислотного хромового темно-синего и титруют 0,05 моль/л раствором ЭДТА до сине-фиолетового окрашивания. Проводят три параллельных титрования.

1 мл 0,05 моль/л раствора ЭДТА соответствует 0,01095 г  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , которого в препарате должно быть не менее 98 %.

### **Определение содержания (%) кальция глюконата**



Кальций глюконат является источником ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , антиаллергическим средством.

*Методика.* Точную навеску кальция глюконата массой 0,4000 г растворяют при нагревании в 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . После охлаждения добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, около 0,1 г индикаторной смеси кислотного хромового темно-синего и титруют 0,05 моль/л раствором ЭДТА до сине-фиолетового окрашивания.

1 мл 0,05 моль/л раствора ЭДТА соответствует 0,02242 г кальция глюконата, которого в препарате должно быть не менее 98 % и не более 103,0%.

### **Определение содержания (%) цинк оксида**

Zinci oxydum,  $\text{ZnO}$ ,  $M = 81,37$  г/моль. Цинк оксид применяется как вяжущее средство.

*Методика.* Точную навеску цинк оксида массой 0,7000 г помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют в 50 мл разведенной  $\text{HCl}$ , доводят объем раствора водой до метки. 10 мл

полученного раствора переносят в колбу для титрования емкостью 250 мл, нейтрализуют раствором аммиака в присутствии 1 капли раствора метилового красного, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 90 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , индикатор ЭХЧ-Т и титруют 0,05 моль/л раствором ЭДТА до сине-фиолетового окрашивания. Проводят три параллельных титрования.

1 мл 0,05 моль/л раствора ЭДТА соответствует 0,004069 г  $\text{ZnO}$ , которого в препарате должно быть не менее 99 %.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Рассчитайте массу навески соли  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  для приготовления 200 мл раствора с молярной концентрацией 0,05 моль/л. Вычислите титр этого раствора.

Ответ: 2,463 г; 0,0123 г/мл.

2. Рассчитайте массу ЭДТА, необходимую для приготовления 500 мл 0,05 М раствора. Вычислите титр этого раствора.

Ответ: 9,306 г; 0,0186 г/мл.

3. Определите молярную концентрацию, титр и титриметрический фактор пересчёта по свинцу (II) раствора, содержащего 8,4053 г ЭДТА в 1 л раствора.

Ответ: 0,0226 моль/л; 0,008405 г/мл; 0,00468 г/мл.

4. Из мерной колбы на 100 мл взяли аликвоту 10 мл раствора, содержащего  $\text{Mg}^{2+}$ -ионы. На титрование этого раствора израсходовали 12 мл 0,05 М раствора ЭДТА.

Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу  $\text{Mg}^{2+}$ -ионов в исследуемом растворе. Опишите методику определения. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Ответ: 0,1440 г; 0,06 моль/л; 0,00144 г/мл.

5. Из мерной колбы на 100 мл взяли аликвоту 10 мл раствора, содержащего  $\text{Pb}^{2+}$ -ионы, затем прибавили 20 мл 0,02 М раствора ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА пошло 6 мл 0,015 М раствора  $\text{ZnSO}_4$ . Опишите методику определения, приведите соответствующие уравнения реакций.

Ответ: 0,6423 г.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. На чём основаны методы комплексиметрического титрования? Перечислите требования к реакциям комплексиметрического титрования.
2. Назовите методы комплексиметрического титрования.
3. На чём основан метод комплексонометрического титрования?
4. Назовите стандартные вещества и титранты комплексонометрического титрования.
5. Почему в комплексонометрии факторы эквивалентности определяемых ионов металлов и комплексонов равны единице?
6. Какие индикаторы используют в комплексонометрии? Каков механизм их действия?
7. Перечислите требования к металлохромным индикаторам комплексонометрического титрования.
8. При каком значении рН проводят комплексонометрическое определение многих катионов металлов? Назовите эти катионы. Какой буферный раствор используют при титровании? Объясните его роль.
9. Напишите основные реакции, протекающие при определении ионов металлов:  $Mg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др.
10. Какие фармацевтические препараты определяют комплексонометрически? Как определяют жёсткость воды?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

### 1. ТИТРАНТОМ В КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) магний сульфат
- 2) ЭДТА
- 3) комплексон III
- 4) натрий этилендиаминтетраацетат
- 5) эриохром чёрный Т

### 2. В КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ ИСПОЛЬЗУЮТ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

- 1) ацетатный

- 2) аммиачный
- 3) фосфатный
- 4) гидрокарбонатный
- 5) оксалатный

### 3. СТАНДАРТНЫЙ РАСТВОР МАГНИЙ СУЛЬФАТА ГОТОВЯТ

- 1) по приблизительной навеске
- 2) по точной навеске
- 3) разбавлением концентрированного раствора
- 4) из фиксаля
- 5) растворением металла Mg в концентрированной серной кислоте

### 4. В КОМПЛЕКСОМЕТРИИ ПРИМЕНЯЮТ ИНДИКАТОР

- 1) мурексид
- 2) крахмал
- 3) флуоресцеин
- 4) эриохром чёрный Т
- 5) ион железа (III)

### 5. МЕТОДОМ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ ОПРЕДЕЛЯЮТ ИОНЫ

- 1) кальция
- 2) натрия
- 3) магния
- 4) калия
- 5) свинца (II)

## Тема 7

### ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

#### МОТИВАЦИОННОЕ ВВЕДЕНИЕ

Осадительное титрование – это фармакопейные методы определения  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и некоторых других ионов. Методы осадительного титрования используют для анализа фармацевтических препаратов:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ , эфедрин гидрохлорида, барбитуратов, галогенпроизводных органических веществ – бромкамфоры, бромизовала, препаратов, содержащих серебро – колларгола, протаргола, серебро нитрата и др.

**Цель:** изучить методы осадительного титрования, освоить практические навыки приготовления стандартных растворов и титрантов методов, методики определений для решения различных аналитических задач.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ

1. Классификация методов осадительного титрования.
2. Классификация методов аргентометрического титрования.
3. Теоретические основы аргентометрического титрования.
4. Титрант аргентометрии: характеристика, приготовление и стандартизация раствора.
5. Приготовление стандартных растворов осадительного титрования.
6. Метод Мора: титрант и индикатор метода, условия титрования, определяемые ионы.
7. Метод Фольгарда: титранты и индикатор метода, условия титрования, определяемые ионы.
8. Метод Фаянса: титрант и индикатор метода, условия титрования, определяемые ионы.
9. Применение аргентометрического титрования в анализе различных веществ и лекарственных препаратов.
10. Тиоцианатометрия: титрант и индикатор метода, условия титрования, определяемые ионы.

11. Меркурометрия: титрант и индикатор метода, условия титрования, определяемые ионы.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Осадительное титрование основано на образовании малорастворимых соединений определяемых веществ с титрантами.

