

Книга представляет собой пособие для лаборантов и препараторов исследовательских и заводских химико-аналитических лабораторий. В ней содержатся инструкции по приготовлению растворов, установке их титров и очистке исходных веществ, наиболее широко применяемых в практике аналитической химии.

2-5-5

Вера Михайловна СУСЛЕННИКОВА, Елена Константиновна КИСЕЛЕВА
РУКОВОДСТВО ПО ПРИГОТОВЛЕНИЮ ТИТРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

144 с.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение, Невский пр., 28

Редактор *З. И. Грива*Техн. редактор *Д. Д. Некрасов*Корректор *К. А. Мухина*

Подписано к печати 23/X 1967 г.	Формат бумаги 60×90 ^{1/16} .	Уч.-изд. л. 8,5.	Печ. л.
Тираж 21 000 экз.	М-51161. Заказ 1041.	Цена 53 коп.	

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома
 Комитета по печати при Совете Министров СССР. Измайловский пр., 29.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга является руководством по приготовлению растворов, применяемых в основных областях аналитического анализа, и по установке их титров.

Большинство рекомендованных прописей, заимствованных из различных литературных источников, экспериментально проверены авторами, уточнены в деталях и частично дополнены*.

При выборе исходного вещества для установки титра авторы руководствовались доступностью реактива, легкостью получения в чистом виде, а также простотой и точностью метода установки по нему титра.

На основе экспериментальной проверки для некоторых из рекомендованных растворов указаны примерные сроки устойчивости при хранении. Приводятся также приемы установки титров микро- и полумикрометодов анализа, которые в настоящее время находят все более широкое применение в аналитической химии.

Для пересчета некоторых встречающихся в книге единиц измерения в единицы СИ следует пользоваться переводными коэффициентами:

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ н/м}^2$$

$$1 \text{ л} = 1,000028 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 1,000028 \text{ дм}^3$$

$$1 \text{ мл} = 1,000028 \text{ см}^3$$

$$1 \text{ г/см}^3 = 1000 \text{ кг/м}^3$$

* В экспериментальной проверке большинства методик принимала участие лаборант Е. Я. Жукова.

Руководство предназначается для лаборантов и преподавателей, работающих в химико-аналитических лабораториях.

По сравнению с первым изданием книги (1962 г.) настоящее руководство несколько расширено за счет введения новых дополнительных прописей применяемых реактивов и творов.

Все замечания и пожелания просим направлять по адресу: Ленинград, Невский пр., 28, Ленинградское отделение издательства «Химия».

Глава I

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ И О ТЕХНИКЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

СУЩНОСТЬ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

Объемный анализ является методом количественного химического анализа, основанным на измерении объема раствора реактива известной концентрации, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

Раствор реактива, имеющий точно известную концентрацию, называется *титрованным* или *стандартным раствором*. Для измерения объема израсходованного раствора применяют бюретки. Титрованный раствор добавляют к раствору анализируемого вещества до тех пор, пока количество прибавленного реактива не станет соответствующим количеству реагирующего с ним определяемого компонента. Этот процесс называется *титрованием*.

Момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих между собою веществ, называется *точкой эквивалентности*. Эквивалентную точку чаще всего устанавливают или с помощью индикаторов, или с помощью специальных приборов. *Индикаторы* — вещества, обладающие способностью вблизи точки эквивалентности резко изменять окраску титруемого раствора. Момент, при котором происходит изменение окраски раствора, называется *точкой конца титрования*. Эта точка не всегда совпадает с точкой эквивалентности. Поэтому рекомендуется выбирать такой индикатор, чтобы разность между точкой эквивалентности и точкой конца титрования была наименьшей. Эта разность называется *ошибкой титрования*.

Концентрация любого раствора определяется количеством вещества, растворенного в определенном количестве растворителя или содержащегося в определенном количестве раствора. Концентрация раствора может быть выражена по-разному (в вес. % в объемн. %, в г/л, молярностью и т. д.).

В практике объемного анализа концентрацию титрованных растворов выражают числом грамм-эквивалентов вещества в 1 л раствора или числом грамм-молекул (молей) вещества в 1 л раствора. Число грамм-эквивалентов обозначает нормальность (н.) раствора, и раствор называют *нормальным*. Так, 0,5 нормальный (0,5 н.) раствор H_2SO_4 содержит 0,5 г-экв H_2SO_4 (т. е. 24,5 г H_2SO_4) в 1 л раствора. Число молей (грамм-молекул) вещества в 1 л раствора выражает молярность (М) раствора, и раствор называют *молярным*. Например, одномолярный (М) раствор серной кислоты содержит одну молекулу (т. е. 98 г) H_2SO_4 в 1 л раствора. Число граммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора, называют *титром* (Т).

Приготовление титрованных растворов

Поскольку в объемном анализе содержание определяемого вещества рассчитывают по объему титрованного раствора, израсходованного на титрование, от тщательности приготовления последнего зависит успех анализа. Концентрация титрованного раствора (его нормальность или титр) должна быть определена совершенно точно.

В тех случаях, когда вещество, применяемое для приготовления раствора, строго соответствует химической формуле (например, $K_2Cr_2O_7$, $AgNO_3$, $KBrO_3$ и др.) и является химически чистым, навеску этого вещества можно рассчитывать в соответствии с заданной нормальностью раствора и отвесить на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Навеску рассчитывают по формуле

$$a = VNЭ$$

где a — навеска, г;

V — заданный объем приготавливаемого раствора, мл;

N — заданная нормальность раствора;

$Э$ — грамм-эквивалент вещества.

Навеску помещают в откалиброванную мерную колбу, растворяют в воде, доводят водой объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Но приготовление растворов известной концентрации требует соблюдения очень точных приемов работы и большой опытности.

В тех случаях, когда вещество не может быть получено в чистом виде, или когда оно отличается неустойчивостью (легко теряет кристаллизационную воду, подвергается действию углекислого газа из воздуха, вступает во взаимодействие с примесями, содержащимися в воде и т. д.), из него готовят растворы приблизительной концентрации (беря навеску на технических весах с точностью до 0,01 г). Проверяют концентрацию приготовленного раствора и выводят коэффициент поправки K , кото-

рый выражает отношение фактической концентрации раствора к заданной.

Коэффициент поправки K показывает:

1) на сколько нужно умножить число миллилитров данного раствора, чтобы получить число миллилитров точно заданной нормальности;

2) на сколько нужно умножить титр раствора точно заданной нормальности, чтобы найти титр данного раствора;

3) на сколько нужно умножить заданную нормальность раствора, чтобы найти его фактическую нормальность.

Для приготовления титрованных растворов, особенно в заводских и полевых лабораториях, широко применяют фиксаналы.

Фиксаналы. Фиксанал («стандарт-титр») представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую точно определенное количество вещества в сухом виде или в виде раствора. Исходные вещества, содержащиеся в фиксанале, соответствуют препаратам квалификации х. ч. или ч. д. а. Их изготавливают в специальных лабораториях или на химических заводах. Чаще всего в ампулах содержится такое количество вещества, которое необходимо для приготовления 1 л 0,1 или 0,01 н. раствора. Большая часть фиксаналов, особенно в сухом виде, хорошо сохраняется*. Обычно ампулы одного наименования упаковывают в картонную коробку по 10 шт. В каждую коробку вкладывается инструкция с описанием правил пользования [1].

Для приготовления заданного титрованного раствора из фиксанала ампулу (предварительно вымытую снаружи) разбивают над специальной или обычной воронкой, снабженной пробивным устройством (рис. 1), содержимое ее количественно переводят в мерную колбу и доводят объем водой до метки. Для того чтобы вскрыть ампулу воронку 1 вставляют в горло мерной колбы 2. В узкую часть воронки опускают стеклянный шип 3

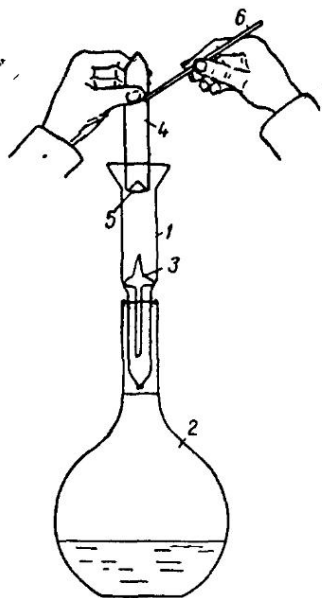


Рис. 1. Приспособление для вскрытия ампулы:

1—воронка; 2—колба емкостью 1000 мл; 3—стеклянный шип; 4—ампула; 5—дно ампулы; 6—стеклянная палочка.

* Фиксанал раствора щелочи довольно быстро разрушает стекло, становится мутным и не пригодным для работы.

острием кверху. Ампуле 4 со стандарт-титром дают осторожно упасть в цилиндрическую расширенную часть воронки, при этом углубление дна 5 ампулы пробивается острием стеклянного шипа. После этого ампулу несколько приподнимают в воронке и стеклянной палочкой 6 пробивают отверстие сбоку. Затем в отверстие вводят загнутый кверху кончик промывалки и все содержимое ампулы тщательно смывают в колбу. После споласкивания ампулы (как внутри, так и снаружи) и воронки колбу дополняют водой до метки, тщательно перемешивают, и титрованный раствор готов

К использованию растворов фиксаналов нужно относиться с большой осторожностью и не забывать, что для приготовления их необходимо применять точно откалиброванную мерную посуду. Кроме того, следует обязательно учитывать срок хранения фиксаналов (например, растворы щелочей сохраняются не более 6 месяцев [2]), а также допускаемые по ТУ [1] несколько завышенные поправочные коэффициенты к нормальности ($\pm 0,002$ для кислот, т. е. $\pm 0,2\%$ и $\pm 0,003$ для щелочей, перманганата калия и тиосульфата натрия, т. е. $\pm 0,3\%$).

Общие правила при приготовлении титрованных растворов

1 Титрованные растворы обычно готовят в склянках емкостью 10—20 л, предварительно вымытых хромовой смесью и водой (стр. 14).

2 После приготовления растворы тщательно перемешивают.

3 Слянки для растворов, разлагающихся под действием света, должны быть из темного (коричневого) стекла или покрыты черным лаком; в крайнем случае обернуты в черную бумагу

4 Слянки с титрованными растворами соединяют с бюретками. Некоторые установки для титрования представлены на рис. 5 (стр. 20).

5 Для приготовления титрованных растворов применяют дистиллированную воду, соответствующую требованиям ГОСТ 6709—53 «Вода дистиллированная». В литературе описаны способы получения дистиллированной воды [2, 3] и методы проверки ее чистоты [4, 5].

6 Для приготовления некоторых растворов (тиосульфата натрия, щелочей) применяют воду, не содержащую углекислого газа

Дистиллированная вода, не содержащая углекислого газа (ГОСТ 4517—65)

Необходимое количество дистиллированной воды кипятят в течение 0,5 ч (до бурного кипения). Затем кипячение прекращают, колбу закрывают пробкой, в которую вставлена стек-

лянная трубка, соединенная при помощи резинового шланга с промывной склянкой (склянка Дрекслея или Тищенко). В склянке Дрекслея содержится 20% раствор NaOH или KOH. В очищенной таким образом воде определяют содержание углекислого газа. Для этого к 300—500 мл воды прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором NaOH до появления розового окрашивания [6]:



Количество 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование, не должно превышать 0,2—0,3 мл.

Освободить дистиллированную воду от углекислого газа можно также путем длительного хранения (в течение недели) в открытом сосуде, защищенном от пыли [7].

УСТАНОВКА ТИТРА РАСТВОРА ИЛИ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОПРАВКИ

Титр, нормальность или коэффициент поправки титрованного раствора определяют путем титрования навесок основного или исходного вещества. Исходные вещества для этой цели должны удовлетворять следующим требованиям:

1. По химическому составу строго соответствовать своей формуле;

2. Легко получаться в чистом виде, и методы проверки его чистоты должны быть максимально доступными;

3. Не содержать посторонних примесей выше допустимого предела, предусмотренного ГОСТом для данного вещества, квалификации х ч. (в некоторых случаях ч д а);

4. Не быть гигроскопичным, но обладать хорошей растворимостью;

5. Не изменяться при хранении как в сухом виде, так и в растворе;

6. По возможности обладать большим эквивалентным весом (что снижает ошибку при взятии навески),

7. Реакция между исходным веществом и титрованным раствором должна протекать точно по уравнению (стехиометрически).

Часто (особенно в производственных условиях) титр раствора устанавливают по определяемому элементу, пользуясь для этого стандартными образцами (с о) * Содержание определяемого элемента в таких образцах точно известно. Например,

* Стандартные образцы выпускает лаборатория стандартных образцов при Уральском научно-исследовательском институте черных металлов (г. Свердловск).

при определении хрома в сталях для установки титра раствора соли Мора используют стандартный образец стали с известным содержанием хрома. Концентрацию титрованного раствора в этом случае выражают титром по определяемому элементу ($T_{\text{соли Мора/Сr}}$) и он показывает скольким граммам определяемого элемента соответствует 1 мл титрованного раствора.

В некоторых случаях определение коэффициента поправки производят не по исходному веществу, а по другому титрованному же раствору известной концентрации или по раствору, приготовленному из фиксала.

Общие правила при определении коэффициента поправки

1. Для определения коэффициента поправки к заданной концентрации раствора берут обычно не менее трех навесок исходного вещества, взвешивая их с точностью до 0,0002 г, или три разных объема стандартного раствора (например, 20, 30, 35 мл), отмеривая их пипетками или бюретками. При взятии навесок менее 0,05 г при титровании с помощью полумикробюреток используют микровесы, которые обеспечивают точность взвешивания 0,002—0,003 мг. Если микровесы отсутствуют, навеску берут на обычных весах, растворяют ее в воде в откалиброванной мерной колбе. Затем, чтобы определить поправку, берут аликвотные объемы раствора, соответствующие по концентрации содержанию исходного вещества в навеске, требуемой для одного определения. Взятие навесок рекомендуется производить по «методу взвешивания по разности». При этом возможны два варианта.

По первому варианту в предварительно взвешенный, хорошо вымытый и высушенный бюкс (или в специальную пробирку для взвешивания) помещают исходное вещество в количестве, достаточном для взятия 3—4 параллельных навесок, и взвешивают. Если нужно, высушивают вещество в бюксе (в пробирке) при соответствующей температуре до постоянного веса. После высушивания часть исходного вещества (определяя на глаз примерное количество его) из бюкса отсыпают в колбу для титрования, и бюкс снова взвешивают. Так же поступают со взятием 2- и 3-й навесок. В мерную колбу навеску переносят с помощью воронки.

По второму варианту каждую из параллельных навесок помещают в отдельный бюкс с известным весом и высушивают при определенной температуре до постоянного веса. После высушивания всю навеску из каждого бюкса переносят в колбу для титрования или в мерную колбу, и бюкс снова взвешивают. Если сушка не требуется, для взятия каждой навески пользуются одним бюксом.

Взятие навесок по этому варианту происходит дольше, но результат получается более точным. При взятии микронавесок веществ, обладающих большой гигроскопичностью, иногда рекомендуют переносить навеску из микробюкса в колбу вместе с бюксом.

Примечание. При высушивании навески исходного вещества в бюксе с последующим охлаждением его в эксикаторе необходимо периодически обновлять осушитель, заполняющий эксикатор (CaCl_2 , H_2SO_4 и др.) [2].

2. Для предупреждения ошибок при титровании навески исходных веществ берут в таких количествах, чтобы на их титрование расходовались примерно следующие объемы титрованного раствора:

30—40 мл . . .	если емкость бюретки 50 мл
20—25 » . . . »	» 25 »
8—10 » . . . »	» 10 »

3. Величину навески исходного вещества в граммах, которую нужно взять для определения коэффициента поправки, рассчитывают по следующим формулам

$$a = 40N \frac{\mathcal{E}}{1000} \dots \dots \dots \text{если емкость бюретки 50 мл}$$

$$a = 23N \frac{\mathcal{E}}{1000} \dots \dots \dots \text{» » » 25 »}$$

$$a = 9N \frac{\mathcal{E}}{1000} \dots \dots \dots \text{» » » 10 »}$$

здесь 40, 23 и 9 — объемы, рекомендуемые для расхода титрованного раствора на одно титрование.

Например, рассчитывают навеску Na_2CO_3 , которую нужно взять для установки титра 0,5 н. раствора H_2SO_4 при титровании из бюретки емкостью 50 мл и $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 53$ г-экв:

$$a = 40 \cdot 0,5 \frac{53}{1000} = 1,06 \text{ г}$$

Итак, навеска Na_2CO_3 должна примерно равняться 1 г.

4. Навески исходного вещества растворяют в дистиллированной воде.

5. Вся применяемая посуда должна быть тщательно вымыта.

6. Мерную посуду (бюретки, пипетки и мерные колбы) обязательно проверяют на правильность калибровки.

7. Точность, с которой выполняют титрование, измерение объемов и последующие вычисления, должна соответствовать точности взвешивания.

8. Коэффициент поправки K вычисляют сначала на основании данных титрования каждой отдельной навески исходного вещества или объема стандартного раствора. Эти поправки не должны отличаться друг от друга больше, чем на 0,0015 при титровании из обычных бюреток и не больше, чем на 0,003 при

титровании из полумикробюреток емкостью до 10 мл. Затем из вычисленных коэффициентов берут средний. Средний коэффициент должен быть в пределах $1 \pm 0,02$. Если коэффициент поправки выходит из указанных пределов, то раствор соответственно концентрируют или разбавляют.

9 Если титрованный раствор устанавливают и применяют при разных температурах, то следует вводить температурную поправку

10 Необходимо помнить, что изменение температуры на 10°C изменяет коэффициент поправки на 0,02.

11 При длительном хранении растворов периодически проверяют коэффициент поправки. При этом имеют в виду сроки устойчивости растворов при хранении.

Поправки на температуру при пользовании титрованными растворами [4]

При выполнении особо точных работ в объемном анализе необходимо помнить, что водные растворы расширяются при повышении температуры и сжимаются при охлаждении, что приводит к изменению концентрации титрованного раствора.

Кубический коэффициент расширения всякого водного раствора зависит от концентрации растворенного вещества. Для воды и для 0,1 н водных растворов практически он одинаков.

В табл. 1 приводятся поправки к объему воды и некоторых водных растворов, находящихся в стеклянных сосудах, к объему при 20°C , которая в объемном анализе принимается за нормальную температуру.

Для приведения объема к нормальной температуре пользуются формулой

$$V_{20} = V_1 (1 + 0,001 P_1)$$

где V_{20} — искомый объем раствора при 20°C ;

V_1 — объем раствора, измеряемый при температуре опыта;

P_1 — поправка (берется из табл. 1 со знаком + или —) при той температуре, при которой измерен объем V .