### ***Требования, предъявляемые к реакциям осадительного титрования***

1. Реакции должны протекать строго стехиометрически в соответствии с уравнением реакции. Удовлетворительны с этой точки зрения реакции осаждения галогенидов и тиоцианата серебра (аргентометрия), а также ряда соединений ртути (I).

2. Реакции должны протекать практически до конца с количественным образованием осадка не менее, чем на 99,99%. Используют осадки, у которых произведение растворимости  $K_s \leq 1 \cdot 10^{-8}$ .

3. Осадок должен выпадать быстро, при комнатной температуре.

4. Должны отсутствовать побочные реакции и процессы соосаждения титранта или определяемого вещества с образующимся осадком.

5. Должны существовать способы фиксирования точки эквивалентности.

Таблица 7.1

*Классификация методов осадительного титрования*

<i>Методы</i>	<i>Титранты</i>
Аргентометрия	$\text{AgNO}_3$
Тиоцианатометрия	$\text{NH}_4\text{SCN}$ , $\text{KSCN}$
Меркурометрия	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
Гексацианоферратометрия	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Бариметрия	$\text{BaCl}_2$
Сульфатометрия	$\text{H}_2\text{SO}_4$

### ***Кривые осадительного титрования***

Кривые осадительного титрования отражают графическую зависимость показателей концентрации ионов определяемого вещества, например,  $p\text{Cl} = -\lg[\text{Cl}^-]$  или  $p\text{Ag} = -\lg[\text{Ag}^+]$  от объема прибавленного титранта. Вместо объема прибавленного титранта

при построении кривых титрования используют также степень оттитрованности раствора. Величины показателей концентраций определяемых ионов ( $pCl$ ) или титранта ( $pAg$ ) в каждый момент титрования рассчитывают на основании  $K_s$  соответствующих осадков.

Кривые титрования для осадков типа АВ симметричны относительно ТЭ.

Величина скачка на кривых титрования зависит:

а) от концентрации осаждаемых ионов. Увеличение концентрации увеличивает скачок титрования;

б) от величины  $K_s$  осадка. Чем меньше значение  $K_s$ , тем больше скачок титрования (табл. 7.2).

Таблица 7.2

*Влияние  $K_s$  на скачок титрования*

$K_s$ осадков	Скачок титрования
$K_{S_{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$	$pCl = 4-6$
$K_{S_{AgBr}} = 5,2 \cdot 10^{-13}$	$pBr = 4-8$
$K_{S_{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$	$pI = 4-12$

## АРГЕНТОМЕТРИЯ

Аргентометрическое титрование основано на образовании малорастворимых осадков галогенидов серебра. В зависимости от применяемого индикатора различают три метода аргентометрического титрования (табл. 7.3).

Таблица 7.3

*Классификация методов аргентометрического титрования*

Методы	Индикаторы
Мора	осадительный, $K_2CrO_4$
Фольгарда	металлохромные
Фаянса	адсорбционные

## МЕТОД МОРА

Фармакопейный метод анализа лекарственных веществ, содержащих  $Cl^-$ - и  $Br^-$ -ионы. Определение проводят прямым титрованием.

Немецкий химик Мор предложил осадительный индикатор – раствор калий хромата  $K_2CrO_4$ , образующий с титрантом в ко-

нечной точке титрования осадок кирпично-красного цвета  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Индикация КТТ зависит от концентрации индикатора. На практике обычно используют молярную концентрацию ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  равную 0,01 моль/л. Последовательность образования осадков  $\text{AgCl}$  ( $K_s = 1,76 \cdot 10^{-10}$ ) и  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$ ) при титровании 0,1 М раствора  $\text{NaCl}$  0,1 М раствором  $\text{AgNO}_3$  объясняется следующим расчётом.

Осадок  $\text{AgCl}$  начинает выпадать при концентрации титранта  $\text{AgNO}_3$ , равной:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-1}} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

Для образования осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  необходима концентрация титранта  $\text{AgNO}_3$ , равная:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Таким образом, произведение растворимости осадка  $\text{AgCl}$  достигается раньше при меньшей концентрации  $\text{Ag}^+$ -ионов, поэтому при титровании вначале образуется осадок  $\text{AgCl}$ , а затем в КТТ – окрашенный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Аргентометрическое титрование по методу Мора проводят в нейтральной или слабощелочной среде.

В кислой среде при  $\text{pH} < 6,5$  необходимо учитывать состояние ионов индикатора в растворе с позиции протолитических равновесий:



Поэтому осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  в кислой среде не образуется, следовательно, фиксирование КТТ становится невозможным.

В сильнощелочной среде при  $\text{pH} > 10$  протекает реакция:



Осадок  $\text{Ag}_2\text{O}$  бурого цвета затрудняет определение конечной точки титрования.

Метод Мора непригоден для определения иодид- и тиоцианат-ионов, т.к. при титровании происходит соосаждение калий хромата с осадками  $\text{AgI}$  и  $\text{AgSCN}$ .

Титрованию мешают ионы:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , образующие осадки с  $\text{CrO}_4^{2-}$ - и  $\text{Ag}^+$ -ионами.

## МЕТОД ФОЛЬГАРДА

Фармакопейный метод определения ионов  $\Gamma^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и некоторых других, образующих малорастворимые соединения с серебром нитратом.

Немецкий химик Фольгард предложил использовать соли железа (III) в качестве индикаторов, образующих с тиоцианат-ионами в конечной точке титрования комплексы красного цвета. Такие индикаторы называют металлохромными или комплексобразующими. Обычно используют железо-аммонийные квасцы  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , которые называют индикатором Фольгарда.

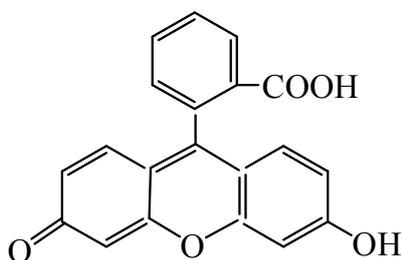
### *Условия титрования*

Титрование проводят в кислой среде для подавления гидролиза индикатора, при котором образуется красно-бурый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , затрудняющий фиксирование КТТ.

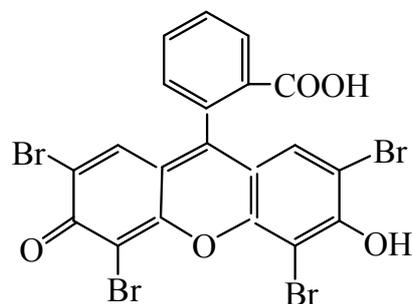
Определению мешают соли ртути, образующие осадок с тиоцианат-ионами; окислители, окисляющие  $\text{SCN}^-$ -ионы и фторид-ионы, связывающие  $\text{Fe}^{3+}$ -ионы в прочные комплексы.

## МЕТОД ФАЯНСА

Фармакопейный метод, основан на определении хлорид-, бромид-, иодид-, цианид-, тиоцианат-ионов прямым титрованием раствором титранта  $\text{AgNO}_3$  в присутствии адсорбционных индикаторов. Адсорбционные индикаторы – это органические слабые протолиты, которые адсорбируются осадком в точке эквивалентности и окрашивают его. Чаще всего в методе Фаянса используют индикаторы кислотного типа  $\text{HInd}$ , например, флуоресцеин и эозин.



*флуоресцеин*



*эозин*

На практике используют 0,1-0,2%-ный спиртовой раствор флуоресцеина, имеющий жёлто-зелёную окраску. Эозин применяют в виде 0,5%-ного водного раствора, имеющего жёлто-красный цвет.

### ***Механизм действия адсорбционных индикаторов***

Согласно правилу избирательной адсорбции Панета-Фаянса-Гана из двух одинаково заряженных ионов равной концентрации преимущественно адсорбируется тот, который сильнее притягивается ионами кристалла. Сильнее всего притягиваются собственные ионы осадка, поэтому при титровании раствора NaCl раствором AgNO<sub>3</sub> с флуоресцеином до ТЭ неоттитрованные Cl<sup>-</sup> ионы адсорбируются на осадке AgCl, сообщая ему отрицательный заряд, препятствующий адсорбции ионов индикатора Ind<sup>-</sup>. В диффузном слое около отрицательно заряженной поверхности осадка находятся катионы Na<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Раствор имеет жёлто-зелёный цвет индикатора.

После достижения ТЭ, когда все Cl<sup>-</sup>-ионы оттитрованы и перешли в осадок, при дальнейшем титровании в растворе появляются избыточные катионы серебра, которые будут адсорбироваться на поверхности осадка AgCl, сообщая ему положительный заряд. Отрицательно заряженные анионы индикатора адсорбируются на положительно заряженной поверхности осадка AgCl после ТЭ, образуя с катионами Ag<sup>+</sup> адсорбционный комплекс розового цвета.

Таким образом, адсорбционные индикаторы изменяют свою окраску не в растворе, а на поверхности осадка, окрашивая её. По существу это индикаторы на ионы Ag<sup>+</sup>, адсорбируемые на поверхности коллоидных частиц определяемых ионов.

С эозином поверхность осадка окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

### ***Условия применения адсорбционных индикаторов***

#### ***1. pH раствора.***

При использовании адсорбционных индикаторов в растворе должна доминировать ионная форма индикатора Ind<sup>-</sup>. При использовании флуоресцеина (слабая кислота, K<sub>a</sub> = 1·10<sup>-8</sup>) титрование проводят при pH = 6,5-10,3, так как в кислых средах концентрация анионов Ind<sup>-</sup> сильно понижается в связи с образованием молекулярной формы HInd и, таким образом, недостаточна для образования окрашенного соединения на поверхности осадка в КТТ. При pH > 10,3 образуется бурый осадок Ag<sub>2</sub>O.

При титровании кислых растворов необходимо использовать индикаторы с более сильными кислотными свойствами, напри-

мер, эозин или дихлорфлуоресцеин. Титрование с эозином проводят при  $pH = 2-6$ .

## 2. Концентрация реагирующих веществ.

Изменение цвета индикатора при его адсорбции на поверхности осадка заметно отчётливее на большой поверхности осадка. Поэтому для предупреждения коагуляции коллоидных частиц галогенидов серебра используют разбавленные растворы определяемых веществ, титрантов и индикаторов. Кроме того, титрование проводят при небольшой ионной силе растворов.

3. Индикатор не должен адсорбироваться на поверхности осадка раньше определяемых ионов, иначе изменение его окраски произойдёт до ТЭ и раствор окажется недотитрованным.

4. Адсорбция индикатора – процесс обратимый, поэтому титрование вблизи ТЭ следует проводить очень медленно при тщательном перемешивании.

С флуоресцеином определяют хлорид-, бромид-, иодид-, цианид-, тиоцианат-ионы. В начале титрования титруемый раствор имеет жёлто-зелёную окраску, в конечной точке титрования поверхность осадка окрашивается в розовый цвет.

С эозином определяют иодид-, бромид-, цианид-, тиоцианат-ионы. Жёлто-красный анализируемый раствор титруют до появления красно-фиолетового цвета на поверхности осадка в КТТ. Хлорид-ионы с эозином не определяют, т.к. эозин на осадке  $AgCl$ , как более сильная кислота в сравнении с флуоресцеином, адсорбируется раньше, чем хлорид-ионы и осадок окрашивается до ТЭ.

## МЕРКУРОМЕТРИЯ

Меркурометрическое титрование основано на реакциях образования малорастворимых соединений хлорид- и иодид-ионов с титрантом – раствором ртути (I) нитрата  $Hg_2(NO_3)_2$ .



Метод *фармакопейный*, используется при анализе лекарственных соединений, содержащих хлорид- и иодид-ионы:  $NaCl$ ,  $KI$  и др. Метод позволяет проводить определение хлоридов и иодидов в сильноокислых и мутных растворах.

Метод более чувствителен, чем аргентометрия, т.к.  $K_s (Hg_2Cl_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}$ , а  $K_s (AgCl) = 1 \cdot 10^{-10}$ , поэтому скачок на

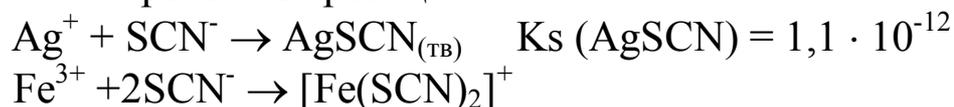
кривой меркурометрического титрования более выражен. Титр раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  устойчив в течение года.

Соединения ртути высокотоксичны! Необходимо соблюдение техники безопасности при работе. Токсичность соединений ртути (I) ограничивает возможности использования меркурометрии.

## ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ

Тиоцианатометрическое титрование – *фармакопейный* метод определения  $\text{Ag}^+$ -ионов в соединениях серебра с применением титрованного раствора титранта  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (или  $\text{KSCN}$ ) и индикатора Фольгарда –  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – железоаммонийных квасцов.

При титровании протекают реакции:



Титрование заканчивают при появлении красной или розовой окраски раствора над осадком, характерной для тиоцианатных комплексов железа (III).

Метод используется для определения ионов серебра в объектах, содержащих серебро, и в лекарственных препаратах: колларгол, протаргол, азотнокислое серебро и др. Если препарат (например, протаргол) не содержит ионогенное серебро (т.е.  $\text{Ag}^+$ ), его обрабатывают растворами серной или азотной кислоты при нагревании. Затем в полученном растворе определяют  $\text{Ag}^+$ -ионы прямым титрованием раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$  с индикатором Фольгарда.