В практической работе удобнее, учитывая температурную поправку, пересчитывать не объем раствора, а его коэффициент поправки по следующей формуле

$$K_2 = K_1 [1 - 0,001 (P_1 - P_2)]$$

где K_1 — коэффициент поправки раствора при температуре t в день установки титра,

K_2 — коэффициент поправки раствора при температуре t_1 в день использования раствора;

$P_1 - P_2$ — поправки, взятые для соответствующих температур t и t_1 из табл. 1.

Таблица 1

Приведение объема воды и некоторых водных растворов к объему при 20° С

t, °С	Поправка P (в мл) на объем 1000 мл						
	вода и 0,1 н растворы	1 н HCl	1 н (COOH) ₂	1 н H ₂ SO ₄	1 н HNO ₃	1 н. Na ₂ CO ₃	1 н. NaOH
5	+1,36	+2,23	+2,38	+3,24	+3,30	+3,32	+3,51
6	+1,36	+2,15	+2,30	+3,09	+3,14	+3,16	+3,32
7	+1,35	+2,07	+2,21	+2,93	+2,98	+2,98	+3,13
8	+1,32	+1,97	+2,10	+2,76	+2,80	+2,79	+2,93
9	+1,28	+1,85	+1,99	+2,58	+2,61	+2,60	+2,72
10	+1,22	+1,73	+1,86	+2,39	+2,41	+2,40	+2,51
11	+1,16	+1,60	+1,72	+2,19	+2,21	+2,19	+2,29
12	+1,09	+1,45	+1,57	+1,98	+1,99	+1,98	+2,06
13	+0,98	+1,30	+1,40	+1,76	+1,76	+1,76	+1,83
14	+0,88	+1,14	+1,23	+1,53	+1,53	+1,53	+1,58
15	+0,76	+0,97	+1,05	+1,30	+1,30	+1,29	+1,33
16	+0,63	+0,79	+0,85	+1,06	+1,05	+1,05	+1,08
17	+0,49	+0,61	+0,65	+0,81	+0,80	+0,80	+0,82
18	+0,34	+0,41	+0,44	+0,55	+0,54	+0,56	+0,55
19	+0,17	+0,21	+0,23	+0,28	+0,27	+0,27	+0,28
20	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00
21	-0,19	-0,22	-0,24	-0,28	-0,28	-0,28	-0,29
22	-0,36	-0,44	-0,49	-0,56	-0,57	-0,56	-0,59
23	-0,59	-0,67	-0,75	-0,85	-0,87	-0,85	-0,90
24	-0,80	-0,91	-1,02	-1,15	-1,17	-1,15	-1,21
25	-1,03	-1,17	-1,29	-1,46	-1,48	-1,46	-1,52
26	-1,26	-1,43	-1,57	-1,78	-1,80	-1,77	-1,84
27	-1,51	-1,70	-1,85	-2,11	-2,13	-2,09	-2,17
28	-1,76	-1,92	-2,14	-2,45	-2,46	-2,41	-2,50
29	-1,99	-2,26	-2,44	-2,79	-2,80	-2,75	-2,87
30	-2,30	-2,55	-2,77	-3,13	-3,14	-3,09	-3,19
31	-2,54						
32	-2,83						
33	-3,12						
34	-3,43						
35	-3,73						

Пример. Определить коэффициент поправки 0,1 н раствора при $t_1 = 24^\circ \text{С}$, если он был установлен при $t = 15^\circ \text{С}$ и в этих условиях был равен 1,000

$$K_{24} = 1,000 [1 - 0,001 (0,76 + 0,80)] = 0,9984$$

Для 0,1 н. растворов поправки на температуру могут быть взяты непосредственно из табл. 2. При этом выводят алгебраическую разность между поправками, найденными по табл. 2 для температур t и t_1 . Абсолютную величину этой разности прибавляют к коэффициенту поправки, установленному при температуре t , если $t > t_1$, и вычитают, если $t < t_1$.

Таблица 2

Поправка на температуру для коэффициентов поправки 0,1 н. растворов

$t, ^\circ\text{C}$	Величина поправки	$t, ^\circ\text{C}$	Величина поправки	$t, ^\circ\text{C}$	Величина поправки
5	-0,0014	15	-0,0008	25	+0,0010
6	-0,0014	16	-0,0006	26	+0,0013
7	-0,0013	17	-0,0005	27	+0,0015
8	-0,0013	18	-0,0003	28	+0,0018
9	-0,0013	19	-0,0002	29	+0,0020
10	-0,0012	20	$\pm 0,0000$	30	+0,0023
11	-0,0012	21	+0,0002	31	+0,0025
12	-0,0011	22	+0,0004	32	+0,0028
13	-0,0010	23	+0,0006	33	+0,0031
14	-0,0009	24	+0,0008	34	+0,0035
				35	+0,0038

Например, для $t = 15^\circ\text{C}$ и $t_1 = 24^\circ\text{C}$ находим:

$$K_{24} = 1,000 + \frac{[(-0,0008) - (+0,0008)]}{-0,0016} = 1,000 - 0,0016 = 0,9984$$

МОЙКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ

Особые требования, предъявляемые к точности при приготовлении титрованных растворов и проверке их концентрации, обязывают к очень тщательному мытью применяемой посуды.

Вся посуда прежде всего должна быть тщательно вымыта водопроводной водой (лучше теплой или горячей) с помощью ершей или кусочков фильтровальной бумаги. Для последующей очистки ее рекомендуют различные смеси.

1 Чаще всего для обезжиривания посуды пользуются хромовой смесью, которую готовят растворением бихромата калия (можно бихромата натрия) в небольшом количестве воды до получения насыщенного раствора (на холоду). Затем к этому насыщенному раствору добавляют осторожно равный объем концентрированной серной кислоты. Смесь готовят в фарфоровых чашках или кружках. Приготовленная хромовая смесь должна иметь темно-оранжевый цвет*.

Обработку посуды хромовой смесью следует производить с большей осторожностью, помня, что при попадании на кожу хромовая смесь вызывает болезненные ожоги, а при попадании на одежду разрушает ее. Остатки хромовой смеси после использования сливают в другую банку. Признаком непригодности хромовой смеси является изменение ее цвета из темно-оранжевого в зеленый.

* Практически часто готовят хромовую смесь растиранием бихромата калия в фарфоровой ступке с конц. H_2SO_4 до насыщения.

2. Применяют 5% водный раствор KMnO_4 с добавлением к нему во время пользования нескольких миллилитров концентрированной серной кислоты.

3. Щелочной раствор перманганата калия (5% KMnO_4 + 10—20% NaOH).

4. Горячий раствор тринатрийфосфата (стиральный порошок).

5. Спиртовой раствор едкого кали: 40—50 г твердой KOH растворяют в 500 мл воды (в фарфоровом стакане); смесь при этом разогревается. После остывания к раствору добавляют спирт (до 1 л).

6. Органические растворители и их смеси: ацетон, спирт, эфир, бензин, скипидар, дихлорэтан, смесь спирта с эфиром и др.

7. Смесь спирта и концентрированной азотной кислоты. Эту смесь особенно рекомендуют очищать бюретки. В бюретку наливают 3 мл спирта, затем вводят осторожно по стенке 4 мл HNO_3 (плотностью 1,4 г/см³) и закрывают бюретку легким колпачком. Выделяющиеся при этом окислы азота хорошо очищают стенки бюретки (*работать под тягой*).

8. Для мытья бюреток также хорошо применять смесь концентрированной серной кислоты с раствором перекиси водорода. В бюретку наливают 5—10 мл H_2SO_4 (плотностью 1,84 г/см³) и 1—2 мл 30%-ной H_2O_2 .

Рекомендуется также очищать посуду пропариванием водяным паром, для чего применяют самодельные приспособления, указанные на рис. 2.

Колбу 1 заполняют на $\frac{2}{3}$ водой и нагревают. По мере кипения воды образующийся пар поднимается по трубке 2 и очищает стенки сосуда. Для равномерного кипения в колбу бросают или тонкие, запаянные с одного конца стеклянные капилляры, или кусочки битого фарфора (не покрытого глазурью). Конденсирующийся пар спускается в воронку 3.

Посуду, вымытую любым из описанных выше способов, тщательно прополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой. Внутренняя поверхность стекла вымытой посуды должна иметь хорошую смачиваемость (На стенках сосудов не должны задерживаться капли воды).

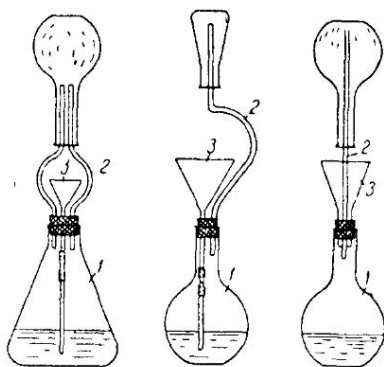


Рис. 2. Приборы для мытья посуды:

1 — колба; 2 — трубка для выхода пара, 3 — воронка для стока воды.

ПРОВЕРКА И КАЛИБРОВКА МЕРНОЙ ПОСУДЫ

Ввиду того, что номинальная емкость мерной посуды не всегда соответствует ее истинной емкости, что отражается на точности определений объемного анализа, калибровку посуды необходимо проверять.

За единицу объема в метрической системе мер принимают «истинный литр», т. е. объем, занимаемый массой воды в 1 кг при температуре ее наибольшей плотности (т. е. при $3,98^{\circ}\text{C}$), взвешенной в безвоздушном пространстве. В объемном анализе за единицу принят 1 мл, равный 0,001 л.

В качестве стандартной температуры при калибровании мерной посуды в настоящее время принята температура $+20^{\circ}\text{C}$.

«Нормальный литр» равен объему такого количества вещества, которое занимает при $+20^{\circ}\text{C}$ объем истинного литра.

Мерную посуду калибруют или проверяют, определяя вес чистой воды, содержащейся в ней, или вес воды, вылитой из нее при определенной температуре; по весу воды рассчитывают емкость посуды. Такие расчеты производят по специальным таблицам (табл. 3).

В табл. 3 для температур от 9 до 35°C дается количество воды в граммах, которое нужно отвесить, пользуясь латунными разновесами, при температуре опыта и соответствующем барометрическом давлении, с тем, чтобы занимаемый ею (в стеклянной посуде) объем был равен при 20°C точно 1000 мл.

Если принятая за нормальную температура ниже 20°C , надо к весу, указанному в табл. 3, прибавить 0,025 г на каждый градус, а если принятая температура выше 20°C , то вес соответственно уменьшить на 0,025 г.

Например, при приведении веса 1 л воды к 15°C надо все значения весов в табл. 3 увеличить на 0,125 г. При калибровке температура окружающего воздуха принята равной температуре взвешиваемой воды.

Если давление при проведении опыта не совпадает ни с одним из приведенных в табл. 3, принимают данные, относящиеся к ближайшему значению давления. Точное значение может быть достигнуто интерполированием, однако практически в этом нет необходимости, так как возможная при этом ошибка настолько мала, что ею можно пренебречь.

При калибровании применяют обычную дистиллированную воду. Посуду и воду, предназначенную для ее заполнения, предварительно выдерживают не менее 1 ч в весовой комнате, чтобы они приняли температуру окружающего воздуха. Температуру воды измеряют термометром с точностью до $0,5^{\circ}\text{C}$.

На мерную посуду (бюретки, пипетки, колбы), подлежащую проверке и калибровке, существуют технические условия [8].

Таблица 3

Приведение объема воды к объему, занимаемому ею при $+20^{\circ}\text{C}$ [4]

$t, ^{\circ}\text{C}$	Давление, мм рт ст			
	760	740	720	700
Вес воды (в г), соответствующий объему 1000 мл				
9	998,43	998,46	998,49	998,52
10	998,39	998,42	998,45	998,48
11	998,31	998,34	998,37	998,40
12	998,23	998,26	998,29	998,32
13	998,14	998,17	998,20	998,23
14	998,04	998,07	998,10	998,13
15	997,93	997,96	997,99	998,02
16	997,80	997,83	997,86	997,88
17	997,65	997,68	997,71	997,73
18	997,51	997,54	997,57	997,59
19	997,34	997,37	997,40	997,42
20	997,18	997,21	997,24	997,26
21	997,00	997,03	997,06	997,08
22	996,80	996,83	996,86	996,88
23	996,61	996,64	996,67	996,69
24	996,39	996,42	996,45	996,47
25	996,18	996,21	996,23	996,26
26	995,94	995,97	995,99	995,02
27	995,70	995,73	995,75	995,78
28	995,45	995,48	995,50	995,53
29	995,19	995,22	995,24	995,27
30	994,92	994,95	994,97	995,00
31	994,64	994,67	994,69	994,72
32	994,35	994,38	994,40	994,43
33	994,06	994,09	994,11	994,14
34	993,75	993,78	993,80	993,83
35	993,45	993,48	993,50	993,53

Бюретки. Бюретка представляет собой длинный цилиндрический градуированный сосуд, один конец ее снабжен стеклянным крапом или резиновой трубкой, соединенной с капилляром. Резиновую трубку зажимают снаружи металлическим зажимом или в нее вводят стеклянную бусинку, которая является как бы пробкой.

Существуют макро- и микробюретки. Наиболее употребляемые макробюретки емкостью 50 мл, отградуированные на миллилитры и доли миллилитра с точностью до 0,1 мл. Отсчет со-
 ских долей миллилитра производят на глаз. Микробюретки имеют емкость 1, 2, 5, 10 мл и градуированы на 0,01—0,02 мл. Удобна в обращении микробюретка с автоматическим заполнением емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл, герметично соединенная со склянкой емкостью 1 л (рис 3). Стеклянный крап в такой бюретке (где это позволяет раствор) лучше заменить на резиновую трубку со стеклянной бусинкой и соединить ее с

сечь тонко оттянутым капилляром, запарафинированным на конце, что способствует уменьшению капли вытекающего раствора и предохраняет ее от растекания.

Проверку емкости бюретки производят следующим способом. Чистую бюретку заполняют дистиллированной водой и устанавливают мениск на нулевом делении. Берут сухой бюкс с крышкой и взвешивают

его на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Затем медленно спускают из бюретки во взвешенный бюкс определенное количество воды, закрывают его крышкой и снова взвешивают. Предположим спустили 5 мл воды. Разность между весом бюкса с водой и весом пустого бюкса соответствует весу воды, занимающей в бюретке объем между делениями 0 и 5 при данной температуре опыта. Повторяют определение веса 5 мл воды еще 1—2 раза. После этого снова наполняют бюретку водой до нулевого деления, спускают в бюкс 10 мл воды и снова взвешивают. Таким способом взвешивают 15, 20, 30, 35, 40 мл и т. д. воды, каждый раз спускают воду, начиная от нулевого деления.

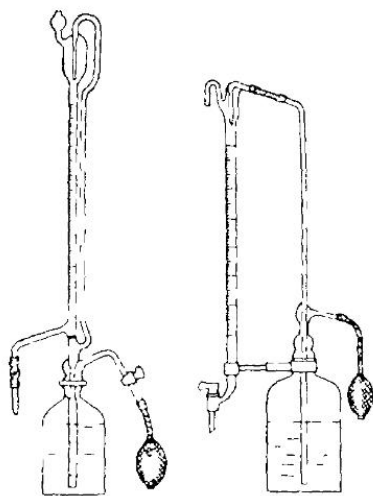


Рис. 3. Бюретки, заполняемые автоматически

Для каждого объема воды определение повторяют 2—3 раза, следя за тем, чтобы расхождение между двумя взвешиваниями не превышало 0,01 г. Средний вес из трех параллельных определений округляют до сотых долей грамма. Найденные веса пересчитывают на объемы, пользуясь табл. 3, и составляют таблицу поправок для проверенной бюретки.

Например, вес воды, заполняющей бюретку в интервале от 0 до 5 мл, при 21°C и 760 мм рт. ст. оказался равным 4,96 г (среднее из трех определений). По табл. 3 находим, что 1 л воды в этих условиях должен весить 997 г, значит, 5 мл воды теоретически должны весить $\frac{997 \cdot 5}{1000} = 4,98$ г. Высчитываем разницу между теоретическим и найденным весом 5 мл воды: $4,98 \text{ г} - 4,96 \text{ г} = 0,02 \text{ г}$. Значит, поправка равна 0,02 мл и истинная емкость бюретки в этом интервале будет

$$5 \text{ мл} - 0,02 \text{ мл} = 4,98 \text{ мл}$$

Так рассчитывают поправки для каждого измеряемого интервала. По найденным поправкам вычерчивают кривую поправок для бюретки (рис. 4).

По кривой рис. 4 находят поправки для любого объема бюретки.

Например, на титрование израсходовано согласно отсчету по бюретке, 37,5 мл, по графику это соответствует поправке $+0,045$, значит, истинный объем израсходованного раствора составит $37,5 \text{ мл} + 0,045 \text{ мл} = 37,54 \text{ мл}$.

При массовых анализах пользоваться поправочными кривыми (или таблицами) затруднительно, и поэтому бюретки, емкость которых превышает допустимые нормы, лучше изъять из употребления.

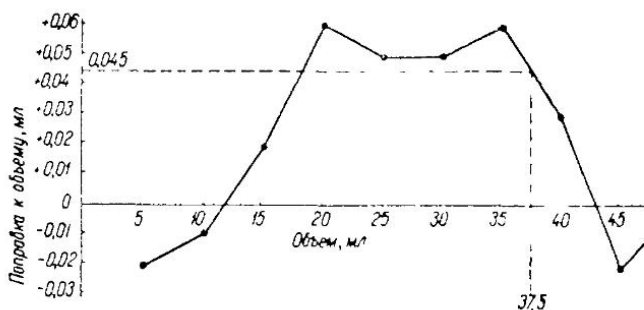


Рис. 4. Кривая определения поправок для бюреток.

Допустимые отклонения от номинальной емкости для бюреток 1-го класса [4, 8].

Емкость бюретки, мл . . .	10	25	50	100
Отклонения, мл	$\pm 0,025$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,10$

Правила работы с бюретками. Пользуются или самой бюреткой или ее присоединяют к склянке, содержащей титрованный раствор, с помощью соответствующих приспособлений, из которых некоторые представлены на рис. 5.

Растворы для титрования, находящиеся в бюретках и в склянках, защищают от вредных примесей воздуха с помощью хлоркальциевых трубок, склянок Тищенко или Дрекслея, заполненных соответствующим поглотителем.

Поглотителем для углекислого газа может служить натровая известь и 40% раствор КОН. Для защиты раствора тиосульфата натрия от окислителей можно рекомендовать раствор иодида калия (примерно 10%-ный). В качестве поглотительного раствора хорошо использовать сам титрованный раствор [9].

Положение бюретки в штативе или в склянке всегда должно быть строго вертикальным. Краны бюреток смазывают тонким слоем вазелина или специальной смазкой.