Титрование проводят в азотнокислой среде для подавления гидролиза индикатора железа (III), поскольку окрашенные продукты гидролиза затрудняют индикацию КТТ. Кроме того, тиоцианатные комплексы железа (III) устойчивы в кислых растворах, а образующийся при титровании осадок  $\text{AgSCN}$  не растворяется в азотной кислоте. Титрование можно проводить в присутствии  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и других катионов, не образующих осадки с  $\text{SCN}^-$ -ионами в кислой среде.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### АРГЕНТОМЕТРИЯ

*Оборудование:* аналитические электронные весы, бюретки, градуированные микропипетки, мерные колбы на 50 мл, микроколбы для титрования на 25 мл, капельные пипетки, вошенная бумага.

*Реактивы:*

серебро нитрат  $\text{AgNO}_3$ , 0,02 М раствор,  
натрий хлорид  $\text{NaCl}$ , 0,02 М стандартный раствор,  
аммоний тиоцианат  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 0,02 М раствор,  
индикатор Мора калий хромат  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 0,01 М раствор,  
индикатор Фольгарда –  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

#### Метод Мора

##### *Приготовление стандартного раствора NaCl*

Раствор натрия хлорида готовят по точной навеске, т.к. это соединение отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Массу  $\text{NaCl}$  для приготовления раствора рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NaCl}) = C(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot V \quad (\text{г})$$

*Методика.* Навеску  $\text{NaCl}$  взвешивают на аналитических весах, количественно переносят в мерную колбу требуемого объема, прибавляют небольшое количество очищенной воды и растворяют при перемешивании. Доводят объем водой в колбе до метки (последние капли добавляют капельной пипеткой). Полученный раствор перемешивают.

Титр и молярную концентрацию эквивалента раствора рассчитывают по формулам:

$$T(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{V(\text{колбы})} \quad (\text{г/мл})$$
$$C(\text{NaCl}) = \frac{T(\text{NaCl}) \cdot 1000}{M(\text{NaCl})} \quad (\text{моль/л})$$

Стандартный раствор натрия хлорида можно приготовить из фиксанала.

##### *Приготовление и стандартизация раствора титранта $\text{AgNO}_3$*

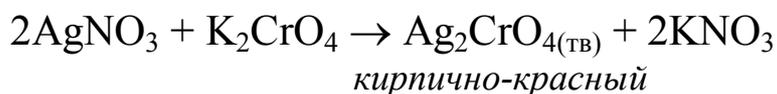
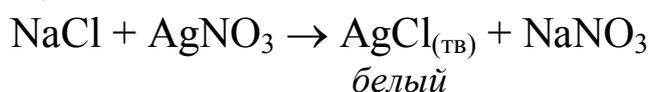
Раствор титранта  $\text{AgNO}_3$  готовят с приблизительной концентрацией, т.к. раствор меняет титр из-за окислительных свойств

Ag<sup>+</sup>-ионов и фотохимического разложения. Массу AgNO<sub>3</sub> для приготовления раствора рассчитывают по формуле:

$$m(\text{AgNO}_3) = C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3) \cdot V \text{ (г)}$$

*Методика.* Навеску AgNO<sub>3</sub> взвешивают, переносят в мерную колбу требуемого объема, прибавляют небольшой объем очищенной воды и растворяют при перемешивании. Доводят объем в колбе водой до метки. Титрованные растворы AgNO<sub>3</sub> хранят в склянках из темного стекла с притёртыми пробками в тёмном месте.

*Стандартизацию* раствора титранта AgNO<sub>3</sub> проводят по стандартному раствору натрия хлорида. При этом протекают следующие реакции:



Так как AgNO<sub>3</sub> и NaCl реагируют в соотношении 1:1, их факторы эквивалентности равны единице.

*Методика.* В микроколбу для титрования градуированной микропипеткой помещают аликвоту 1 мл стандартного раствора NaCl, прибавляют 2 капли раствора индикатора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Раствор окрашивается в жёлтый цвет – цвет индикатора. Титруют раствором AgNO<sub>3</sub> из градуированной микропипетки объёмом 2 мл до появления кирпично-красного осадка Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в конечной точке титрования. Проводят три параллельных титрования и рассчитывают средний объем титранта, пошедшего на титрование. Молярную концентрацию эквивалента, титр раствора AgNO<sub>3</sub> и титр AgNO<sub>3</sub> по определяемым веществам NaBr и хлорид-иону рассчитывают по формулам:

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{\bar{V}(\text{AgNO}_3)} \quad (\text{моль/л})$$

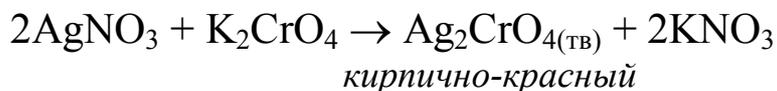
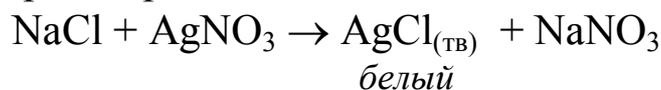
$$T(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3)}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{NaBr}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaBr})}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

$$T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl}^-)}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

### **Определение массы хлорид-ионов в растворе**

Уравнения реакций, протекающих при определении массы хлорид-ионов в растворе:



*Методика.* Исследуемый раствор в мерной колбе доводят очищенной водой до метки, перемешивают. В микроколбу для титрования градуированной микропипеткой помещают аликвоту 1 мл исследуемого раствора, прибавляют 2 капли раствора индикатора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и титруют из градуированной микропипетки объемом 2 мл раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления кирпично-красного осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  в конечной точке титрования. Проводят три параллельных титрования и рассчитывают средний объем титранта, пошедшего на титрование. Массу хлорид-ионов рассчитывают по формулам:

$$m(\text{Cl}^-) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot \bar{V}(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl}^-)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \quad (\text{г})$$

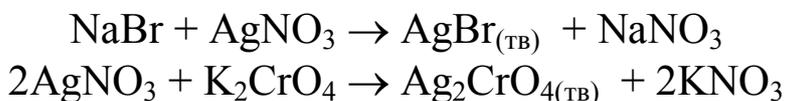
или

$$m(\text{Cl}^-) = T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-) \cdot \bar{V}(\text{AgNO}_3) \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})} \quad (\text{г})$$

Абсолютную и относительную погрешности определения рассчитывают по известным формулам.

### **Определение массовой доли натрия бромида в препарате**

В ходе данного определения протекают следующие реакции:



Так как  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaBr}$  реагируют в соотношении 1:1, их факторы эквивалентности равны единице.

*Методика.* Точную навеску  $\text{NaBr}$  массой 0,0750 г переносят в мерную колбу объемом 50 мл, растворяют в небольшом количестве очищенной воды, доводят объем раствора водой до метки колбы, перемешивают. В микроколбу для титрования градуированной пипеткой помещают аликвоту 1 мл полученного раствора, прибавляют 2 капли раствора индикатора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и титруют раствором  $\text{AgNO}_3$  из градуированной микропипетки объемом 2 мл до

появления кирпично-красного осадка  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  в конечной точке титрования. Проводят три параллельных титрования и рассчитывают средний объем титранта, пошедшего на титрование.

Расчёт массовой доли  $\text{NaBr}$  в препарате проводят по формулам:

$$W(\%) = \frac{T(\text{AgNO}_3/\text{NaBr}) \cdot \bar{V}(\text{AgNO}_3) \cdot 100\%}{m(\text{препарата})} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

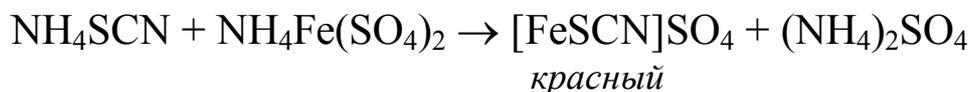
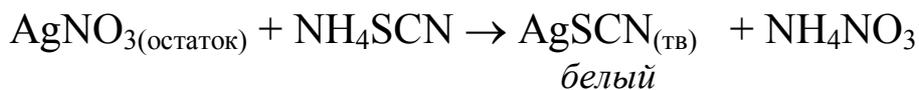
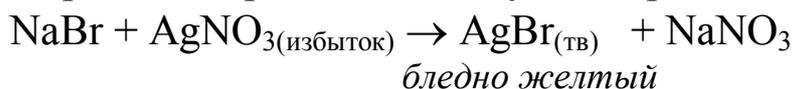
$$W(\%) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot \bar{V}(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaBr}) \cdot 100\%}{m(\text{препарата}) \cdot 1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

## Метод Фольгарда

### *Определение массы бромид-ионов в растворе*

*Методика.* К аликвоте анализируемого раствора бромид-ионов (1 мл), прибавляют аликвоту 2 мл стандартизованного раствора  $\text{AgNO}_3$  (титрант I), 2-3 капли 2 М раствора  $\text{HNO}_3$ , 2-3 капли индикатора Фольгарда, раствор перемешивают. Затем остаток  $\text{AgNO}_3$ , не вошедшего в реакцию с  $\text{Br}^-$ -ионами, оттитровывают раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (титрант II) до появления красной окраски раствора в КТТ. Проводят три параллельных титрования, рассчитывают средний объем титранта, пошедшего на титрование.

В ходе титрования протекают следующие реакции:



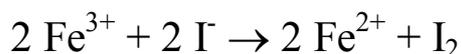
Факторы эквивалентности  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и  $\text{AgNO}_3$  равны 1.

Массу  $\text{Br}^-$ -ионов в растворе рассчитывают по формуле для обратного титрования:

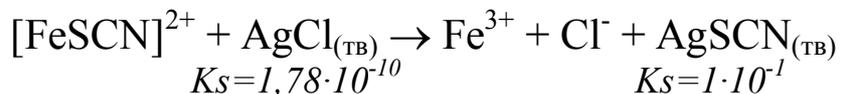
$$m(\text{Br}^-) = \frac{[C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot \bar{V}(\text{NH}_4\text{SCN})] \cdot M(\text{Br}^-)}{1000} \cdot \frac{V(\text{колбы})}{V(\text{аликвоты})}$$

На основании полученных результатов рассчитывают погрешности определения по известным формулам.

Аналогично определяют иодид-ионы. При этом индикатор добавляют после связывания  $\Gamma$ -ионов в осадок  $\text{AgI}$ , иначе произойдет реакция:



Определение  $\text{Cl}^-$ -ионов затруднено, так как в КТТ может идти реакция:



Равновесие реакции смещено вправо за счет образования менее растворимого осадка и раствор в конечной точке титрования обесцвечивается. Для предупреждения протекания этой реакции применяют два способа.

1. К раствору, содержащему  $\text{Cl}^-$ -ионы, прибавляют точно измеренный избыток раствора  $\text{AgNO}_3$ , затем осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывают и фильтрат с остатком  $\text{Ag}^+$ -ионов титруют раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

2. В колбу для титрования перед прибавлением титранта  $\text{NH}_4\text{SCN}$  добавляют нитробензол, слой которого покрывает осадок  $\text{AgCl}$ , изолируя его от раствора, тем самым уменьшает его контакт с  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ -ионами.

Следует отметить, что определение  $\text{Cl}^-$ -ионов предпочтительнее проводить по методу Мора.

## МЕРКУРОМЕТРИЯ

*Оборудование:* аналитические электронные весы, бюретки, градуированные микропипетки, мерные колбы на 50 мл, микроколбы для титрования на 25 мл, капельные пипетки, вощеная бумага.

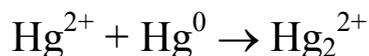
*Реактивы:*

нитрат ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , 0,02 М раствор,  
натрий хлорид  $\text{NaCl}$ , 0,02 М стандартный раствор,  
аммоний тиоцианат  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 0,02 М раствор,  
железо (III) нитрат  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 0,02 М раствор,  
азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , 0,2 М раствор,  
дифенилкарбазон, 1%-ный спиртовой раствор.

### *Приготовление и стандартизация раствора титранта $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$*

Раствор титранта  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  готовят из соли  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с приблизительной концентрацией, растворяя навеску в 0,2 М

растворе азотной кислоты. Соли ртути (I) могут содержать примеси ртути (II). Для удаления ртути (II) к раствору прибавляют небольшое количество металлической ртути, после чего смесь оставляют на сутки. Ртуть (II) переходит в ртуть (I):

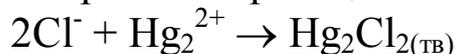


Стандартизация титранта проводится по стандартному раствору NaCl с индикаторами метода меркурометрии – тиоцианатными комплексами железа (III) или с дифенилкарбазоном.

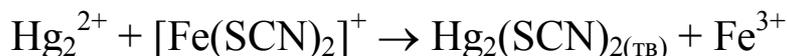
*Стандартизация раствора титранта  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$   
с тиоцианатными комплексами железа (III)*

*Методика.* В колбу для титрования помещают аликвоту 5 мл стандартного раствора NaCl, затем прибавляют по 3 мл растворов  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Таким образом, индикатор – тиоцианатные комплексы железа (III), например  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ , имеющие красную окраску, образуются непосредственно в колбе для титрования и окрашивают титруемый раствор в красный цвет. Полученный раствор титруют раствором титранта  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  до обесцвечивания красного раствора.

В процессе титрования протекает реакция



В конечной точке титрования, когда все  $\text{Cl}^-$ -ионы оттитрованы, избыточная капля титранта  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  разрушает тиоцианатные комплексы железа (III) вследствие образования малорастворимого осадка ртуть (I) тиоцианата и раствор красного цвета обесцвечивается.