Состав и приготовление некоторых смазок. В колбе расплавляют 50 г вазелина и вносят в нее 10—15 г

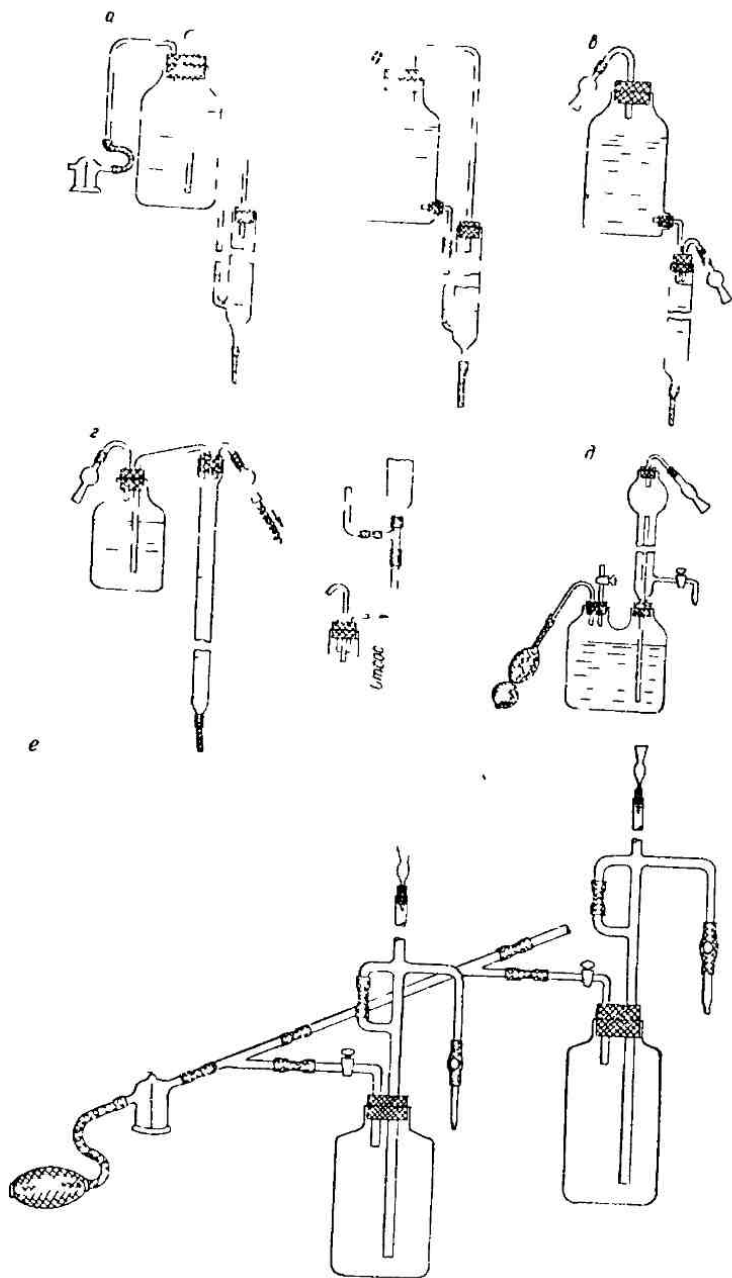


Рис 5 Установки для титрования
 Наполнение бюреток: а — с помощью сифона; б, в — самотеком; г — с применением вакуума, д, е — под давлением.

невулканизированного каучука. Нагревание продолжают до полного растворения [6]. 2 Вазелиновую мазь для смазки готовят сплавлением равных частей парафина и вазелина [2].

Нельзя смазывать вазелином краны на бюретках, используемых для растворов перманганата калия. В этом случае смазывают краны концентрированной серной кислотой. Бюретки с резиновыми затворами нельзя применять для растворов перманганата калия, иода и нитрата серебра. Бюретки со стеклянными кранами не рекомендуется применять для растворов щелочей. Перед каждым новым титрованием бюретку заполняют до верхнего нулевого деления.

Необходимо обращать внимание на то, чтобы кончик бюретки ниже крана или стеклянной бусинки был целиком запотнеев

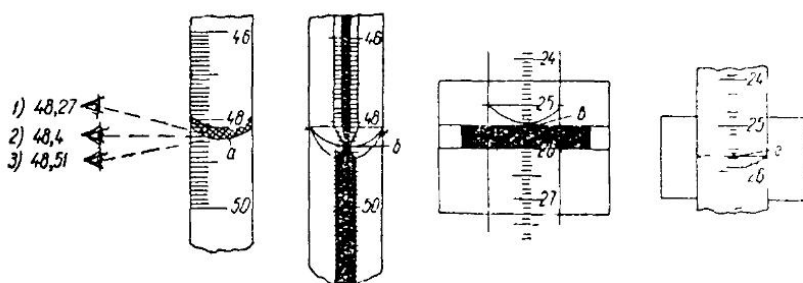


Рис. 6 Отсчет показаний по бюретке

1, 3 — неправильное положение глаз, 2 — правильное положение глаз

раствором, и в нем не было пузырьков воздуха. Пузырьки воздуха легче всего удалить струей раствора из бюретки при открытом кране и при наклонном, почти горизонтальном положении бюретки.

В момент отсчета показаний бюретки глаза экспериментатора должны находиться на уровне мениска (рис 6). Объем бесцветных растворов отсчитывают по нижней части мениска (а и в), объем окрашенных — по верхней части (г). Удобнее всего наблюдать мениск на белом фоне, при этом он становится более резким. Для облегчения отсчета иногда используют приспособление в виде небольшого листа картона или бумаги, часть которого зачернена (в).

Картон помещают за бюреткой так, чтобы нижний край мениска был выше верхней линии зачерпленной части на 1 или 2 мм. При этом мениск становится более темным. В некоторых бюретках задняя стенка снабжена продольной узкой синей полоской, нанесенной на молочно белом стекле. При рассматривании мениска в этом случае полоса представляется в виде двух

сходящихся конусов, между которыми находится нужное деление шкалы (рис. 6, б).

При титровании спускать жидкость из бюретки следует медленно, капля за каплей, а не струей, чтобы жидкость не оставалась на стенках бюретки. Объем расходуемого на титрование раствора не должен превышать емкость бюретки. Желательно, чтобы объем капли, вытекающей из бюретки, не превышал 0,02—0,03 мл для макробюреток и 0,01—0,015 мл для микробюреток. Чем меньше объем капли, тем точнее титрование. Иногда бывает полезно знать средний объем капли вытекающего из

бюретки раствора. Объем капли определяют следующим образом. Заполняют бюретку раствором как обычно, устанавливая уровень жидкости на ноль. Подставляют под бюретку колбу или стакан, очень медленно по каплям спускают жидкость из бюретки и считают капли. Отсчитав 100 капель, закрывают край бюретки и замеряют объем израсходованного раствора. Замеренный объем жидкости делят на 100 и получают объем одной капли данного раствора. В некоторых случаях, зная объем капли, вносят соответствующие поправки при вычислении результатов титрования.

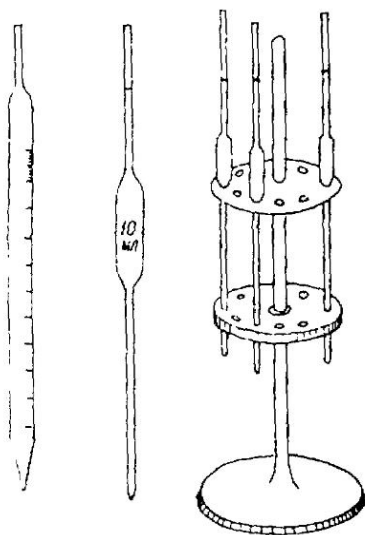


Рис. 7. Пипетки и штатив для них.

Пипетки служат для отмеривания и переноса точного объема раствора из одного сосуда в другой. Пипетки бывают двух видов: цилиндрические и с расширением (рис. 7) емкостью 1—100 мл. Существуют еще микропипетки емкостью 0,1—0,2 мл.

Цилиндрическая пипетка представляет собой узкий стеклянный цилиндр с делениями, соответствующими десятым или сотым долям миллилитра. Пипетка с расширением представляет собой узкую стеклянную трубку с расширением в средней части. На верхней части пипетки нанесена круговая черта, до которой полагается заполнять пипетку раствором, чтобы получить объем, соответствующий ее емкости. Пипетки с расширением более точны, чем цилиндрические.

* Необходимо всегда пользоваться одним и тем же способом отсчета жидкой бюретки.

Проверка емкости пипетки. Предварительно взвешивают на аналитических весах бюкс с крышкой. Затем набирают в пипетку дистиллированную воду (до черты) и переносят ее во взвешенный бюкс, который закрывают крышкой и снова взвешивают.

Вес воды в объеме пипетки находят по разности двух взвешиваний. Взвешивание воды повторяют 2—3 раза и берут среднее арифметическое из трех определений. По табл. 3 находят вес воды, который теоретически соответствует весу 1 л воды, определяемой при температуре опыта. Подсчитав отклонение истинного веса воды от теоретического, находят поправку в мл к номинальной емкости пипетки.

Пример. Номинальная емкость пипетки 25 мл, температура определяемой воды (воздуха) 25° С, давление 760 мм рт. ст.

Данные взвешивания воды:

1-е взвешивание	24,853 г
2-е »	24,850 »
3-е »	24,848 »

Средний вес 24,85 г

По табл. 3 вес 25 мл воды при 25° С должен быть равен

$$\frac{996,18 \cdot 25}{1000} = 24,904 \text{ г}$$

Высчитывают поправку в мл к номинальной емкости пипетки $24,904 \text{ г} - 24,850 \text{ г} = -0,054 \text{ г} = 0,05 \text{ мл}$, следовательно, истинный объем пипетки будет равен:

$$25 \text{ мл} - 0,05 \text{ мл} = 24,95 \text{ мл}$$

Истинную емкость пипетки записывают и пользуются ею при всех вычислениях.

Допустимые отклонения от номинальной емкости для пипеток без делений 1-го класса следующие [8]:

Емкость пипетки, мл	2	5	10	25	50	100
Отклонение, мл	$\pm 0,005$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$	$\pm 0,05$	$\pm 0,08$

Если высчитанная поправка превышает допустимые отклонения, при пользовании такой пипеткой необходимо учитывать ее истинную емкость.

Правила работы с пипетками. Чтобы заполнить пипетку надо засосать в нее жидкость из сосуда с раствором. Для засасывания жидкости лучше всего пользоваться обычной отсасывающей грушей или медицинским шприцем. Для этой цели применяют и другие приспособления, из которых некоторые представлены на рис. 8.

*Засасывание жидкости ртом не рекомендуется. Засасывание ртом растворов вредных веществ, легко летучих и ядовитых, категорически воспрещается.

Для заполнения пипетки может быть использована обычная промывалка. Пипетку с помощью резиновой трубки присоединяют к той (длинной) трубке промывалки, из которой обычно выливается вода, воздух же всасывают через короткую трубку промывалки. При этом воздух из пипетки проходит сначала через промывалку, и поэтому вредные вещества не могут попасть в рот.

Другим простейшим приспособлением засасывания раствора в пипетку является водоструйный насос, соединенный с пипеткой через двухходовой стеклянный кран.

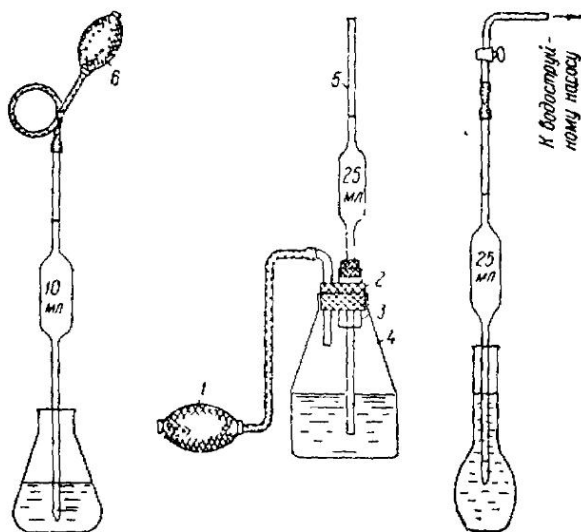


Рис. 8. Приспособление для заполнения пипеток:

1 — резиновая нагнетательная груша; 2 — резиновая пробка; 3 — стеклянная (широкая) трубка; 4 — сосуд с раствором; 5 — пипетка; 6 — резиновая отсасывающая груша.

Набрав раствор в пипетку (любым из вышеуказанных способов) немного выше метки (на 2—3 см), верхний конец пипетки быстро и плотно зажимают указательным пальцем правой руки, слегка увлажнив палец (рис. 9, а).

Избыток жидкости медленно, по каплям сливают из пипетки, приоткрыв слегка верхнее ее отверстие, до совпадения мениска с чертой, при этом кольцевая черта на пипетке должна быть на уровне глаз (рис. 9, б), и снова закрывают отверстие пипетки пальцем. Затем пипетку переносят в сосуд, куда нужно внести соответствующий объем жидкости и, прикасаясь кончиком пипетки к внутренней стенке сосуда, отнимают указательный палец от верхнего отверстия и дают жидкости свободно вытечь (рис. 9, в). После опорожнения пипетки выжидают еще 15 сек

и только после этого отнимают кончик пипетки от стенки сосуда. В кончике пипетки всегда остается небольшое количество жидкости. На это не обращают внимания, так как пипетка градуируется на вытекание, и та капля раствора, которая остается в пипетке, не входит в ее объем. Остаток жидкости из пипетки

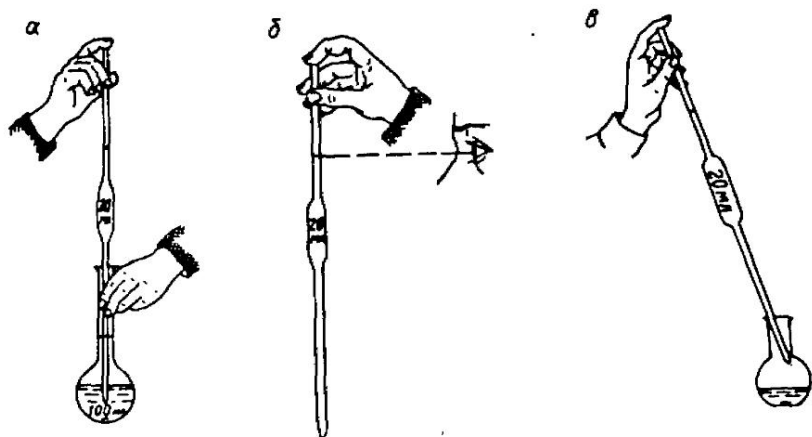


Рис. 9. Положение рук и глаз при отборе проб с помощью пипетки.

не следует ни выдувать, ни выжимать. Время вытекания раствора из пипетки не должно быть ни слишком быстрым, ни слишком медленным. Согласно ГОСТ 1770—64, продолжительность вытекания воды из пипеток без делений 1-го класса следующая:

Емкость пипетки, мл	5	от 10 до 25	от 50 до 100
Время вытекания воды из пипетки, сек	15—20	25—30	35—40

Пипетки хранят в специальных штативах (рис. 7) или в высоком цилиндре, на дно которого кладут немного ваты или фильтровальной бумаги.

Верхнее отверстие пипеток для предохранения от попадания пыли накрывают стеклянными или бумажными колпачками.

Мерные колбы применяют и для приготовления растворов строго определенной концентрации и для точного отмеривания объемов растворов. Мерная колба представляет собой плоскодонный стеклянный сосуд с длинным узким горлом (шейкой), на котором в определенном месте нанесена кольцевая метка. Объем жидкости, вмещаемый колбой, выражают в миллилитрах. На колбе указывают ее емкость и температуру (обычно 20° С), при которой эта емкость измерена. При любой другой температуре объем воды, налитый до метки, будет больше или меньше обозначенного. Обычно мерные колбы калибруют на «вливание». Если из такой колбы, наполненной до метки, вылить воду, то объем последней будет несколько меньше

фактической емкости колбы, так как часть воды задерживается на стенках колбы. Наоборот, при наполнении колбы до черты объем находящейся в ней жидкости точно соответствует действительной емкости колбы.

Иногда колбы калибруют на «вливание» и на «выливание» одновременно. В таком случае на шейке колбы наносят две черты, из которых верхняя соответствует номинальной емкости при выливании.

При наполнении колбы до верхней черты объем содержащегося в ней раствора несколько больше номинальной емкости, однако объем вылитого раствора будет в точности равен номиналу [6].

Проверка емкости мерной колбы. Емкость мерной колбы проверяют путем взвешивания на технических весах (с точностью до 0,01 г) воды, вмещаемой колбой. Для предотвращения ошибки, связанной с неравноплечностью технических весов, рекомендуют следующий порядок взвешивания [4, 6].

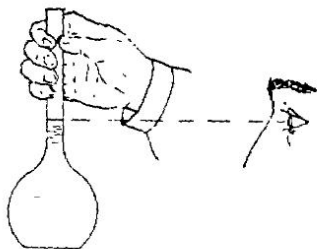


Рис. 10. Положение глаз при заполнении мерной посуды.

Чистую сухую мерную колбу помещают на левую чашку весов. На эту же чашку ставят разновес, соответствующий весу воды в объеме калибруемой колбы. Затем уравнивают весы с помощью дроби или других предметов. После этого

колбу заполняют дистиллированной водой, имеющей температуру окружающего воздуха. Следят за тем, чтобы при заполнении колбы капли воды не остались на стенке горла колбы выше метки (капли воды снимают фильтровальной бумагой). Колбу с водой взвешивают, уравнивая весы снятием разновеса с левой чашки. Вес воды в колбе равен весу разновесов, снятых с левой чашки весов*. Определение повторяют 2—3 раза. Действительную емкость колбы вычисляют, пользуясь табл. 3 так же, как указано при калибровке пипеток.

Допустимые отклонения от номинальной емкости для мерных колб 1-го класса (на «вливание») следующие [8]:

Емкость колбы, мл . . .	25	50	100	250	500	1000	2000
Отклонения, мл . . .	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,10$	$\pm 0,10$	$\pm 0,15$	$\pm 0,30$	$\pm 0,50$

Упрощенный способ проверки емкости колб [4]. В высушенную и охлажденную колбу вливают точно отмеренный объем воды с помощью проверенной пипетки; если нижний мениск

* Если вес воды в колбе больше веса снятого разновеса, то для уравнивания разновески добавляют на правую чашку весов.

жидкости не совпадает с чертой, наносят новую кольцевую метку.

Правила работы с мерными колбами. При приготовлении раствора соответствующую навеску вещества вносят в мерную колбу, которую предварительно заполняют на $\frac{2}{3}$ или $\frac{1}{2}$ растворителем. Содержимое колбы тщательно перемешивают до полного растворения вещества и доводят уровень раствора до метки. Если при растворении вещества выделяется тепло, необходимо выждать, пока раствор охладится и только тогда доводят его до метки (при этом глаза наблюдателя должны находиться на одном уровне с меткой, см. рис. 10).

В мерных колбах не рекомендуется хранить приготовленный раствор и заполнять их растворами трудноотмывающихся веществ. Колбы не следует нагревать.

Глава II

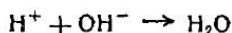
МЕТОДЫ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

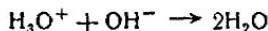
В соответствии с характером протекающих реакций между титрованным раствором реактива и определяемым веществом все методы объемного анализа разделяют на четыре группы: методы нейтрализации, методы окисления-восстановления, методы осаждения и методы комплексообразования.

МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Метод нейтрализации основан на применении реакций нейтрализации:



Так как свободные протоны (т. е. ядра водорода) в водных растворах не существуют, то обозначение H^+ следует рассматривать лишь как упрощенное изображение гидратированного протона иона гидратации H_3O^+ [6], и реакцию правильнее писать так:



Методы нейтрализации позволяют с помощью титрованных растворов кислот (HCl или H_2SO_4) и с помощью титрованных растворов щелочей (KOH или NaOH) определять количественно основания, кислоты, соли и другие вещества, реагирующие в стехиометрическом отношении.

Методы нейтрализации называют также кислотно-основными методами или алкалиметрией (при титровании щелочами) и ацидиметрией (при титровании кислотами).

Техника определения сводится к тому, что к определенному количеству раствора основания или кислоты постепенно

прибавляют из бюретки титрованный раствор кислоты или щелочи до наступления момента эквивалентности. По израсходованному на нейтрализацию объему титрованного раствора кислоты или щелочи вычисляют содержание определяемого вещества. Момент эквивалентности характеризуется определенным рН раствора, соответствующим определенной концентрации ионов H^+ в растворе, и устанавливается он большей частью с помощью индикаторов.

Всякий водный раствор вследствие диссоциации, независимо от его реакции, содержит ионы H^+ и OH^- . Произведение концентрации указанных ионов при постоянной температуре имеет постоянное значение. При $22^\circ C$ в любом водном растворе:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

Согласно теории электролитической диссоциации, кислотные свойства растворов зависят от ионов H^+ , а основные от ионов OH^- . В воде и во всех нейтральных растворах концентрации этих ионов должны быть равны между собой:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

В кислых растворах: $[H^+] > [OH^-]$, т. е. $[H^+] > 10^{-7}$ и $[OH^-] < 10^{-7}$.

В щелочных растворах: $[OH^-] > [H^+]$, т. е. $[OH^-] > 10^{-7}$ и $[H^+] < 10^{-7}$.

Для характеристики реакции растворов обычно пользуются так называемым водородным (рН) или гидроксильным показателем (рОН), которые представляют собой отрицательные логарифмы концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$.

В нейтральных растворах рН и рОН равны 7. В кислых растворах рН < 7; в щелочных растворах рН > 7. Величина рН раствора в реакциях нейтрализации зависит от природы реагирующих веществ и от их концентрации, и в точке эквивалентности не всегда равняется 7. В процессе нейтрализации рН раствора все время изменяется в зависимости от объема и концентрации добавляемого титрованного раствора. Этот процесс можно представить графически. Если по горизонтальной оси прямоугольной системы координат откладывать объем прибавленного титрованного раствора в мл (или процентное содержание кислоты или щелочи, остающихся в растворе в разные моменты титрования), а по вертикальной оси — соответствующие им значения рН раствора, то получается ряд точек, соединив которые вычерчивают кривые. Значение рН растворов, соответствующее различным моментам титрования, вычисляют по формулам, выражающим значение концентрации ионов H^+ в воде, в водных растворах кислот, оснований, гидролизующихся солей и буферных смесей [5, 10, 11].

Для каждой кривой характерен скачок титрования, т. е. резкое изменение pH раствора, наблюдаемое вблизи эквивалентной точки. Величину скачка титрования измеряют высотой вертикального участка кривой титрования. Чем больше величина скачка титрования, тем точнее можно оттитровать вещество и легче подобрать индикатор. Примеры графического изображения реакций нейтрализации представлены на рис. 11 и 12.

Момент эквивалентности или, вернее, конец титрования большей частью определяют с помощью индикаторов. В качестве индикаторов часто используют органические вещества (слабые электролиты), обладающие кислотными или основными свойствами.

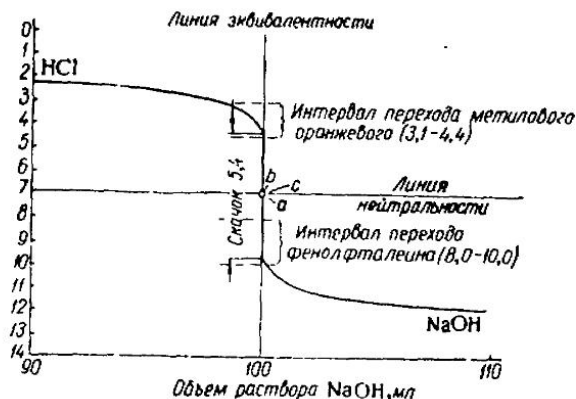


Рис. 11 Кривая титрования 100 мл 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH:

a, b и c — точки нейтрализации, эквивалентная и пересечения линии нейтральности с линией эквивалентности.

Окраска каждого из индикаторов изменяется в пределах определенного узкого интервала значений pH, причем этот интервал зависит только от свойств данного индикатора и совершенно не зависит от природы реагирующих между собой кислот и оснований.

В пределах интервала перехода наиболее резкое изменение окраски индикатора наблюдается при определенном значении pH, которое является показателем титрования и обозначается рТ. Величина рТ находится приблизительно в середине интервала перехода и представляет собой примерно среднее значение из двух параллельных значений pH, характеризующих интервал перехода. Например:

$$\text{Для метилового красного с pH интервала перехода } 4,2-6,3 \text{ рТ} = \frac{4,2 + 6,3}{2} = 5,25$$

$$\text{» фенолфталеина » » » » } 8,2-10 \text{ рТ} = \frac{8,2 + 10}{2} = 9,1$$

Чтобы конец реакции был определен наиболее точно, необходимо выбирать такой индикатор, рН интервала перехода которого (или рТ) ближе всего совпадал бы с рН титруемого раствора в момент эквивалентности. Поэтому для более правильного выбора индикатора необходимо проследить характер кривой титрования и установить величину рН раствора в точке эквивалентности. Например, если рН раствора в эквивалентной точке равен 3,85, в качестве индикатора может быть взят метиловый оранжевый с рН интервала перехода окраски 3,1—4,4 (с рТ около 3,75).

Для получения более резкого перехода окраски часто применяют смешанные индикаторы, представляющие собой смесь

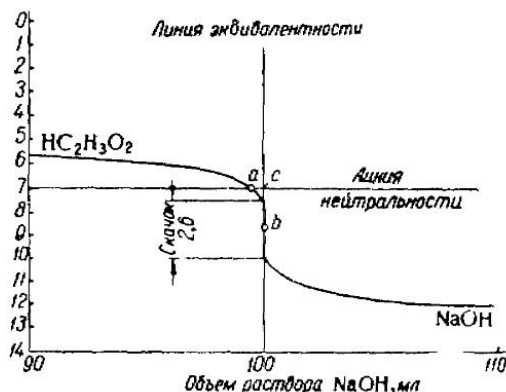


Рис. 12. Кривая титрования 100 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH 0,1 н. раствором NaOH :

a — точка нейтрализации; *b* — эквивалентная точка (8,87);
c — точка пересечения линии нейтральности с линией эквивалентности.

индикатора с красителем, не обладающим индикаторными свойствами. Например, смесь метилового оранжевого с индиго или смесь метилового красного с метиленовой синью.

Так как в методах нейтрализации обычно в качестве титрованного раствора применяют либо сильную кислоту, либо сильную щелочь, практически при выборах индикатора для титрования кислот и оснований можно пользоваться следующим общим указанием.

1. При титровании сильных кислот и сильных оснований (примерно 0,1 н.) можно применять любой индикатор с рН интервала перехода в пределах 4,3—9,7 (от метилового оранжевого до фенолфталеина).

При титровании сильными кислотами лучше пользоваться метиловым оранжевым, на который не оказывает влияния угле-

кислый газ, поглощаемый из воздуха. При титровании с фенолфталеином (чувствительным к угольной кислоте) рекомендуется вблизи точки эквивалентности раствор кипятить для удаления углекислого газа.

При титровании более концентрированных растворов чем 0,1 н. можно применять любой индикатор с рН интервала перехода 3,3—10,7.

2. При титровании слабой кислоты сильным основанием конец титрования наблюдается в интервале $\text{pH}=7,74-10$. В этих случаях можно использовать индикаторы: феноловый красный, тимоловый голубой, фенолфталеин, тимолфталеин.

3. При титровании слабого основания сильной кислотой конец титрования наблюдается в интервале $\text{pH}=6,26-4$. В этих случаях рекомендуется применять индикаторы: *p*-нитрофенол, метиловый красный, метиловый оранжевый.

4. При титровании многоосновных кислот или многокислотных оснований нужно рассчитать значения рН для каждой эквивалентной точки и подобрать соответствующий индикатор. Например, при титровании фосфорной кислоты первая эквивалентная точка соответствует $\text{pH}=4,33$; вторая — 9,57; третья — 12,72. Следовательно, для титрования до NaH_2PO_4 можно применять метиловый оранжевый, до Na_2HPO_4 фенолфталеин, до Na_3PO_4 тимоловый голубой в присутствии солей кальция [10]. При неправильно выбранном индикаторе конец титрования всегда будет сопровождаться индикаторной ошибкой.

Кислотно-основное титрование в неводных средах [10]

За последнее время все шире стали использовать методы анализа, основанные на реакциях, протекающих в неводных растворах. Эти методы имеют следующие достоинства.

1. Титрование в неводных растворах позволяет определять органические и неорганические вещества, а также смеси, состоящие из различных компонентов (смесей солей, кислот и оснований), которые при титровании в водной среде не дают резких конечных точек.

2. В неводных средах можно титровать соединения, которые нерастворимы в воде, разлагаются водою или образуют с ней стойкие, нерасщепляющиеся эмульсии.

3. В неводных средах можно титровать как бесцветные, так и окрашенные растворы.

4. Титрование неводных растворов можно осуществлять индикаторным, потенциометрическим, кондуктометрическим, амперометрическим и другими физико-химическими методами.

5. Использование этих методов возможно без предварительного отделения анализируемых веществ от сопутствующих им примесей.

6. Из-за небольшого поверхностного натяжения органических растворителей размеры капель неводных жидкостей меньше размеров капель водных растворов, поэтому повышается точность титрования.

7. Неводные растворители можно использовать в методах объемного анализа, основанных на реакциях осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления, хроматографии и др.

Однако для применения титрования в неводных средах в объемном анализе необходимы тщательное обезвоживание реактивов и защита реактивов и приготовленных растворов от попадания влаги как при титровании, так и при хранении их*.

Неводные растворители широко применяют в кислотно-основных титрованиях. Для титрования веществ основного характера чаще всего используют 0,1 н. раствор HClO_4 в безводной уксусной кислоте или в диоксане. Для титрования веществ кислотного характера применяют 0,1 н. растворы метилата калия или натрия в смеси бензола с метанолом или 0,1 н. спиртовой раствор КОН.

МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

В основе методов окисления-восстановления лежат окислительно-восстановительные реакции, связанные с изменением валентности реагирующих между собою веществ. При окислении валентность элементов повышается, при восстановлении — понижается. Изменение валентности обусловлено переходом электронов: окислители присоединяют электроны, восстановители отдают. Титрованные растворы, применяемые в этих методах, являются либо растворами окислителей, либо растворами восстановителей и дают возможность определять разнообразные вещества, способные окисляться или восстанавливаться. Кроме того, некоторые вещества (не окислители и не восстановители), вступающие в реакцию с окислителем или восстановителем в стехиометрическом отношении с образованием осадков или комплексных соединений, также могут быть определены методами окисления-восстановления. Например, соединения кальция вступают в реакцию с оксалат-ионом с образованием оксалата кальция. Оксалат-ион, являясь восстановителем, может быть оттитрован раствором перманганата калия (после растворения оксалата кальция в минеральной кислоте или непосредственным титрованием избытка осадителя).

* Теоретические основы методов титрования в неводных растворителях, а также практическое использование этих методов подробно изложены в работах Измайлова [12] и Крешкова [10].

В зависимости от того, титруемый раствор какого окислителя или восстановителя применяют при титровании, все окислительно-восстановительные методы подразделяют по названиям применяемых реактивов. Например, иодатометрия — титрование раствором иодата калия; броматометрия — титрование раствором бромата калия и т. д.

Окислители и восстановители различают по их силе, т. е. по их *химической активности*. Сила различных окислителей и восстановителей определяется величиной окислительного потенциала E .

Понятие об окислительном потенциале. Если электрод, изготовленный из благородного металла, например платины, погрузить в раствор, содержащий окислитель или восстановитель, то окислитель присоединяет к себе некоторое количество электронов от металла, восстановитель же, наоборот, отдает некоторое количество электронов металлу. При этом электрод заряжается положительно или отрицательно. Чем более сильными окислительными свойствами обладает раствор, тем выше становится положительный заряд опущенного в него электрода.

Потенциал, до которого заряжается электрод при погружении его в данный раствор, является мерой окислительной активности последнего и поэтому называется *окислительным потенциалом* раствора [11]. Так как наряду с окислителем в растворе всегда присутствует восстановитель, правильнее говорить об окислительных потенциалах не отдельных окислителей или восстановителей, а об окислительно-восстановительных потенциалах окислительно-восстановительных пар или системы, например $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и т. д.

В любой системе различают окисленную форму, например $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в которой данный элемент имеет большую валентность (Cr^{6+}) и восстановленную форму Cr^{3+} , в которой валентность меньше (Cr^{3+}). Чем выше окислительный потенциал окислительно-восстановительной пары, тем более сильным окислителем является ее окисленная форма и тем более слабым восстановителем — восстановленная форма.

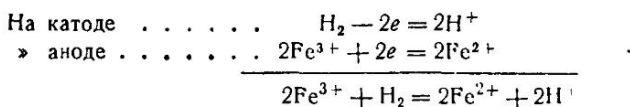
Определение окислительных потенциалов отдельных пар очень затруднительно и не дает точных результатов. Поэтому практически обычно соединяют две такие пары в гальванический элемент и определяют его электродвижущую силу э. д. с., т. е. определяют разность потенциалов.

Измеряя относительные потенциалы различных пар, соединенных всегда с одной и той же стандартной парой, получают абсолютные величины измеряемых потенциалов. В качестве стандартной пары применяют нормальный водородный электрод, представляющий собою пару $2\text{H}^+/\text{H}_2$, потенциал которого условно принимают за нуль.

При определении нормального окислительного потенциала E_0 какой-нибудь пары, например $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, ее соединяют с нормальным водородным электродом в гальваническую цепь следующим образом: один сосуд заполняют 2 н. раствором H_2SO_4 и погружают в него платиновый электрод, представляющий собою платиновую проволоку, помещенную в стеклянную трубку. Платиновая проволока внизу покрыта губчатой мелкоизмельченной платиной. В раствор по трубке пропускают химически чистый водород, который, соприкасаясь с платиновым электродом, адсорбируется мелко измельченной платиной, и такой электрод действует так, как если бы он был сделан из водорода.

Во второй сосуд помещают смесь равных объемов растворов FeCl_3 и FeCl_2 одинаковых молекулярных концентраций и погружают в нее платиновый электрод. Платиновый и водородный электроды соединяют между собою проволокой через прибор для измерения э. д. с. (например, вольтметр или потенциометр). В свою очередь растворы электролитов соединяют между собою с помощью электролитического ключа (П-образной стеклянной трубки, заполненной раствором KCl).

Нормальный водородный электрод является катодом, а пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ — анодом. При этом на катоде и аноде протекают следующие реакции:

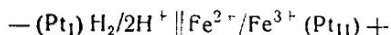


Э. д. с. такого элемента, представляющая собою разность нормально-окислительных потенциалов, будет равна 0,77 в:

$$E = E_{0\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E_{02\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,77 \text{ в}$$

Но величина $E_{02\text{H}^+/\text{H}_2}$ условно принята за нуль, следовательно: $E_{0\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ в}$. Знак плюс показывает, что измеряемая пара принимает электроны от H_2 . В том случае, когда измеряемая пара отдает электроны ионам H^+ , восстанавливая их в молекулу H_2 , потенциал ее будет отрицательным.

Схема гальванической цепи хлорида железа в паре с нормальным водородным электродом может быть также представлена следующим образом:



Химическую активность окислителя или восстановителя можно изменить добавлением в раствор комплексообразователя или осадителя. Практически чаще всего для изменения окислительных потенциалов различных систем используют комплексообра-

зование. Например, для изменения окислительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в раствор вводят фосфорную кислоту, пирофосфат, этилендиаминтетрауксусную кислоту или фторид. Все эти вещества образуют устойчивые комплексные соединения с Fe^{3+} и совсем не дают комплексных соединений с Fe^{2+} или же образуют с ним значительно менее стойкие комплексы. В результате этого система $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ становится более сильно восстанавливающей.

На окислительный потенциал системы в некоторых случаях большое влияние оказывает кислотность раствора, т. е. концентрация ионов H^+ в растворе. Величина потенциала окислительно-восстановительной системы зависит от величины нормального окислительно-восстановительного потенциала данной системы и от концентрации окислителя [окисл.] и восстановителя [восст.]. Эту зависимость выражают общим уравнением:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]}$$

В тех случаях, когда переход окисленной формы в восстановленную происходит при участии ионов H^+ , величина окислительно-восстановительного потенциала зависит также и от концентрации $[\text{H}^+]$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{окисл.}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{восст.}]^b}$$

где E_0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал (обычно находят по таблицам [10, 11, 13, 14]);

n — число электронов (отдаваемых или получаемых);

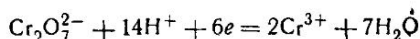
[окисл.] — концентрация окислителя;

[восст.] — концентрация восстановителя;

$[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода;

a, b, m — числовые коэффициенты при окисленной и восстановленной формах и ионе H^+ .

Например, для окислительно-восстановительной реакции:



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E_0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Так же, как в реакциях нейтрализации (стр. 30), каждый процесс окисления-восстановления можно изобразить графически в виде кривой, которая показывает, как изменяется окислительно-восстановительный потенциал в процессе титрования. В эквивалентной точке раствор характеризуется определенным окислительно-восстановительным потенциалом.

Конец титрования или момент эквивалентности большей частью определяют с помощью индикаторов, изменяющих свою окраску от избытка окислителя или восстановителя при окислительно-восстановительном потенциале, соответствующем эквивалентной точке.

По аналогии с титрованием по методу нейтрализации, в начале титрования величина E изменяется медленно, по мере приближения к точке эквивалентности изменение это нарастает, и вблизи точки эквивалентности наблюдается наиболее резкий скачок, который при титровании определяется изменением окраски индикатора. В некоторых случаях возможно и безындикаторное титрование. Например, при титровании перманганатом калия конец титрования определяется по розовой окраске титруемого раствора, вызываемой избытком перманганата калия.