При титровании проводят контрольный опыт, т.к. часть титранта расходуется на реакцию с ионами индикатора. Для этого к аликвоте очищенной воды прибавляют те же объемы растворов  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и титруют этот раствор титрантом  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  до обесцвечивания. По разности объемов титранта, пошедшего на титрование стандартного раствора NaCl и контрольного опыта, находят объем  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , израсходованный на реакцию с NaCl. Титрование проводят три раза и рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и титр раствора титранта  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\right) = \frac{C(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{\bar{V}(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)} \quad (\text{моль/л})$$

$$T(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{C(\frac{1}{2}\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

*Стандартизация раствора титранта  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$   
с индикатором дифенилкарбазоном*

*Методика.* В колбу для титрования помещают аликвоту 5 мл стандартного раствора NaCl и титруют раствором  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Спиртовый раствор дифенилкарбазона  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CO}$  добавляют перед окончанием титрования. В КТТ в присутствии избыточной капли титранта  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  адсорбционный индикатор дифенилкарбазон окрашивает осадки галогенидов ртути (I) в синий цвет. Титрование проводят три раза и рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и титр титранта  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

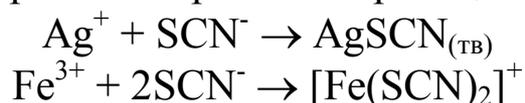
На основании полученных результатов рассчитывают погрешности определения по известным формулам.

### ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ

Раствор титранта  $\text{NH}_4\text{SCN}$  готовят с приблизительной концентрацией, а затем стандартизируют по титрованному раствору  $\text{AgNO}_3$ .

*Стандартизация раствора титранта  $\text{NH}_4\text{SCN}$*

В процессе титрования протекают реакции:



*Методика.* В колбу для титрования помещают аликвоту 5 мл титрованного раствора  $\text{AgNO}_3$ , 2 мл 2 М раствора азотной кислоты и 5 капель раствора железоаммонийных квасцов. Раствор перемешивают и титруют до появления красной окраски раствора над осадком.

Титрование проводят три раза и рассчитывают молярную концентрацию и титр раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

$$C(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{\bar{V}(\text{NH}_4\text{SCN})} \quad (\text{моль/л})$$

$$T(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{C(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot M(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \quad (\text{г/мл})$$

Количественное определение  $\text{Ag}^+$ -ионов в соединениях серебра проводят аналогично.

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Навеску технического  $\text{BaCl}_2$  массой 0,6700 г растворили в мерной колбе объемом 100 мл. На титрование 25 мл полученного раствора израсходовали 23,25 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  с титром, равным 0,008048 г/мл.

Вычислите массовую долю  $\text{BaCl}_2$  в образце.

Ответ: 68,47%.

2. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр  $\text{NaCl}$  и  $T(\text{NaCl}/\text{AgNO}_3)$  раствора, приготовленного растворением точной навески  $\text{NaCl}$  массой 0,5844 г в мерной колбе объемом 100 мл. Чему равен поправочный коэффициент, если был необходим раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л?

Ответ: 0,0999 моль/л; 0,0999 моль/л; 0,005844 г/мл; 0,016969 г/мл; 0,999.

3. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и титр  $\text{AgNO}_3$  в растворе, если 5 мл 0,05 М раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в кислой среде были оттитрованы 6,23 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Ответ: 0,0401 моль/л; 0,006811 г/мл.

4. Рассчитайте массу  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , необходимую для приготовления 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Вычислите  $T(\text{NH}_4\text{SCN})$ ,  $T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{AgNO}_3)$ .

Ответ: 1,9 г; 0,0038 г/мл; 0,008493 г/мл.

5. Навеску смеси  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  массой 0,8180 г растворили в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 20 мл этого раствора израсходовали 18,35 мл раствора 0,0462 М  $\text{AgNO}_3$ .

Вычислите массовую долю (в %)  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  в образце.

Ответ: 66,08%; 33,92%.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Назовите методы осадительного титрования, титранты и индикаторы методов.
2. Каким методом стандартизируют раствор титранта  $\text{AgNO}_3$ ? Почему нельзя проводить титрование в кислой и щелочной средах? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Какой галогенид-ион предпочтительнее определять методом Мора?
4. В какой среде проводят определение галогенид-ионов по методу Фольгарда? Ответ обоснуйте.
5. Какие соединения мешают определению галогенид-ионов методом Фольгарда и почему?
6. Какой принцип лежит в основе применения адсорбционных индикаторов в методе Фаянса? Назовите основные индикаторы метода. Какие ионы определяют с тем или иным индикатором?
7. Назовите основные условия титрования с адсорбционными индикаторами.
8. Объясните особенность фиксирования конечной точки титрования в меркурометрии при стандартизации раствора титранта  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  с тиоцианатными комплексами железа (III). С какой целью проводится контрольный опыт? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
9. Назовите титрант, индикатор и определяемые вещества в тиоцианатометрии.
10. Какие лекарственные вещества определяют методами осадительного титрования?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ТИТРАНТАМИ В АРГЕНТОМЕТРИИ ЯВЛЯЮТСЯ РАСТВОРЫ
  - 1) натрий тиосульфата
  - 2) серной кислоты
  - 3) серебро нитрата
  - 4) калий перманганата

5) аммоний тиоцианата

## 2. МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ АНАЛИЗИРУЮТ

- 1) натрий хлорид
- 2) натрий карбонат
- 3) аммоний тиоцианат
- 4) калий перманганат
- 5) калий бромид

## 3. БРОМИДЫ В РАСТВОРЕ ОПРЕДЕЛЯЮТ МЕТОДОМ

- 1) прямого титрования
- 2) обратного титрования
- 3) Фольгарда
- 4) Мора
- 5) заместительного титрования

## 4. КОНЕЧНУЮ ТОЧКУ ТИТРОВАНИЯ В АРГЕНТОМЕТРИИ ФИКСИРУЮТ

- 1) с помощью калий хромата
- 2) без применения индикатора
- 3) с применением металлохромного индикатора
- 4) с помощью крахмала
- 5) с помощью адсорбционного индикатора

## 5. РАСТВОР ТИТРАНТА В ТИОЦИАНАТОМЕТРИИ ГОТОВЯТ

- 1) по точной навеске
- 2) по приблизительной навеске
- 3) разбавлением концентрированного раствора
- 4) из фиксаля
- 5) укреплением разбавленного раствора

## ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. При выполнении лабораторных работ по аналитической химии необходимо соблюдать общие правила работы и техники безопасности.

2. Во время работы в лаборатории следует находиться только в спецодежде (халате).

3. Не рекомендуется загромождать рабочее место лишней посудой, реактивами, посторонними предметами.

4. Химические реактивы, посуду следует использовать только по назначению.

5. При использовании электронагревательных приборов следует соблюдать меры предосторожности при обращении с ними.

6. При использовании открытого пламени спиртовки следует соблюдать правила противопожарной безопасности.

7. При нагревании растворов в пробирках устье пробирки следует направлять в сторону во избежание выплескивания горячей жидкости.

8. При попадании кислоты или щелочи на кожу необходимо смыть их проточной водой и обработать поверхность:

в случае кислоты – раствором пищевой соды (натрий водородкарбоната),

в случае щелочи – 1%-ным раствором борной кислоты.