Индикаторы, применяемые при титровании окислителей или восстановителей, делят на *специальные индикаторы* и *окислительно-восстановительные индикаторы*. Специальные индикаторы — специфические реактивы, характеризующиеся образованием окрашенных соединений с веществом титруемого или титрованного раствора. Например:

1) крахмал, применяемый при иодометрическом титровании, образует с иодом адсорбционное соединение синего цвета;

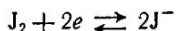
2) роданид аммония, применяемый при реакциях окисления-восстановления солей двух- и трехвалентного железа. Ионы роданида с трехвалентным железом образуют соединение, окрашивающее раствор в кроваво-красный цвет. Когда все трехвалентное железо восстановится, раствор обесцвечивается (и наоборот).

Окислительно-восстановительные (ред. окс.) индикаторы представляют собой органические соединения, которые, являясь окислителями-восстановителями, имеют различную окраску в окисленной и восстановленной формах. Для каждого окислительно-восстановительного индикатора характерен определенный потенциал, при котором происходит переход от одной формы индикатора в другую, сопровождающийся соответствующим изменением окраски титруемого раствора. При выборе индикатора в окислительно-восстановительных реакциях руководствуются тем, чтобы окислительный потенциал E , характеризующий область перехода индикатора из одной формы в другую, наиболее соответствовал окислительному потенциалу раствора, характерному для конца титрования. Индикатор дает правильное показание в том случае, если изменение его окраски совпадает с эквивалентной точкой, т. е. применяемый индикатор должен вступить в реакцию окисления-восстановления вблизи эквивалентной точки. Окраска окисленной и восстановленной форм индикатора должна резко отличаться друг от друга. Индикатор

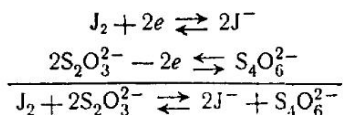
должен быть устойчив к кислороду воздуха, углекислому газу и свету. К таким индикаторам можно отнести дифениламин, фенилантранилиновую кислоту, ферроин и др.

Иодометрия

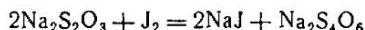
Иодометрический метод объемного анализа основан на окислительно-восстановительных реакциях, сопровождающихся переходом элементарного иода в ионы I^- или обратно:



Нормальный потенциал E_0 окислительно-восстановительной системы иод — иодид ($I_2/2I^-$) равен 0,53 в и занимает промежуточное положение между потенциалами сильных окислителей и сильных восстановителей. Поэтому иодометрические методы применяются при определениях как окислителей, так и восстановителей. Вещества, окислительный потенциал которых меньше окислительного потенциала иод — иодид, окисляются иодом, с другой стороны, иодиды восстанавливают системы с большим окислительным потенциалом, выделяя эквивалентное количество свободного иода. Выделившийся иод обычно оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Схема реакции:



или

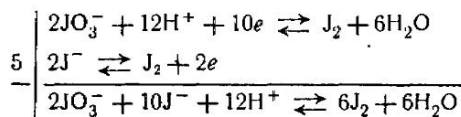


Иодометрию широко применяют для определения окислителей: перманганатов, бихроматов, иодатов, броматов, хлора, брома и других, а также для определения восстановителей: сульфидов, сульфитов, тиосульфатов, органических веществ. С помощью иодометрии возможно определение кислот. Метод основан на том, что реакция окисления иодидов иодатами происходит в кислой среде. Количество выделившегося иода при этом эквивалентно содержанию кислоты в растворе. Косвенно, иодометрический метод анализа применяют также при определении ионов бария и свинца, осаждая их в виде хроматов, с дальнейшим восстановлением хроматов иодидом калия.

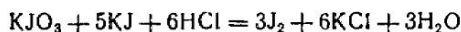
Иодатометрия

Иодатометрия — метод объемного анализа, основанный на окислительных свойствах иодатов. В качестве титрованного раствора применяют иодат калия. Действие иодата как окислителя

в значительной мере зависит от среды, в которой протекает реакция окисления, и от свойств восстановителя. В слабокислой среде иодат калия восстанавливается до свободного иода. Схема реакции:

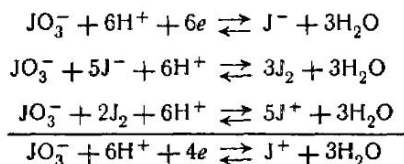


или



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия. На основе этой реакции можно по иодату калия устанавливать титр раствора тиосульфата натрия, а также определять кислотность растворов. Грамм-эквивалент иодата калия в данном случае равен $\frac{1}{6}$ его молекулярного веса. Использование же иодата калия как титрующего раствора основано, главным образом, на окислительных свойствах его в сильноокислой среде, создаваемой добавлением соляной кислоты, при этом выделяющийся свободный иод окисляется до монохлорида иода.

Окисление различных восстановителей иодатом в присутствии большого количества соляной кислоты проходит в несколько стадий:



Согласно приведенному уравнению, в условиях титрования в сильноокислой среде грамм-эквивалент иодата калия равен $\frac{1}{4}$ его молекулярного веса, т. е. 53,504.

Конец титрования в этих реакциях определяется следующим образом. К титруемому раствору добавляют несмешивающийся с водой растворитель, например четыреххлористый углерод или хлороформ, который окрашивается свободным иодом в интенсивно фиолетовый цвет. Титрование проводят в склянке или в конической колбе, снабженной притертой пробкой, сильно взбалтывая раствор после добавления каждой порции титрованного раствора. В начале титрования органический растворитель окрашивается в фиолетовый цвет, в конечной точке титрования фиолетовая окраска исчезает. Конец титрования очень резкий. Монохлорид иода не экстрагируется органическим растворителем, а лишь окрашивает в слабо-желтый цвет водную фазу.

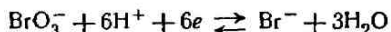
Растворы иодата калия применяют:

1. Для прямого титрования целого ряда восстановителей (As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} , Hg^+ , иодидов, роданидов, сульфитов, тиосульфатов, гидразина и др.).

2. Для обратного титрования целого ряда окислителей, после добавления к последним соответствующего восстановителя, избыток которого титруют иодатом [15, 16].

Броматометрия

Броматометрический метод объемного анализа основан на реакциях окисления, производимых бромат-ионом:



Грамм-эквивалент бромата равен $1/6$ его молекулярного веса. Реакция протекает в кислой среде. Окислительный потенциал $E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-} = 1,42$ в. Эта величина позволяет отнести бромат к сильным окислителям. В качестве титрованного раствора применяют бромат калия. При титровании броматом калия первая лишняя капля его вступает в реакцию с получающимся в растворе бромидом и выделяет свободный бром, который придает титруемому раствору желтоватую окраску.

В качестве индикатора применяют азониндикаторы, например метиловый красный или метиловый оранжевый. Эти индикаторы после окончания основной реакции окисляются бромом и разрушаются. Цвет раствора при этом из красного переходит в бледно-желтый.

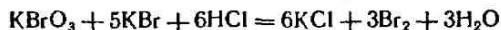
Титрование раствором бромата калия широко применяют для определения мышьяка, сурьмы, гидразина и других восстановителей.

Бромометрия

Бромометрический метод объемного анализа основан на окислении восстановителей свободным бромом:



Окислительный потенциал $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,07$ в. Для титрования этим методом используют титрованный раствор смеси бромида и бромата калия. В кислой среде бромид взаимодействует с броматом с выделением свободного брома:

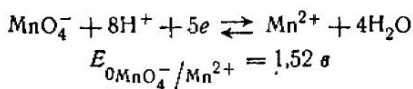


Выделяющийся бром обладает способностью реагировать с целым рядом органических соединений. Избыток брома определяют иодометрически, добавляя в титруемый раствор иодид калия и титруя выделившийся иод тиосульфатом натрия.

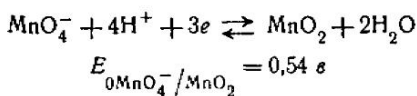
С помощью бромометрического метода можно косвенно определять многие металлы (магний, алюминий и др.), которые вступают в реакцию с *o*-оксихинолином с образованием нерастворимых соединений оксихинолятов. По растворении оксихинолятов в кислоте освободившийся оксихинолин бромруют и избыток брома определяют иодометрически.

Перманганатометрия

Перманганатометрический метод объемного анализа основан на применении в качестве окислителя перманганата калия. Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной среде. В кислой среде окисление происходит по следующей схеме:



В щелочной или нейтральной среде окисление происходит по схеме:



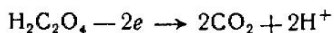
В объемном анализе чаще пользуются окислением в кислой среде. Благодаря высокому окислительно-восстановительному потенциалу системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ перманганат калия как сильный окислитель можно применять для титрования почти всех веществ, способных окисляться.

Конец титрования при перманганатометрическом методе определяют по порозовению титруемого раствора. Основным условием при титровании перманганатом калия в кислой среде является обеспечение высокой кислотности. Окислительный потенциал сильно зависит от pH раствора. Необходимо, чтобы раствор был ~ 1 н. по кислоте. (Обычно берут серную кислоту.)

Перманганатометрические методы объемного анализа применяют как для определения восстановителей, так и для определения окислителей после их восстановления.

Оксалатометрия

Титрование щавелевой кислотой основано на применении ее в качестве восстановителя (чаще всего в перманганатометрии):

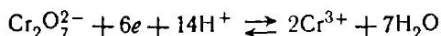


Грамм-эквивалент щавелевой кислоты равен $1/2$ молекулярного веса. Титрование проводят в кислой среде. Окислительный потенциал $E_{\text{0H}_2\text{C}_2\text{O}_4/2\text{CO}_2} = -0,49$.

Щавелевую кислоту применяют также в реакциях нейтрализации (например, при установке титра растворов щелочей).

Хроматометрия

Хроматометрический метод объемного анализа основан на реакциях окисления бихроматом калия (иногда хроматом калия):



Грамм-эквивалент бихромата калия равен $1/6$ молекулярного веса. Титрование проводят в сильноокислом растворе. Окислительный потенциал $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,36$ в.

С помощью бихромата калия возможно титрование большинства восстановителей, но все же по своим окислительным свойствам он несколько уступает перманганату калия.

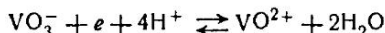
Конец титрования при хроматометрии определяют с помощью индикаторов: дифениламина, фенилантраниловой кислоты или дифениламинсульфокислоты.

По сравнению с перманганатометрией хроматометрия имеет некоторые преимущества:

- 1) растворы бихромата калия очень устойчивы;
- 2) титрование раствором бихромата калия можно проводить в солянокислой среде;
- 3) бихромат калия легко получить в чистом виде и приготовить из него раствор по точной навеске.

Ванадатометрия

Ванадатометрический метод объемного анализа основан на окислительных свойствах солей ванадиевой кислоты:



Окислительный потенциал системы $\text{VO}_3^-/\text{VO}^{2+}$ сильно зависит от pH среды и может быть повышен путем увеличения кислотности раствора:

$E_{\text{VO}_3^-/\text{VO}^{2+}}$	в 1 M растворе H_2SO_4	1,02 в
$E_{\text{VO}_3^-/\text{VO}^{2+}} > 5 >$	H_2SO_4	1,10 >
$E_{\text{VO}_3^-/\text{VO}^{2+}} > 8 >$	H_2SO_4	1,30 >

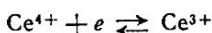
Титрованным раствором в ванадатометрии является раствор ванадата аммония в 6 н. растворе H_2SO_4 . Окислительная способность ванадата близка к окислительной способности бихромата калия.

Индикаторами в ванадометрии, как и в хроматометрии, служат фенилантраниловая кислота, дифениламин и его сульфокислоты.

Ванадометрическое определение можно проводить в солянокислых растворах.

Цериметрия

Цериметрический метод объемного анализа основан на применении в качестве окислителя соединений Ce^{4+} . Четырехвалентный церий в кислом растворе является сильным окислителем, присоединяя один электрон, он восстанавливается до трехвалентного церия:



Грамм-эквивалент церия равен его молекулярному весу. Окислительный потенциал системы Ce^{4+}/Ce^{3+} зависит не только от кислотности раствора, но и от присутствующих в нем аннионов. В качестве титрованного раствора обычно применяют раствор сульфата церия (IV). Титрование проводят в кислой среде в присутствии окислительно-восстановительных индикаторов, из которых наилучшими являются фенилантраниловая кислота и ферроин.

Окислительный потенциал системы Ce^{4+}/Ce^{3+} в серной кислоте равняется 1,44 в. Такой высокий окислительный потенциал позволяет применять соли церия в качестве окислителя так же широко, как применяют растворы бихромата, ванадата и перманганата. Четырехвалентный церий в окислительных реакциях имеет ряд преимуществ по сравнению с перманганатом и бихроматом. При восстановлении перманганата и бихромата образуются нестойкие вещества, в которых ионы марганца и хрома имеют промежуточные состояния валентности и косвенно могут изменять направление реакции.

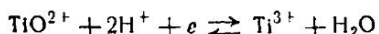
При восстановлении солей церия образование соединений промежуточной валентности исключено. Растворы солей церия даже 0,002—0,005 н. очень устойчивы как при комнатной температуре, так и при нагревании. Окисление солями церия можно производить в солянокислых растворах.

Если кислотность раствора при титровании сульфатом церия (IV) ниже 1 н., то мешает присутствие фосфат-ионов, так как осаждается фосфат церия.

Титанометрия

Титанометрический метод объемного анализа основан на титровании окислителей (бихроматов, хроматов, перхлоратов, трехвалентного железа и др.) солями титана (III). Трехвалентный

титан легко отдает один электрон, окисляясь при этом до четырехвалентного:

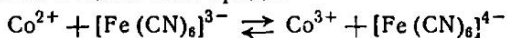


Грамм-эквивалент титана в этих реакциях равен его молекулярному весу. Окислительный потенциал системы $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ равен 0,1 в. Восстановление титаном протекает в сильноокислой среде. В качестве титрованных растворов применяют растворы хлорида или сульфата титана.

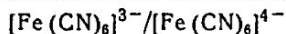
Раствор хлорида титана (III) чрезвычайно быстро окисляется на воздухе и изменяет свой титр, поэтому титрование им возможно только в атмосфере углекислого газа или водорода. Титрованный раствор трехвалентного титана обычно хранят в специальной установке, которая подробно описана в практической части руководства (стр. 101). Раствор сульфата титана устойчивее, чем раствор хлорида титана (III), но ввиду сложности приготовления сульфата титана (III), свободного от сульфата титана (IV), применяется реже.

Титрование раствором феррицианида калия (железосинеродистого калия, красной кровяной соли)

Раствор феррицианида калия применяют в основном для потенциометрического определения кобальта. Потенциометрическое определение кобальта основано на окислении его феррицианидом калия в щелочной среде:



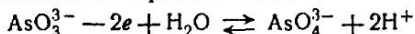
Окислительно-восстановительный потенциал



имеет одинаковое значение в нейтральной и щелочной средах и равен 0,45 в. Феррицианид калия в щелочной среде применяют также для определения сахаров, которые имеют свойства восстановителей.

Арсенометрия

Арсенометрический метод объемного анализа основан на реакциях восстановления арсенит-ионом:



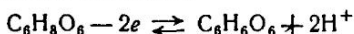
В качестве титрованного раствора используют раствор арсенита натрия (NaAsO_2) или арсенит-нитрит натрия ($\text{NaAsO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$), получая их из мышьяковистого ангидрида (As_2O_3). Применяют в основном для определения марганца в сталях и чугунах с предварительным окислением Mn^{2+} в марганцовую кислоту. Титрование арсенит-нитритом натрия точнее, чем титрование арсенитом натрия, но протекает медленнее, поэтому

первый раствор применяют для маркировочных и арбитражных анализов, второй — для экспрессных анализов [21].

Установку титра растворов производят по растворам перманганата калия и иода или по стандартным образцам (с. о.) стали или чугуна (с известным содержанием в них мышьяка).

Аскорбиометрия

Данный метод объемного анализа основан на восстановительных свойствах аскорбиновой кислоты, способной окисляться до дегидроаскорбиновой кислоты:



Грамм-эквивалент аскорбиновой кислоты равен $1/2$ молекулярного веса. Нормальный потенциал окислительно-восстановительной системы $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ (0,40 в) сильно зависит от pH раствора (изменяясь от +0,33 в при pH=1,05 до —0,012 в при pH=8,7). Титрование проводят в кислых растворах [15].

Основное применение аскорбиновой кислоты — прямое титрование ею Fe^{3+} [9, 17], кроме того, ее используют для определения хлоратов, иодатов, броматов, VO_3^- и др. [9, 18]. Но растворы аскорбиновой кислоты неустойчивы. Скорость разложения их зависит, прежде всего, от чистоты препарата. Окисление значительно ускоряется в присутствии следов металлов, проявляющих каталитическое действие. Влияние следов металлов снимается добавлением трилона Б. Раствор аскорбиновой кислоты может разлагаться также под воздействием бактерий. Для замедления этого процесса в раствор добавляют небольшие количества муравьиной кислоты [9, 19].

Растворы аскорбиновой кислоты, используемые только для титрования железа, готовят на соляной кислоте с добавлением роданида аммония. Такие растворы более устойчивы [2].

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

Методы осаждения основаны на осаждении определяемого вещества, которое, вступая во взаимодействие с титрованным раствором осадителя, выпадает в осадок. Конец реакции (большой частью) фиксируется индикатором (изменением его окраски). Использование этого метода для количественного определения анализируемого вещества возможно только в том случае, если выделяющиеся осадки практически нерастворимы, если реакция образования осадка протекает быстро и если результаты титрования не искажаются побочными явлениями соосаждения.

В основе образования осадков лежит закон действия масс. Согласно этому закону произведение концентрации ионов или

произведение растворимости ПР в насыщенном растворе трудно растворимых электролитов при данной температуре и атмосферном давлении при установившемся равновесии есть величина постоянная

$$\text{ПР}_{\text{A}_m\text{B}_n} = [\text{A}]^m [\text{B}]^n = \text{const}$$

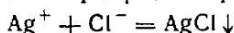
где $\text{ПР}_{\text{A}_m\text{B}_n}$ — произведение растворимости электролита A_mB_n ; $[\text{A}]$ и $[\text{B}]$ — концентрации катионов и анионов, образующихся при электролитической диссоциации электролита A_mB_n .

Если величина произведения $[\text{A}]^m[\text{B}]^n$ в растворе становится больше значения $\text{ПР}_{\text{A}_m\text{B}_n}$, то труднорастворимое соединение выпадает в осадок. Если $[\text{A}]^m[\text{B}]^n$ меньше $\text{ПР}_{\text{A}_m\text{B}_n}$, осадок не выпадает или растворяется. Добавление в раствор любого из ионов, образующих соединения A_mB_n , уменьшает растворимость и, наоборот, добавление других электролитов, не имеющих с соединением общих ионов, повышает растворимость [10]. Зная произведение растворимости и растворимость труднорастворимых электролитов (обычно их находят по таблицам), можно создать условия для протекания реакции осаждения в соответствующем направлении.