9. При попадании кислоты или щелочи в глаза следует промыть их проточной водой и обратиться к врачу.

10. Остатки реактивов после окончания работ следует выливать в специальные склянки для слива.

11. По окончании работ используемую посуду следует тщательно вымыть и сдать лаборанту.

***НЕ РАЗРЕШАЕТСЯ*** в лаборатории пить воду и другие напитки, принимать пищу, находиться в верхней одежде.

## ЭТАЛОНЫ ОТВЕТОВ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ

Тема	№ задания	№ ответа	
Тема 1. Метрологические характеристики и погрешности химического анализа	1	1	
	2	1	
	3	1, 2	
	4	1	
	5	1	
Тема 2. Гравиметрический анализ	1	2	
	2	2	
	3	1	
	4	1	
	5	3	
Тема 3. Титриметрические методы анализа	1	1, 2, 3	
	2	3	
	3	4	
	4	3	
	5	1, 2, 4	
Тема 4. Кислотно-основное титрование	1	4	
	2	4	
	3	1, 4	
	4	2	
	5	1, 3, 5	
Тема 5. Окислительно-восстановительное титрование	5.1. Перманганатометрия	1	1
		2	3
		3	2, 4
		4	2
		5	1
	5.2. Иодиметрия. Иодометрия	1	1
		2	2
		3	2
		4	5
		5	4
	5.3. Броматометрия. Бромометрия	1	2
		2	1, 3
		3	3
		4	2, 3
		5	1
5.5. Нитритометрия	1	1, 2	
	2	2	
	3	1, 3	
	4	1	
	5	1	

Тема	№ задания	№ ответа
Тема 6. Комплексиметрическое титрование	1	2, 3, 4
	2	2
	3	2, 4
	4	1, 4
	5	1, 3, 5
Тема 7. Осадительное титрование	1	3
	2	1, 3, 5
	3	2, 3
	4	1, 3, 5
	5	2, 4

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ТЭ	– точка эквивалентности
КТТ	– конечная точка титрования
ОВР	– окислительно-восстановительные реакции
ОВ потенциал	– окислительно-восстановительный потенциал
ЭДС	– электродвижущая сила
КЧ	– координационное число
ЭДТА	– динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты
ЭХЧ-Т	– эриохром чёрный Т

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические (инструментальные) методы анализа [Электронный ресурс]: практикум: /Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров, В.Ю. Григорьева.- Электрон. текстовые дан. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 368 с.: Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru>
2. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа [Электронный ресурс]: учеб. /Ю.Я. Харитонов.- 6-е изд., испр. и доп. - Электрон. текстовые дан. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 656 с.: Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru>
3. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум:/ Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 296 с.: Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru>

### *Дополнительная*

Государственная Фармакопея Российской Федерации. XII издание. М.: Медицина, 2010.

# СПРАВОЧНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

## Растворимость некоторых соединений

Катионы \ Анионы	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	М	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Н	М	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	-	М	М	М	Н	-	-	-	М	М	-	М	Н	Н	-	?	Н	?	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	М	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н
S <sup>2-</sup>	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Р	Р	Р	-	-	Н	Н	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	Р	Р	Р	М
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Н	Н	Р	Р	-	Н
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р

Р - растворим, Н - нерастворим, М - малорастворим,

- - соединение разлагается, подвергается гидролизу или не существует,

? - данные отсутствуют

Таблица 2

Произведение растворимости ( $K_s$ ) некоторых малорастворимых электролитов при 18-25<sup>0</sup>С

Электролит	$K_s$	Электролит	$K_s$
Pb(OH) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-16}$	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-32}$	BaCO <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-10}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-31}$	CaCO <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-9}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-17}$	MgCO <sub>3</sub>	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Sn(OH) <sub>2</sub>	$6,3 \cdot 10^{-27}$	CdCO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$8 \cdot 10^{-16}$	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-38}$	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-12}$	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	$1,9 \cdot 10^{-13}$	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Sb(OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{-42}$	CaCrO <sub>4</sub>	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-14}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ni(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-15}$	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-15}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-18}$	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-97}$
PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$5,2 \cdot 10^{-23}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
PbBr <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$	CoS	$4 \cdot 10^{-21}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-29}$	Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	AgBrO <sub>3</sub>	$5,5 \cdot 10^{-5}$
CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$
PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-17}$
SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-22}$
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$6,8 \cdot 10^{-7}$	KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	$3 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3

Константы ионизации и рК некоторых слабых электролитов

Название	Формула	Ка	рКа
<b>Кислоты</b>			
Азотистая	$\text{HNO}_2$	$6.9 \cdot 10^{-4}$	3.16
Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	4.26
Аскорбиновая $K_1$ $K_2$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$9.1 \cdot 10^{-5}$ $4.6 \cdot 10^{-12}$	4.4 11.34
Антраниловая	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	4.95
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	4.2
Борная $K_1$ $K_2$ $K_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$7.1 \cdot 10^{-10}$ $1.8 \cdot 10^{-13}$ $1.6 \cdot 10^{-14}$	9.15 12.74 13.8
Бромноватая	$\text{HBrO}_3$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	0.70
Бромноватистая	$\text{HBrO}$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	8.66
Валериановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	4.86
Винная $K_1$ $K_2$	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$1.3 \cdot 10^{-3}$ $3.0 \cdot 10^{-5}$	2.89 4.52
Иодная	$\text{HIO}_4$	$2.45 \cdot 10^{-2}$	1.61
Иодноватая	$\text{HIO}_3$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	0.77
Иодноватистая	$\text{HIO}$	$2.3 \cdot 10^{-11}$	10.64
Капроновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	4.88
Пикриновая	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	$4.2 \cdot 10^{-1}$	0.38
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	4.87
Сернистая $K_1$ $K_2$		$1.4 \cdot 10^{-2}$ $6.2 \cdot 10^{-8}$	1.85 7.2
Сероводородная $K_1$ $K_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$ $2.5 \cdot 10^{-13}$	6.99 12.6
Салициловая $K_1$ $K_2$	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$ $2.6 \cdot 10^{-14}$	2.97 13.59
Трихлоруксусная	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	0.7
Угольная $K_1$ $K_2$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.5 \cdot 10^{-7}$ $4.8 \cdot 10^{-11}$	6.35 10.32
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	4.76
Циановодородная	$\text{HCN}$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	9.3
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	10.0
Фосфорная $K_1$ $K_2$ $K_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.1 \cdot 10^{-3}$ $6.2 \cdot 10^{-8}$ $5.0 \cdot 10^{-13}$	2.15 7.21 12.0
Фтористоводородная	$\text{HF}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	3.21
Хлорноватистая	$\text{HClO}$	$2.95 \cdot 10^{-8}$	7.53
Щавелевая $K_1$ $K_2$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5.6 \cdot 10^{-2}$ $5.4 \cdot 10^{-5}$	1.25 4.27
Яблочная $K_1$ $K_2$	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$ $8.9 \cdot 10^{-6}$	3.46 5.05