К методам осаждения относятся титрование растворами: нитрата серебра (аргентометрия), роданида аммония (роданометрия), нитрата ртути (I) (меркурометрия), ферроцианида калия (ферроцианометрия) и нитрата тория (ториметрия).

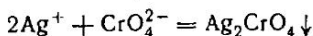
Аргентометрия

Аргентометрией называют метод объемного анализа, в котором определения основаны на реакциях образования трудно растворимых галогенидов серебра, например:

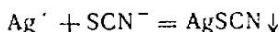


В качестве титрованного раствора применяют в основном 0,1 н. раствор AgNO_3 . Возможны несколько вариантов титрования растворами нитрата серебра.

Прямое титрование раствором нитрата серебра (метод Мора) с применением в качестве индикатора раствора хромата калия. Определение проводят в нейтральной среде. Лишняя капля титрованного раствора AgNO_3 , прибавленная после достижения эквивалентной точки, окрашивает раствор в красноватый цвет, вследствие появления темно-красного осадка Ag_2CrO_4 :



Титрование избытка раствора нитрата серебра раствором роданида аммония (метод Фольгарда). Метод основан на реакции осаждения ионов серебра ионом роданида:



К раствору определяемого компонента приливают в избытке раствор нитрата серебра. Избыток нитрата серебра оттитровывают раствором роданида аммония в присутствии железо-аммонийных квасцов в качестве индикатора. В эквивалентной точке лишняя капля раствора роданида аммония вызывает появление кроваво-красного окрашивания:



Преимущества метода Фольгарда в сравнении с методом Мора:

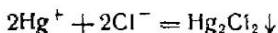
а) возможность титрования в кислой среде (вследствие нерастворимости осадка роданида серебра в кислотах);

б) возможность титрования в присутствии ионов свинца и бария (которые мешают в определениях по методу Мора из-за образования осадков PbCrO_4 и BaCrO_4).

Прямое титрование растворами нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов. Адсорбционные индикаторы (эозин, флуоресцеин и др.) представляют собой органические соединения, обладающие свойствами адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц осадка, выпадающего при титровании. Процесс адсорбции сопровождается характерным изменением цвета поверхности осадка. В качестве адсорбционного индикатора может быть использовано только такое вещество, которое заметно адсорбируется непосредственно вблизи точки эквивалентности.

Меркурометрия

Меркурометрический метод объемного анализа основан на осаждении галогенидов ионами одновалентной ртути:



Титрование проводят в сильноокислой среде в присутствии азотной кислоты. В качестве титрованного раствора используют раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; в качестве адсорбционного индикатора применяют дифенилкарбазон. Индикатор добавляется в самом конце титрования — это обеспечивает более резкий переход в эквивалентной точке. При титровании галогенидов растворами нитрата ртути (I) сначала появляется в виде суспензии Hg_2Cl_2 . В точке эквивалентности вся суспензия окрашивается в ярко-голубой или сине-фиолетовый цвет.

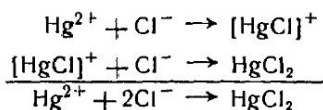
Титрованию мешают сульфаты, но последние можно удалить добавлением нитрата бария, а также ионы бихромата и перманганата, влияние которых устраняют восстановлением (например, перекисью водорода). Влияние ионов Fe^{3+} устраняют добавлением фторидов или фосфатов, которые связывают ионы Fe^{3+} в комплексное соединение.

Меркуриметрический метод по сравнению с аргентометрическим дает возможность проводить прямое определение галогидов в кислых растворах; не требует расходования дорогостоящего препарата; вблизи точки эквивалентности наблюдается более резкий скачок титрования.

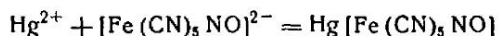
Раствор нитрата ртути (I) является восстановителем и может быть использован также для анализов, основанных на окислительно-восстановительных реакциях. Его можно использовать, например, для определения Fe^{3+} , в этом случае в качестве индикатора применяют железо-аммонийные квасцы. Следует помнить, что соли ртути (I), окисляясь до солей ртути (II), становятся ядовитыми. Это является недостатком метода.

Меркуриметрия

Меркуриметрия — метод объемного анализа, основанный на применении в качестве титрованного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Ионы Hg^{2+} при взаимодействии с галогенидами, цианидами или роданидами образуют слабодиссоциированные соединения, например:



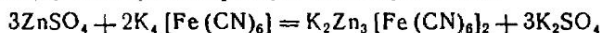
Титрование проводят в кислой среде. В качестве индикатора применяют либо дифенилкарбазон, либо нитропруссид натрия. При титровании с дифенилкарбазоном в точке эквивалентности титруемый раствор приобретает фиолетово-синее окрашивание. В присутствии нитропруссид натрия раствор титруют до появления исчезающей мути — нитропруссид ртути:



Меркуриметрический метод имеет те же преимущества по сравнению с аргентометрическим методом, что и меркурометрия (но соли ртути (II) ядовиты).

Титрование раствором ферроцианида калия (железистосинеродистого калия, желтой кровяной соли)

Ферроцианид калия применяют для определения цинка. Ионы Zn^{2+} в нейтральных или кислых растворах образуют с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ малорастворимую двойную соль:

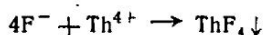


Эквивалентную точку устанавливают с помощью окислительно-восстановительных индикаторов (дифениламина или дифениламиносульфоната натрия) в присутствии $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Кис-

лый раствор ферроцианида и феррицианида калия имеет окислительный потенциал значительно более низкий по сравнению с требуемым для окисления перечисленных индикаторов до их интенсивно окрашенных соединений. Но если прибавить в раствор соль цинка, то образуются одновременно $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ и $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, причем первая из этих солей менее растворима, чем вторая и выпадает в осадок. При удалении из раствора ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ окислительный потенциал возрастает и $K_3[Fe(CN)_6]$ окисляет индикатор, вызывая синее окрашивание. Этот цвет будет оставаться в анализируемом растворе до тех пор, пока весь цинк не будет удален из раствора в виде двойной соли. Первая же капля избытка восстановит фиолетовую окраску индикатора в бесцветную.

Ториметрия

Ториметрический метод объемного анализа, основанный на использовании в качестве осаждающего реактива титрованного раствора нитрата тория, применяют для определения относительно небольших количеств фтора. Этот метод отличается высокой точностью. Образующийся при титровании фторид тория выпадает в осадок:

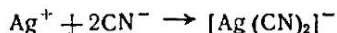


Избыток тория определяют обычно по индикатору ализариновый красный S (ализаринсульфонат натрия), который образует с торием красный лак, разрушающийся первоначально солями фтора и проявляющий свою окраску лишь в точке эквивалентности, когда весь ион F^- будет оттитрован. Титрование проводят в кислой среде при pH в пределах 2,5—3,0. Кроме ализаринового красного, за последнее время широко применяется индикатор пирокатехиновый фиолетовый [22, 23], дающий с нитратом тория растворимый в воде окрашенный комплекс, разлагающийся под влиянием ионов F^- . При титровании с пирокатехиновым фиолетовым рекомендуется pH раствора в пределах 5—6,5. Для обеспечения постоянного значения pH в процессе титрования, в титруемый раствор добавляют соответствующий буферный раствор. Титрование нитратом тория дает удовлетворительные результаты лишь при малых концентрациях фтора. Максимальное содержание фтора не должно превышать 50 мг [7, 20, 23] при больших концентрациях фтора получают заниженные результаты. При титровании с пирокатехиновым фиолетовым необходимо добавление крахмала для предупреждения выпадения в осадок образующегося фторида тория, что облегчает определение конечной точки титрования. Недостатком титрования с ализариновым красным является невозможность использования его при электрическом освещении вследствие

нечеткости перехода окраски, что завышает результаты определений. Наиболее широко применяют растворы нитрата тория в концентрациях 0,05 н. Титр растворов большей частью устанавливают весовым методом по осадку ThO_2 или объемным методом по фториду натрия.

МЕТОДЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

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



Комплексы, полученные в результате этих реакций, должны быть устойчивыми. Устойчивость комплексов определяется *константой нестойкости*; последняя выражается следующей формулой:

$$K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = \text{const}$$

Чем меньше константа нестойкости, тем более устойчив комплекс и тем возможнее применение его в объемном анализе. Так, например, из двух комплексов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ более устойчив первый, так как $K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1,1 \cdot 10^{-21}$ меньше $K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 7,2 \cdot 10^{-8}$.

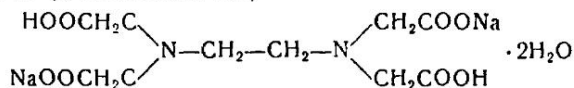
В настоящее время наиболее широко применяется комплексометрия. Этот метод основан на реакциях, осуществляемых с помощью *комплексонов*.

Комплексонами называют группу органических реактивов, которые представляют собой производные аминополикарбоновых кислот, например: нитрилтриуксусная кислота (НТА) — комплексон I, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) — комплексон II, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — комплексон III или трилон Б (он же хелатон 3).

Для целей объемного анализа в основном применяют комплексон III (или трилон Б). Метод, в котором используют трилон Б, называют *трилонометрией*.

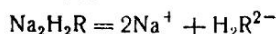
Трилонометрия (комплексометрия, хелатометрия)

Трилон Б (комплексон III)

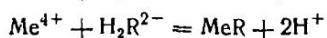
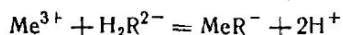
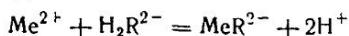


сокращению обозначают $\text{Na}_2\text{H}_2\text{R}$, где R —радикал этилендиаминтетрауксусной кислоты. Трилон Б (мол. вес 372,25) представляет собой белый, растворимый в воде порошок. Его растворы имеют

кислую реакцию (0,1 н. раствор имеет $pH \approx 5$). Растворы трилона Б очень устойчивы, благодаря чему можно применять разбавленные растворы (0,0001 М). Трилон Б диссоциирует в водном растворе по уравнению:



Анион H_2R^{2-} образует комплексные соединения с катионами, согласно следующим уравнениям:



Как видно из приведенных уравнений, независимо от заряда катиона, реакция комплексобразования всегда протекает в соотношении 1 атом металла на 1 моль трилона Б, причем освобождается 2 эквивалента водорода. Образующиеся комплексоны различаются лишь по числу своих отрицательных зарядов. При титровании раствором трилона Б определение эквивалентной точки чаще всего проводят с помощью комплексометрических индикаторов или «металлондикаторов»*. Титрование можно вести и в присутствии обычных кислотно-основных индикаторов, применяемых в методах нейтрализации, так как при комплексобразовании выделяется кислота в количестве, эквивалентном количеству определяемого катиона. Этот способ менее удобен и его применяют реже.

В качестве металлондикаторов используют: мурексид (аммониевая соль пурпуровой кислоты), хромоген черный, кислотный хром темно-синий, пирокатехиновый фиолетовый, дитизон, салициловую и сульфосалициловую кислоты и др.

Первые три применяют только в щелочном растворе, пирокатехиновый фиолетовый в слабокислой среде ($pH = 5-6,5$).

Салициловая и сульфосалициловая кислоты являются специфическими индикаторами для определения железа в кислой среде ($pH \approx 2,5$).

Наиболее широкое применение имеет хромоген черный (эриохром черный Т, ализарин хромовый черный, солохром черный Т, специальный ЕТ-00). В зависимости от pH раствора существуют три окрашенные формы этого красителя. При $pH < 6$ раствор имеет винно-красный цвет, при $pH = 7-11$ — синий, при $pH > 11,5$ — желто-оранжевый. В слабощелочном растворе хромоген черный образует с ионами магния, цинка и некоторыми другими катионами интенсивно окрашенные винно-красные комплексы. При $pH = 8-10$ переход окраски индикатора из винно-красной в синюю является наиболее отчетливым. Некоторые

* Металлондикаторы представляют собой органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения.

металлы (Co, Ni, Cu, Al) образуют слишком прочные комплексы, что проявляется в образовании необратимого окрашивания, на которое не оказывает влияния присутствие трилона Б. Указанные металлы нельзя непосредственно титровать по этому индикатору, а также в их присутствии нельзя проводить определение других катионов. Обычно в данном случае говорят, что индикатор «блокирован». Тогда прибегают к косвенному определению, т. е. прибавляют определенное количество трилона Б, избыток которого титруют раствором соли магния или цинка.

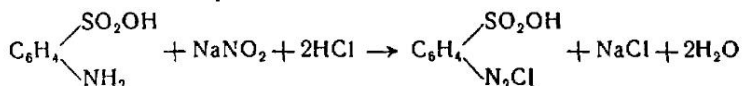
Ряд металлов (Pb, Hg, In и др.) образуют слабо окрашенные комплексы с хромоген черным, в этом случае также лучше применять обратное титрование.

В присутствии марганца, способного окисляться до Mn^{3+} и при этом разрушающего индикатор, необходимо добавлять восстановитель (аскорбиновая кислота, гидроксилламин), который препятствует окислению марганца и позволяет непосредственно его титровать. Чтобы значение pH при комплексометрическом титровании по хромоген черному оставалось постоянным, добавляют буферный раствор. Иногда наряду с буферным раствором добавляют еще вспомогательный комплексообразователь, например тартрат натрия, триэтиламин, цитрат и ацетат натрия [24].

ПРОЧИЕ МЕТОДЫ

Титрование раствором нитрита натрия

Применение титрованного раствора нитрита натрия как реактива в объемном анализе основано на реакциях *диазотирования*. В этих реакциях нитрит натрия взаимодействует с ароматическими аминами с образованием диазосоединений:



Для полного превращения амина в диазосоединение необходимо присутствие избытка минеральной кислоты, поэтому в процессе диазотирования необходимо контролировать реакцию среды по индикатору конго. Индикатором конца титрования является иодкрахмальная бумага*, на которую в процессе титрования наносят капли титруемого раствора. Пока титрование не закончено, белая иодкрахмальная бумага не меняет свою окраску. В момент окончания титрования, т. е. в момент прибавления к титруемому раствору лишней капли раствора нитрита натрия на иодкрахмальной бумаге появляется синее кольцо. Реакция диазотирования протекает во времени, поэтому обязатель-

* Свежеприготовленная или проверенная на чувствительность (стр. 134).

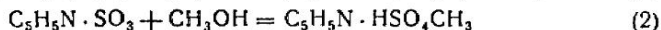
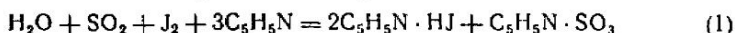
но повторное нанесение пробы на подкрахмальную бумагу после 5—10-минутной выдержки. Присутствие ионов брома сильно ускоряет процесс диазотирования всех аминов и в особенности медленно диазотирующихся, например анилина. Поэтому при установке титра нитрита натрия по анилину необходимо добавлять бромид натрия [25, 26].

Помимо реакций диазотирования, нитрит натрия можно применять для определения сульфаминовой кислоты.

Вместо нодокрахмальной бумаги надежнее пользоваться свежеприготовленным нодокрахмальным раствором, который с помощью пилетки или капельницы наносят в виде нескольких капель на парафиновую поверхность (парафин расплавляют и дают ему застыть в какой-либо плоской посуде — блюде, в тарелке или в чашке Петри). Иодокрахмальный раствор готовят по прописи, приведенной на стр. 133.

Титрование реактивом Фишера *

Реактив Фишера применяют для определения воды в органических и неорганических веществах, смешиваемых с органическим растворителем. В состав реактива входят четыре компонента: иод, метанол, пиридин и двуокись серы:



Таким образом, на 1 моль воды требуется 1 моль иода, 1 моль серы, 3 моль пиридина и 1 моль метанола. Обычно на практике все компоненты берут несколько в других соотношениях. Особенно большой избыток берут пиридина и метанола. Пиридин необходим для связывания кислот, образующихся в процессе реакции, чем предотвращает течение реакции в обратную сторону. Кроме того, он соединяется с двуокисью серы и с иодом, уменьшая этим давление паров указанных веществ над раствором, чем повышает устойчивость реактива. Метанол является хорошим растворителем для различных продуктов реакции, которые в нерастворимом состоянии могут помешать обнаружению конца титрования. Реагируя с продуктами разложения, метанол предупреждает взаимодействие этих соединений с водой и, кроме того, в известной мере также способствует устойчивости реактива. При недостатке метанола во второй стадии реакции промежуточное соединение может реагировать не с метанолом, а с водой и тогда на 1 моль иода приходится 2 моль воды. Предложено много способов и прописей для приготовления реактива Фишера. Наиболее часто рекомендуют прописи приготовления реактива по Смиуту, Брайенту и Митчелу. Согласно этой прописи, применяемые для реактива пиридин и

* Титрование реактивом Фишера является примером титрования в неводных растворителях.

метанол должны быть предварительно обезвожены до 0,05—0,1% [27—29] остаточной влаги; иод подвергают возгонке. Состав реактива для приготовления 1 л:

Иод	84,7 г (0,33 моль)
Пиридин	269 мл (3,3 моль)
Двуокись серы	64 г (44,5 мл — 1 моль)
Метанол	667 мл

В производственных условиях была выявлена возможность приготовления реактива по упрощенному способу, по которому пиридин и метанол не обезвоживаются и иод не подвергается возгонке. Количество иода берут избыточным и реактив выдерживают длительное время, в течение которого вся влага, содержащаяся в растворителях (пиридине и метаноле) успевает прореагировать.

Состав реактива для приготовления 1 л:

Иод	75—100 г
Пиридин	175—200 мл
Двуокись серы	45—50 г
Метанол	600 мл

Конец титрования определяют по окрашиванию титруемого раствора в характерный буровато-коричневый цвет (цвет иода).

Хранить реактив надо в сосуде, хорошо защищенном от проникновения влаги. Титр раствора проверяют ежедневно [15, 29].

Реактив Фишера выпускается промышленностью (МРТУ 6-09 365—63) в виде растворов № 1 и 2, которые перед употреблением смешивают.

Глава III

ПОДГОТОВКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ УСТАНОВКИ ТИТРОВ РАСТВОРОВ

НАТРИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ БЕЗВОДНЫЙ (КАРБОНАТ НАТРИЯ) (ГОСТ 83—63 х. ч.)

Формула Na_2CO_3

Мол. вес 105,989

Растворимость в воде, %	6,63	11,20	17,80	29,0	33,2	32,2
Температура, °С	0	10	20	30	40	50

Применяют для установки титра растворов кислот.

Продажный препарат предварительно прокаливают в платиновом тигле или чашке на песчаной бане или в электрической муфельной печи при 270—300° С до постоянного веса. Тигель погружают в песок так, чтобы снаружи песок доходил до высоты карбоната натрия в тигле. Во время нагревания перемешивают препарат платиновым шпателем или проволокой, которые оставляют в тигле во время нагревания и взвешивания. Тщательно следят за тем, чтобы температура не поднималась выше 300° С.

Для контроля полноты прокаливания навеску 0,15—0,25 г (на глаз) растворяют в воде, прибавляют 5—7 г х. ч. хлорида натрия, охлаждают до 0° С, прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до обесцвечивания раствора. Замечают показание на бюретке (*a* мл), затем прибавляют 1 каплю метилового оранжевого и продолжают титрование до перехода желтой окраски раствора в розовую и замечают показания на бюретке от начала титрования (*b* мл). Если отношение $\frac{b}{a} > 2$, это свидетельствует о том, что не весь бикарбонат превратился в карбонат, тогда прокаливание продолжают. При $\frac{b}{a} = 2$ прокаливание можно считать законченным [4].

После охлаждения в эксикаторе полученный безводный карбонат натрия ввиду его гигроскопичности сохраняют в банках с притертыми пробками.

Безводный карбонат натрия может быть получен также из бикарбоната натрия (х. ч.) путем прокаливании его в платиновой посуде в электрической муфельной печи или на песчаной бане при $270\text{--}300^\circ\text{C}$. Перевод бикарбоната натрия в карбонат может осуществляться и при более низкой температуре ($150\text{--}180^\circ\text{C}$), но это происходит значительно дольше.

Очистка технического продукта

При отсутствии препаратов карбоната или бикарбоната натрия квалификации х. ч. можно использовать препараты квалификации ч. д. а. или техническую кальцинированную соду. Для этого из прокаленной (при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 1—2 ч) соды готовят насыщенный раствор (при 40°C), постепенно прибавляя соду в нагретую воду и перемешивая в течение 1—2 ч. Небольшое количество соды при этом должно оставаться нерастворенным. Приготовленный таким образом насыщенный раствор фильтруют через плотный фильтр, поддерживая температуру не ниже 40°C . Отфильтрованный раствор при этой температуре должен быть совершенно прозрачным. Если нужно, фильтрование повторяют. Совершенно прозрачный фильтрат охлаждают проточной водой при непрерывном перемешивании (оставлять кристаллизаться на ночь не следует, так как при этом выпадают крупные загрязненные кристаллы). Если кристаллы не выпадают, то бросают «затравку» — кристаллик чистой соды. Выпавшие мелкие кристаллы карбоната натрия, содержащие десять молекул воды, отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на воздухе в кристаллизаторах (или в больших фарфоровых чашках), прикрываемых фильтровальной бумагой в сухом, хорошо проветриваемом помещении. Кристаллы легко выветриваются на воздухе и превращаются в белый порошок пятиводного, а затем одноводного карбоната натрия, содержащего 12—15% воды. Выветривание (потеря девяти молекул воды) происходит в течение 5—20 дней (в зависимости от толщины слоя препарата и температурных условий).

Для более быстрого обезвоживания карбоната натрия время от времени пробу препарата помещают в фарфоровом тигле в термостат. Если препарат не плавится, следовательно его можно сушить уже при 100°C . Высушенный препарат прокаливают в электрической муфельной печи или на песчаной бане при $270\text{--}300^\circ\text{C}$ до постоянного веса [4].

Испытание препарата на чистоту*

Определение хлоридов. 0,5 г Na_2CO_3 растворяют в 10 мл воды, прибавляют 4 мл HNO_3 (1:3) и 1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 . Образующаяся опалесценция не должна быть более той, которая получается от добавления 2 мл HNO_3 (1:3) и 1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 к 10 мл стандартного раствора хлорида натрия, содержащего 5 мг NaCl в 1 л раствора.

Определение сульфатов. 1 г Na_2CO_3 растворяют в 12 мл HCl (1:5), добавляют 1 мл 10% раствора BaCl_2 . После стояния в течение 15 мин не должно выпадать осадка или мути.

Определение калия. 0,5 г Na_2CO_3 растворяют в 10 мл 2 н. уксусной кислоты, добавляют 1 мл раствора кобальтинитрита натрия и 10 мл спирта и оставляют на 5 мин. Не должно появляться мути. Раствор кобальтинитрита натрия приготавливают следующим образом:

а) растворяют 50 г кристаллического $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в 1 л воды и подкисляют 40 мл 4 н. раствора HNO_3 ;

б) растворяют 300 г кристаллического NaNO_2 в 1 л воды. Раствор (а) вливают при перемешивании в раствор (б), оставляют на 24 ч и, если выпал осадок, фильтруют.

Определение гидроокиси натрия. 30 мл воды наливают в колбу из устойчивого стекла и кипятят в течение 2 мин. Затем прибавляют 2 г испытуемого Na_2CO_3 и закрывают колбу пробкой, в которую вставлена трубка с натронной известью. Немедленно после растворения соли к горячей жидкости приливают 25 мл 20% раствора BaCl_2 и 2 капли 1% раствора фенолфталеина. После этого закрывают той же пробкой, взбалтывают и охлаждают. Если раствор окрасится, его титруют до обесцвечивания 0,01 н. раствором HCl . На титрование не должно расходоваться более 1 мл 0,01 н. раствора HCl , эквивалентного 0,02% едкого натра.

Определение нерастворимых веществ. 5 г Na_2CO_3 растворяют в 25 мл воды. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

Определение процентного содержания карбоната натрия и потерь при прокаливании. Около 1 г препарата (с точностью до 0,0002 г) помещают в предварительно взвешенный платиновый тигель и устанавливают на песчаную баню так, чтобы уровень песка снаружи был не ниже уровня препарата в тигле и нагревают постепенно до 270—300°С (поместив термометр в песок около тигля), затем прокаливают при той же температуре до постоянного веса. Потеря в весе не должна превышать 1%.

Остаток, полученный после прокаливания, растворяют в 50 мл воды и титруют 0,5 н. раствором HCl и H_2SO_4 в присутствии метилового оранжевого до перехода желтой окраски в

* См. также ГОСТ 83—63.

оранжевую, затем нагревают раствор до кипения и кипятят 2—3 мин (для удаления углекислого газа). После охлаждения, в случае появления вновь желтой окраски, продолжают титрование раствора до перехода желтой окраски в оранжевую. 1 мл 0,5 н. раствора соответствует 0,0265 г Na_2CO_3 . Процентное содержание карбоната натрия b рассчитывают по формуле

$$b = \frac{VK \cdot 0,0265 \cdot 100}{a}$$

где V — объем 0,5 н. раствора кислоты, израсходованный на титрование, мл;

K — коэффициент поправки раствора кислоты;

a — навеска препарата, г.

Содержание Na_2CO_3 должно быть не менее 99,8%.

Чистоту препарата можно еще проверить путем сравнения его с заведомо чистым карбонатом натрия (эталоном), производя параллельную установку титра обоими препаратами. Если результаты совпадают, препарат считают годным.

НАТРИЙ ТЕТРАБОРНОКИСЛЫЙ, ТЕТРАБОРАТ НАТРИЯ (БУРА) (ГОСТ 4199—66 х. ч.)

Формула $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 381,37

Растворимость в воде, % 1,18 2,58 6,00 9,55 16,65

Температура, °С 0 20 40 50 60

Применяют для установки титра растворов кислот.

Очистка препарата

Если препарат не соответствует реактивной квалификации х. ч., он должен быть очищен. Продажный препарат буры перекристаллизовывают из воды по ГОСТ 4919—49. Для перекристаллизации применяют воду по ГОСТ 4517—65, т. е. освобожденную от CO_2 путем кипячения в течение 30 мин. Прокипяченную воду сохраняют в сосудах, снабженных хлоркальциевыми трубками, заполненными натриевой известью, или соединенных с промывной склянкой, содержащей раствор едкого натра или едкого кали.

Для перекристаллизации по ГОСТ 4919—49 100 г буры растворяют в 550 мл воды при 50—60° С (при более высокой температуре кристаллизуется $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), раствор фильтруют и дают остыть до 25—30° С. При последующем энергичном помешивании раствора происходит кристаллизация буры. Образующиеся кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера, снова растворяют и перекристаллизовывают. Затем полученные кристаллы сушат между листами фильтровальной бумаги до

тех пор, пока они перестанут прилипать к стеклянной палочке (в атмосфере с относительной влажностью 70%).

Примечание. Если относительная влажность атмосферы не соответствует 70%, можно заменить сушку на воздухе сушкой в эксикаторе, заполненном насыщенным раствором бромид натрия или насыщенным раствором хлорида натрия и сахара [7].

В случаях сомнения в отношении квалификации препарата его проверяют на чистоту.

Испытания на чистоту*

Определение нерастворимых веществ. Растворяют 5 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 46 мл воды. Раствор должен быть прозрачным и бесцветным.

Определение хлоридов. 0,5 г препарата растворяют при нагревании в 10 мл воды. После охлаждения раствор фильтруют через тщательно промытый горячей водой фильтр. К фильтрату добавляют 2 мл HNO_3 (1 : 3) и 1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 . Образующаяся опалесценция не должна быть более той, которая получается от добавления 2 мл HNO_3 (1 : 3) и 1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 к 10 мл стандартного раствора хлорида натрия, содержащего 5 мг NaCl в 1 л раствора.

Определение сульфатов. 1 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ растворяют в 8 мл воды и 4 мл HCl (1 : 5). В случае неполноты растворения осадок отфильтровывают. К фильтрату добавляют 1 мл 10% раствора BaCl_2 . Оставляют стоять 15 мин; при этом не должно выделяться осадка или мути.

Определение кальция. 0,5 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ растворяют при нагревании в 10 мл воды. После охлаждения раствор фильтруют через промытый горячей водой фильтр. К фильтрату добавляют 5 мл 10% раствора NH_4Cl и 2 мл 4% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагревают до кипения. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

Определение магния. 0,5 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ растворяют при нагревании в 10 мл воды. После охлаждения раствор фильтруют. К фильтрату добавляют 1 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 2 мл раствора NH_4OH (1 : 1). Не должно выделяться микрокристаллического осадка в течение 24 ч.

Определение калия. 0,5 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ растворяют в 5 мл воды и 5 мл 4 н. раствора уксусной кислоты, добавляют 1 мл раствора кобальтинитрита натрия и 10 мл спирта**. В течение 5 мин не должно появляться мути.

Определение содержания воды. 10 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ высушивают в платиновом тигле сначала на водяной бане, потом примерно при 200° С (на песчаной бане) и, наконец, в электрической муфельной

* См также ГОСТ 4199—66

** Приготовление раствора кобальтинитрита натрия см. на стр. 57.

печи при 700—800° С. При этом должно теряться в весе не более $4,722 \pm 0,001$ г. Каждый миллиграмм отклонения от этой величины соответствует 0,01% избытка или недостатка влаги. При недостаточном количестве буры навеску можно уменьшить до 0,5 г [4]. При этом потеря в весе должна быть не выше $0,2361 \pm \pm 0,0002$ г. 0,2 мг отклонения от этой величины соответствуют 0,06% избытка или недостатка влаги.

Чистоту препарата можно также проверять последующей перекристаллизацией его. Если результаты по установке титра по дважды и трижды перекристаллизованной буре совпадают, практически реактив можно считать чистым.

Испытанием на чистоту может также служить параллельная установка титра по испытуемому образцу буры и по ранее проверенному чистому образцу (эталону). Совпадение результатов устанавливаемого титра свидетельствует о чистоте реактива.

ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА (ГОСТ 6341—52 х. ч. или ч. д. а.)

Формула $C_4H_6O_4$
Мол. вес. 118,09

Применяют для установки титра растворов щелочей.

Если препарат не соответствует указанной квалификации, он должен быть очищен.

Очистка препарата по ГОСТ 4919—49

100 г реактива растворяют при кипячении в 165 мл воды, раствор фильтруют через воронку с обогревом. Фильтрат помещивают до охлаждения раствора, выделившиеся кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера и снова растворяют и перекристаллизовывают. Затем кристаллы сушат между листами фильтровальной бумаги до тех пор, пока они перестанут прилипать к стеклянной палочке. После очистки препарат должен быть проверен на содержание в нем янтарной кислоты и на температуру плавления.

Испытание препарата на чистоту

Определение содержания янтарной кислоты по ГОСТ 6341—52. Около 1 г янтарной кислоты взвешивают с точностью до 0,0002 г, растворяют в 50 мл воды (не содержащей CO_2) в конической колбе емкостью 250 мл и титруют 0,5 н. раствором NaOH в присутствии 1% спиртового раствора фенолфталеина

10 не исчезающего слабо-розового окрашивания. Процентное содержание янтарной кислоты b вычисляют по формуле

$$b = \frac{VK \cdot 0,029522 \cdot 100}{a}$$

где V — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование, мл;

K — коэффициент поправки 0,5 н. раствора NaOH;

a — навеска испытуемого препарата, г;

0,029522 — количество янтарной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г.

Согласно ГОСТ 6341—52, содержание янтарной кислоты для препаратов х. ч. и ч. д. а. не менее 99,9%, для ч. — не менее 99,7%.

Определение температуры плавления. Небольшое количество тонко растертой янтарной кислоты помещают в стеклянный капилляр с внутренним диаметром около 1 мм и длиной 4,5—5,0 см. Наполненный капилляр несколько раз бросают в стеклянную трубку высотой 80 см и диаметром примерно 2 см, поставленную вертикально (для уплотнения содержимого его до 2—3 мм высоты). Затем прикрепляют капилляр к укороченному термометру с ценой деления 0,2°С так, чтобы столбик вещества находился на середине ртутного резервуара термометра. Термометр с прикрепленным к нему капилляром помещают в прибор для определения температуры плавления, заполненный серной кислотой, которая нагрета до 172°С. Нагревание продолжают так, чтобы температура жидкости повышалась на 1°С в минуту. Началом плавления считают момент появления в капилляре мениска, а концом — момент полного расплавления препарата.

Примечание. Если определение производят с неукороченным термометром, то к показанию термометра прибавляют поправку Δt на высоту выступающего над пробкой столбика ртути. Поправку Δt вычисляют по формуле

$$\Delta t = 0,00016 h (t_1 - t_2)$$

где h — высота выступающего над пробкой столбика ртути, выраженная в делениях шкалы термометра;

t_1 — наблюдаемая температура плавления, °С;

t_2 — температура окружающего воздуха вблизи середины столбика ртути, выступающего над пробкой, измеряемая вторым термометром, °С.

Согласно ГОСТ 6341—52 температура плавления для препарата х. ч. и ч. д. а. должна быть в пределах 183,5—184,5°С, а для ч. 182—185°С.

СУЛЬФАМИНОВАЯ КИСЛОТА [ГОСТ(ТУ) 916—53 ч.]

Формула $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

Мол. вес 97,09

Применяют для установки титра растворов щелочей и интрига натрия.

Очистка технического продукта [7]

125 г сульфаминовой кислоты растворяют в 300 мл воды, предварительно нагретой до 70° С, и полученный раствор 3 раза фильтруют. При каждом фильтровании температура раствора несколько снижается, вследствие чего выделяются кристаллы, которые отбрасывают. Наконец, быстро охлаждают фильтрат в смеси льда с NaCl и оставляют на 20 мин. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера и промывают вначале небольшим количеством ледяной воды, потом дважды холодным спиртом, и, наконец, эфиром. Дают эфиру испариться на воздухе и окончательно досушивают кислоту в сушильном шкафу при 100° С. Реактив хранят в склянках с притертыми пробками.

КАЛИЙ ФТАЛЕВОКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (БИФТАЛАТ КАЛИЯ)

(ГОСТ 5858—51 ч. д. а.)

Формула $C_8H_5O_4K$

Мол. вес 204,23

Применяют для установки титра раствора хлорной кислоты.

Очистка препарата (ГОСТ 4919—49)

50 г препарата растворяют в 100 мл воды. Кристаллизацию ведут при температуре не ниже 25° С, так как при более низкой температуре образуются кристаллы трифталата калия (более кислой соли). Полученные кристаллы сушат до постоянного веса при 110—115° С.

ИОД МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ (КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ)

(ГОСТ 4159—64 ч. д. а.)

Формула I_2

Мол. вес 253,8

Растворимость в воде 0,0181% при 10° С

Применяют для установки титра раствора $Na_2S_2O_3$.

Очистка препарата

Продажный препарат ввиду его возможной загрязненности хлором или бромом всегда подвергают очистке. Для этого 5—6 вес. ч. I_2 растирают в агатовой ступке с 2 вес. ч. CaO и 1 вес. ч. KJ [3] (если нет агатовой ступки, можно пользоваться фарфоровой). При этом хлор и бром взаимодействуют с иодидом калия с образованием хлорида и бромида калия и выделением эквивалентного количества иода. Смесь переносят в тонкостенный, сухой, хорошо очищенный стакан без носика емкостью 300 мл.

Стакан накрывают кристаллизатором, в качестве которого может быть использована круглодонная колба, фарфоровая чашка или специальный сосуд (рис. 13). Для охлаждения возгонного иода кристаллизатор заполняют льдом, снегом или водой (через трубку, присоединенную к водопроводному крану).

Стакан помещают на песчаную баню и осторожно нагревают. Если нагрев сильный и иод не успевает охлаждаться, подогрев прекращают. По мере таяния льда в кристаллизаторе или разогревания воды в нем, добавляют новые порции льда или пускают свежую струю воды. Иод быстро возгоняется и осаждается в виде больших пластинчатых кристаллов (легко отстающих от дна кристаллизатора при легком встряхивании). Возгонный иод собирают в банку с притертой пробкой. Возгонка считается законченной, когда в стакане совсем исчезают фиолетовые пары.

Перед непосредственной установкой титра повторяют возгонку иода второй раз, но уже без добавления подида калия. Собирают кристаллы иода на часовое стекло и помещают в эксикатор над едким кали. Крышка эксикатора не должна быть смазана жиром (можно протереть тальком), так как жир взаимодействует с парами иода, и образуется иодистоводородная кислота. Последняя загрязняет иод. Иод сушат в эксикаторе в течение суток.

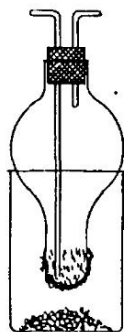


Рис. 13. При-
способлен-
ие для возгонки
иода.

КАЛИЙ ДВУХХРОМОВОКИСЛЫЙ (БИХРОМАТ КАЛИЯ) (ГОСТ 4220—65 х. ч.)

Формула $K_2Cr_2O_7$

Мол. вес 294,19

Растворимость в воде, % 4,43 11,10 20,60 31,2 41,1 50,5

Температура, °С 0 20 40 60 80 100

Применяют для установки титра растворов восстановителей, например тиосульфата натрия, хлорида титана и др.

Очистка препарата

Продажный химически чистый препарат перекристаллизовывают из воды 2—3 раза. Для этого 100 г соли растворяют в 150 мл кипящей воды и при энергичном размешивании выливают раствор тонкой струей в фарфоровую чашку. По охлаждению кристаллы отфильтровывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, сушат 2—3 ч при 100—105° С, измельчают и высушивают окончательно при 150—200° С в течение 10—12 ч до постоянного веса [3].