Сульфаниловая	$\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	3.2
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	3.75
<b><u>Основания</u></b>		<b><math>K_b</math></b>	<b><math>pK_b</math></b>
Аммиак (раствор)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.76 \cdot 10^{-5}$	4.755
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4.3 \cdot 10^{-10}$	9.37
Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	4.67
Бутиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	3.22
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9.3 \cdot 10^{-7}$	6.03
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	3.27
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6.2 \cdot 10^{-14}$	13.21
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	2.91
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4.57 \cdot 10^{-4}$	3.34
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	8.82
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	3.92
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	4.19

Константы нестойкости и устойчивости  
некоторых комплексных ионов

Комплексо-образователь	Комплексный ион	$K_{\text{нест.}} (1/\beta)$	$\beta$	$\lg \beta$
$\text{Ag}^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^7$	7,17
	$[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{13}$	13
	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{21}$	21
$\text{Al}^{3+}$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2 \cdot 10^{-24}$	$5 \cdot 10^{23}$	23,7
$\text{Cd}^{2+}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^7$	7
	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^2$	2,04
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{16}$	16,9
$\text{Co}^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^4$	4,9
	$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^3$	2,2
$\text{Co}^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$1,7 \cdot 10^{35}$	35,2
$\text{Cu}^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,6 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	13,3
$\text{Cu}^+$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$2 \cdot 10^{27}$	27,3
$\text{Fe}^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$5 \cdot 10^{-37}$	$2 \cdot 10^{36}$	36,3
$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^3$	3,23
	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{11}$	11,86
$\text{Hg}^{2+}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{22}$	22
	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	16,2
	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$2 \cdot 10^{30}$	10,3
$\text{Ni}^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^8$	8,2
	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$	$3,3 \cdot 10^{15}$	15,5
$\text{Sn}^{4+}$	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$0,7 \cdot 10^1$	0,8
$\text{Zn}^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^9$	9,4
	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{16}$	16,7

Таблица 5

## Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Окисленная форма	n	Восстановленная форма	$E^0, В$	Окисленная форма	n	Восстановленная форма	$E^0, В$
$F_2(г)$	2	$2F^-$	+2,87	$Cu^{2+}$	2	$Cu(тв)$	+0,34
$NaBiO_3 + 6H^+$	2	$Bi^{3+} + Na^+ + 3H_2O$	+1,80	$SO_4^{2-} + 4H^+$	2	$H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$H_2O_2 + 2H^+$	2	$2H_2O$	+1,77	$Cu^{2+}$	1	$Cu^+$	+0,15
$2BrO_3^- + 12H^+$	10	$Br_2 + 6H_2O$	+1,52	$Sn^{4+}$	2	$Sn^{2+}$	+0,15
$MnO_4^- + 8H^+$	5	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	$S + 2H^+$	2	$H_2S$	+0,14
$PbO_2 + 4H^+$	2	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,46	$S_4O_6^{2-}$	2	$2S_2O_3^{2-}$	+0,09
$ClO_3^- + 6H^+$	6	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45	$2H^+$	2	$H_2(г)$	0
$Cl_2(г)$	2	$2Cl^-$	+1,36	$Pb^{2+}$	2	$Pb(тв)$	-0,13
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	6	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Sn^{2+}$	2	$Sn(тв)$	-0,14
$MnO_2(тв) + 4H^+$	2	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,29	$Ni^{2+}$	2	$Ni^0$	-0,23
$O_2(г) + 4H^+$	4	$2H_2O$	+1,23	$Cd^{2+}$	2	$Cd^0$	-0,40
$2JO_3^- + 12H^+$	10	$I_2 + 6H_2O$	+1,19	$Cr^{3+}$	1	$Cr^{2+}$	-0,41
$Br_2(ж)$	2	$2Br^-$	+1,09	$Fe^{2+}$	2	$Fe(тв)$	-0,44
$HNO_2 + 4H^+$	1	$NO(г) + 2H_2O$	+0,99	$2CO_2(г) + 2H^+$	2	$H_2C_2O_4$	-0,49
$NO_3^- + 4H^+$	3	$NO(г) + 2H_2O$	+0,96	$As(тв) + 3H^+$	3	$AsH_3(г)$	-0,60
$NO_3^- + 3H^+$	2	$HNO_2 + H_2O$	+0,94	$Zn^{2+}$	2	$Zn(тв)$	-0,76
$Ag^+$	1	$Ag(тв)$	+0,80	$Mn^{2+}$	2	$Mn(тв)$	-1,19
$NO_3^- + 2H^+$	1	$NO_2(г) + H_2O$	+0,80	$Al^{3+}$	3	$Al(тв)$	-1,66
$Fe^{3+}$	1	$Fe^{2+}$	+0,77	$Mg^{2+}$	2	$Mg(тв)$	-2,37
$H_3AsO_4 + 2H^+$	2	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56	$Na^+$	1	$Na(тв)$	-2,71
$I_2$	2	$2I^-$	+0,54	$Ca^{2+}$	2	$Ca(тв)$	-2,76
$Cu^+$	1	$Cu(тв)$	+0,52	$K^+$	1	$K(тв)$	-2,92
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	$Li^+$	1	$Li(тв)$	-2,96

Таблица 6

*Коэффициенты активности ионов*

Ионная сила Заряд иона	0,0005	0,0010	0,0025	0,0050	0,0100	0,0250	0,0500	0,1000	0,2000
Одно- зарядный	0,98	0,97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,81	0,76	0,70
Двух- зарядный	0,91	0,87	0,82	0,74	0,67	0,57	0,46	0,38	0,24
Трех- зарядный	0,80	0,73	0,64	0,54	0,44	0,33	0,25	0,18	0,04
Четырехзарядный	0,68	0,58	0,45	0,35	0,26	0,16	1,10	0,07	0,003

Учебное издание

кандидат химических наук, доцент  
**ТИХОНОВА ОЛЬГА КЕНСОРИНОВНА**  
кандидат химических наук, доцент  
**ДРЫГУНОВА ЛАРИСА АЛЕКСАНДРОВНА**  
кандидат химических наук, доцент  
**БЕЛОУСОВА НАДЕЖДА ИВАНОВНА**  
старший преподаватель  
**ШЕВЦОВА ТАТЬЯНА АНДРЕЕВНА**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Учебное пособие

Редакционно-издательский отдел СибГМУ  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107  
тел. 8(382-2) 51-57-08  
факс. 8(382-2) 51-53-15  
E-mail: [bulletin@bulletin.tomsk.ru](mailto:bulletin@bulletin.tomsk.ru)

---

Подписано в печать 25.06.2015 г.  
Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная.  
Печать ризограф. Гарнитура «Times». Печ. лист. 12,5  
Тираж 150 экз. Заказ № 153

---

Отпечатано в лаборатории оперативной полиграфии СибГМУ  
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2