Испытание препарата на чистоту

В сомнительных случаях реактив проверяют на чистоту по ГОСТ 4220—65 (если позволяет количество реактива), либо путем сравнения результатов установки титра тиосульфата натрия по образцу бихромата калия трижды перекристаллизованного с образцом препарата дважды перекристаллизованного, либо путем сравнения установки титра тиосульфата натрия по испытываемому образцу бихромата калия и по заведомо чистому, ранее проверенному образцу (эталону). Получение равнозначных результатов свидетельствует о пригодности реактива для установки титра.

ГИДРАЗИН СЕРНОКИСЛЫЙ (СУЛЬФАТ ГИДРАЗИНА)

(ГОСТ 5841—65 ч. д. а.)

Формула $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$

Мол. вес 130,12

Растворимость в воде, % 2,794 3,302 3,987 6,538 10,495 12,580

Температура, °С 20 25 40 50 70 80

Применяют для установки титра раствора иодата калия.

Очистка препарата

Сульфат гидразина перекристаллизовывают из горячей воды (70—80°С) и высушивают в сушильном шкафу при 110—120°С. В сомнительных случаях препарат должен быть проверен на чистоту по ГОСТ 5841—65, пункты 2.2 и 2.3.

Испытание препарата на чистоту

Определение содержания гидразина (пункт 2.2 ГОСТ 5841—65).

Около 1 г истертого в порошок препарата взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и растворяют в воде при нагревании; по растворении охлаждают, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. 10 мл полученного раствора переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 15 мл воды, 1 г $NaHCO_3$ х. ч. и титруют 0,1 н. раствором J_2 без индикатора до появления исчезающей в течение 5 мин желтой окраски. Процентное содержание сульфата гидразина b вычисляют по формуле

$$b = \frac{K_1 V \cdot 0,003253 \cdot 10 \cdot 100}{a} = \frac{3,253 V K_1}{a}$$

где V — количество 0,1 н. раствора J_2 , израсходованного на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки раствора пода;
 a — навеска сульфат гидразина, г;
 0,003253 — количество сульфата гидразина, соответствующее
 1 мл точно 0,1 н. раствора J_2 , г.

В препарате ч. д. а. должно быть не менее 98,5% сульфата гидразина.

Определение содержания свободной серной кислоты (пункт 2.3 ГОСТ 5841—65). Около 2 г растертого в порошок препарата взвешивают с точностью до 0,0002 г, растворяют при нагревании в 100 мл воды в конической колбе емкостью 250 мл и по охлаждении титруют 0,2 н. раствором NaOH, применяя в качестве индикатора раствор метилового оранжевого. Процентное содержание свободной серной кислоты b вычисляют по формуле

$$b_1 = \frac{VK_1 \cdot 0,06507 \cdot 100}{a} - b \cdot 0,3768$$

где V — количество 0,5 н. раствора NaOH, израсходованное на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки едкого натра;

a — навеска препарата, г;

0,06507 — количество сульфата гидразина, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г;

b — содержание $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, %; находится по пункту 2.2 ГОСТ 5841—65;

0,3768 — коэффициент пересчета с сульфата гидразина на серную кислоту.

Допустимо содержание кислоты в препарате ч. д. а. не более 1,88%.

НАТРИЙ ШАВЕЛЕВОКИСЛЫЙ (ОКСАЛАТ НАТРИЯ) (ГОСТ 5839—51 х. ч.)

Формула $Na_2C_2O_4$

Мол. вес 134,00

Растворимость в воде, % 2,77 3,12 3,30 3,47 5,54

Температура, °С 10 15 20 25 80

Применяют для установки титра раствора перманганата калия.

Очистка препарата

При отсутствии реактивного препарата марки х. ч. соль подвергают очистке. Для этого препарат растворяют в минимальном количестве воды, слегка подщелачивают раствор и дают ему постоять, пока не осадут все нерастворимые вещества, например оксалат кальция. Затем раствор фильтруют, и прозрачную жидкость выпаривают до $1/10$ ее первоначального объема. При этом выделяются кристаллы оксалата натрия. Оксалат

калия и другие примеси остаются в растворе. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, растирают в порошок и промывают несколько раз водой. Процесс этот повторяют до тех пор, пока маточный раствор не будет получаться прозрачным, свободным от сульфатов и практически нейтральным по фенолфталеину. Двух перекристаллизаций обычно бывает достаточно.

Для получения безводного продукта рекомендуется соль сушить при 240—250° С. После такой сушки препарат может снова набрать гигроскопической влажности, но не более 0,01% [7].

Испытание препарата на чистоту*

Определение влаги. Около 10 г препарата взвешивают с точностью до 0,0002 г и сушат при 105—110° С до постоянного веса. Потеря в весе не должна превышать 1 мг (0,01%).

Определение кальция. 3 г препарата растворяют в 100 мл воды. Раствор должен быть прозрачным.

Определение калия. 0,5 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при осторожном нагревании превращают в карбонат, его растворяют в 5 мл воды и фильтруют. К фильтрату приливают 5 мл 4 н. раствора CH_3COOH , 1 мл раствора кобальтинитрита натрия (приготовление на стр. 57) и 10 мл 96%-ного спирта. В течение 5 мин не должна появляться муть.

Определение органических примесей. Чистую пробирку нагревают докрасна и охлаждают. Затем в нее вводят 1 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 10 мл концентрированной H_2SO_4 . Сначала нагревают осторожно, пока выделяются газы, потом сильнее до начала кипения. Параллельно проводят холостой опыт без оксалата натрия. После охлаждения сравнивают цвет полученного раствора с цветом раствора в глухом опыте. Допустим лишь бледно-коричневый оттенок.

Определение щелочных и кислых примесей. К 60 мл воды прибавляют 2 капли 1% раствора фенолфталеина и кипятят в течение 2 мин в колбе из жаростойкого стекла. Затем добавляют 2 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и кипятят еще 1 мин. Колбу закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью, и охлаждают до комнатной температуры. Если раствор окрашен (от фенолфталеина), его титруют до обесцвечивания 0,01 н. раствором HCl (или H_2SO_4); если раствор бесцветен, его титруют до розового окрашивания 0,01 н. раствором NaOH . На титрование раствора должно расходоваться не более 0,5 мл 0,01 н. раствора HCl или 0,4 мл 0,01 н. раствора NaOH .

Примечание. Если при испытаниях на чистоту препарат окажется более влажным, он может быть использован для установки титра перманганата калия после предварительного высушивания при 240—250° С.

* См. также ГОСТ 5839—51.

Так же, как и в других реактивах, испытанием на чистоту может служить параллельная установка титра 0,1 н. раствора KMnO_4 по испытуемому образцу и по заведомо чистому (эталону). Получение аналогичных результатов подтверждает чистоту препарата.

ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА (ГОСТ 5873—51 х. ч.)

Формула $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 126,07

Применяют в качестве восстановителя (например, при перманганатометрических титрованиях).

Если препарат не соответствует указанной квалификации, его подвергают очистке.

Очистка препарата [2]

К 100 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ прибавляют 150 мл горячей воды и нагревают на плитке с асбестом до полного растворения ее, при непрерывном помешивании стеклянной палочкой. Горячий раствор фильтруют через воронку горячего фильтрования (воронку с обогревом). Если при фильтровании раствора в воронке произойдет кристаллизация, то кристаллы растворяют в небольшом объеме горячей воды и затем фильтрат упаривают до первоначального объема. стакан с профильтрованным насыщенным раствором щавелевой кислоты помещают для охлаждения в кристаллизатор, наполненный холодной водопроводной водой, и перемешивают; после начала кристаллизации скорость перемешивания увеличивают. По охлаждении раствора перемешивание продолжают еще 10 мин.

Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием через воронку Бюхнера с помощью водоструйного насоса. Затем кристаллы сушат между листами фильтровальной бумаги до тех пор, пока они не перестанут прилипать к стеклянной палочке или не будут отставать от нее при легком постукивании. После этого продолжают высушивание на воздухе еще 0,5 ч, рассыпав кристаллы тонким слоем на листе фильтровальной бумаги.

Полученную таким образом кислоту хранят в склянках с притертыми пробками.

НАТРИЙ ХЛОРИСТЫЙ (ХЛОРИД НАТРИЯ)

(ГОСТ 4233—66 х. ч.)

Формула NaCl

Мол. вес 58,44

Растворимость в воде, % 26,21 26,32 27,65 27,99 28,38

Температура, °С 0 10 80 90 100

Применяют для установки титра растворов нитрата серебра и нитрата закисной ртути.

Очистка препарата

Продажный препарат марки х. ч. предварительно высушивают в фарфоровом тигле или чашке в муфельной печи при 500—600° С. При отсутствии препарата квалификации х. ч. хлорид натрия получают осаждением его из насыщенного профильтрованного раствора продажной чистой соли с помощью концентрированной соляной кислоты или газообразного HCl. Осажденную соль отфильтровывают, промывают соляной кислотой (плотностью 1,19 г/см³), высушивают, растирают в порошок и нагревают при 500—600° С до постоянного веса [3, 4]. Сохраняют в склянках с хорошо притертыми пробками. При хранении препарат может набрать гигроскопической влажности не более 0,01%. В сомнительных случаях проверяют чистоту реактива.

Испытание препарата на чистоту*

Определение влажности. Навеску NaCl берут в количестве 10 г в фарфоровый тигель или чашку и осторожно прокалывают до 500—600° С. Потеря в весе должна быть не более 1 мг (0,01%).

Определение свободной соляной кислоты. 1 г NaCl растворяют в 10 мл воды, добавляют 1—2 капли раствора метилового красного (приготовленного по ГОСТ 4919—49). Раствор должен показывать промежуточную окраску индикатора (оранжево-желтую). При этих условиях в испытуемой соли будет не более 0,002% HCl.

Определение сульфатов. 1 г NaCl растворяют в 10 мл воды, добавляют 0,5 мл HCl (1:5) и 1 мл 10% раствора BaCl₂ и оставляют на 15 мин. Не должно получаться осадка или мути.

Определение калия. 0,5 г NaCl растворяют в 10 мл воды, добавляют к раствору 1 мл раствора кобальтинитрита натрия (приготовление см. на стр. 57) и 10 мл 96%-ного спирта. Муть не должна появляться в течение 10 мин.

Определение кальция, бария, магния. 0,1 г NaCl растворяют в 10 мл воды. Затем добавляют 0,4 мл 2 н. раствора Na₂CO₃ и 2 капли 4 н. раствора NaOH, после чего кипятят в течение нескольких минут. При рассматривании охлажденного раствора на черном фоне не должно наблюдаться ни осадка, ни опалесценции.

Определение бромидов и иодидов. 0,1 г NaCl растворяют в 5 мл воды, прибавляют одну каплю 0,1% раствора флуоресцеина в спирте и 1 каплю хлорной воды (или 1% раствора гипохлорита натрия или 1% раствора хлорамина Т). Сейчас же добавляют раствор аммиака до щелочной реакции. В проходящем

* См. также ГОСТ 4233—66.

свете на белом фоне раствор должен быть зеленым, без малейшего розового оттенка от образования озона.

Так же, как и в других реактивах, испытанием на чистоту может служить параллельная установка титра раствора нитрата серебра или нитрата закисной ртути по заведомо чистому эталону и по испытываемому образцу.

Аналогичные результаты подтверждают чистоту препарата.

ЦИНК СЕРНОКИСЛЫЙ (СУЛЬФАТ ЦИНКА) (ГОСТ 4174—48 х. ч.)

Формула $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 287,54

Растворимость в воде, %	29,4	33,4	36,6	43,1	44,1
Температура, °С	0	15	25	50	100

Применяют для установки титра растворов трилона Б и желтой кровяной соли (после перекристаллизации из водного раствора).

НАТРИЙ ФТОРИСТЫЙ (ФТОРИД НАТРИЯ) (ГОСТ 4463—66 ч. д. а.)

Формула NaF

Мол. вес 42,00

Растворимость в воде, %	3,53	4,17	4,68	5,08
Температура, °С	0	20	60	100

Применяют для установки титра раствора нитрата тория.

Очистка препарата

Продажный реактив марки ч. д. а. высушивают до постоянного веса при 150° С.

Хранят реактив в плотно закрытой полиэтиленовой банке.

КАЛЬЦИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ) (ГОСТ 4530—66 х. ч.)

Формула CaCO_3

Мол. вес 100,09

Препарат очень плохо растворим в воде

Произведение растворимости (ПР) при 25° С $0,87 \cdot 10^{-8}$

Применяют для установки титра раствора трилона Б.

Очистка препарата

При отсутствии реактивного препарата х. ч. готовят его следующим образом: 100 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 200 мл воды и 47 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в 200 мл воды. К каждому из растворов прибавляют по 10 мл другого. Растворы фильтруют от осадков и оба фильтрата медленно при перемешивании сливают с одинаковой скоростью в стакан с 200 мл воды. Дают отстояться и проверяют полноту осаждения, добавляя в случае необходимости еще немного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Осадок CaCO_3

отфильтровывают и промывают медленным током дистиллированной воды до полного удаления иона NO_3^- (проба с дифенил-аминном), на что идет около 1,5 л воды. Промытый CaCO_3 сушат при 110°C . Выход препарата 36 г с содержанием 99,96% CaCO_3 [3].

КВАСЦЫ ЖЕЛЕЗО-АММОНИЙНЫЕ (ЖЕЛЕЗО-АММИАЧНЫЕ КВАСЦЫ, ДВОЙНАЯ СОЛЬ СЕРНОКИСЛОГО АММОНИЯ И ОКИСНОГО СЕРНОКИСЛОГО ЖЕЛЕЗА) (ГОСТ 4205—48 х. ч.)

Формула $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 964,39

Растворимость в воде 25% при 15°C

Применяют для приготовления стандартного раствора при установке титра трилона Б и для приготовления индикатора при аргентометрическом титровании.

Очистка препарата

Готовят насыщенный при нагревании раствор квасцов (120 г в 100 мл воды, подкисленной 3—5 мл H_2SO_4 (плотностью 1,84 г/см³), содержащей 1 мл пергидроля. Раствор фильтруют и охлаждают при помешивании. Если выпадение кристаллов долго не наблюдается, прибавляют «затравку» в виде кристаллика чистых квасцов. Полученные кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, затем спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги. Кристаллы должны иметь светло-фиолетовый цвет. Препарат хранят в хорошо закрытых банках с пришлифованными пробками [3, 4].

КИСЛОТА СУЛЬФАНИЛОВАЯ БЕЗВОДНАЯ (ГОСТ 5821—51 ч. д. а.)

Формула $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot (\text{SO}_3\text{H})$

Мол. вес 173,19

Применяют для установки титра раствора нитрита натрия.

Очистка препарата

Сульфаниловую кислоту ч. д. а. дважды перекристаллизовывают из кипящего водного раствора и сушат в сушильном шкафу в течение 2 ч при 120°C до постоянного веса. (Растворимость сульфаниловой кислоты в 100 г воды: 0,8 г при 10°C и 6,6 г при 100°C [9].) Затем ее растирают в ступке в мелкий порошок и снова сушат при 140°C до постоянного веса. При отсутствии сульфаниловой кислоты требуемой квалификации ее можно получить из технической.

Очистка технической сульфаниловой кислоты [25]. Техническую соль сульфаниловой кислоты (сульфанилат натрия) трижды перекристаллизовывают из кипящего водного раствора, причем каждый раз в горячий раствор вносят активированный

уголь, кипятят раствор с углем, а затем фильтруют и охлаждают. Кристаллы сульфанилата после третьей кристаллизации растворяют в дистиллированной воде и прибавляют к раствору соляную кислоту до кислой реакции по бумаге конго. При этом выпадает осадок сульфаниловой кислоты. Его отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отжимают и промывают холодной водой. Полученную кислоту перекристаллизуют 2—3 раза из большого объема дистиллированной воды (первую кристаллизацию ведут в присутствии активированного угля), отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат до постоянного веса при 110° С. Чистая сульфаниловая кислота должна иметь совершенно белый цвет.

Испытание препарата на чистоту

а) При сжигании 10 г сульфаниловой кислоты в платиновом тигле с последующим прокаливанием до постоянного веса вес остатка не должен превышать 1 мг.

б) Потери при высушивании 10 г сульфаниловой кислоты в сушильном шкафу при 120° С до постоянного веса не должны превышать 1 мг.

в) Раствор 1 г сульфаниловой кислоты в 10 мл дистиллированной воды и 2 мл концентрированной HNO_3 х. ч. не должен давать опалесценции при прибавлении 1 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 .

г) Раствор 1 г сульфаниловой кислоты в 10 мл дистиллированной воды, подкисленной 5 каплями концентрированной HCl х. ч., не должен давать мути при прибавлении 5 капель 5% растворов BaCl_2 [25, 26].

Приготовленную и испытанную сульфаниловую кислоту хранят в стеклянной банке с притертой пробкой.

АНИЛИН (ГОСТ 5819—51 ч. д. а.)

Формула $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Мол. вес 93,12

Температура кипения 184,4° С

Применяют для установки титра раствора итриа натрия.

Анилин перед употреблением должен быть высушен и перегнан. В склянку с анилином бросают едкую щелочь (KOH или NaOH) в таком количестве, чтобы по окончании сушки остались нерасплавшиеся кусочки. (Большого избытка щелочи давать не следует, так как это ведет к ненужным потерям анилина и щелочи.) Продукт оставляют на 15—20 ч (обычно на ночь), декантируют или фильтруют и 3 раза перегоняют в колбе с воздушным холодильником, отбирая фракцию, кипящую в пределах 0,5° С в интервале температур 184—184,5° С [14].

Глава IV

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И УСТАНОВКА ИХ ТИТРОВ

МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Приготовление 0,1 и 0,5 н. раствора кислот (HCl и H_2SO_4)

Ареометром определяют плотность концентрированной кислоты (соляной или серной) квалификации х. ч. и по табл. 4 находят соответствующее содержание H_2SO_4 или HCl . На основании полученных данных вычисляют количество миллилитров исходной кислоты, необходимое для приготовления заданного количества кислоты соответствующей концентрации.

Таблица 4

Плотность и концентрация растворов соляной и серной кислот (15° С) *

Соляная кислота		Серная кислота	
плотность, г/см ³	содержание HCl , г/л	плотность, г/см ³	содержание H_2SO_4 , г/л
1,160	365,6	1,830	1685
1,165	378,5	1,831	1692
1,170	391,5	1,832	1698
1,175	404,4	1,833	1704
1,180	417,5	1,834	1710
1,185	430,3	1,835	1717
1,190	443,1	1,836	1722
1,195	456,2	1,837	1730
1,200	469,3	1,838	1739
		1,839	1748
		1,840	1759
		1,8405	1765
		1,8410	1774
		1,8415	1792

* Более полную таблицу см. «Справочник химика», том III, Госхимиздат, 1951, стр. 363–373 или Лурье Ю. Ю., Расчетные и справочные таблицы для химика, Госхимиздат, 1947, стр. 149–152.

Примеры

Соляная кислота (мол. вес 36,46; $E_{HCl} = 36,465$)

Нужно приготовить 20 л 0,1 н раствора HCl. Предположим, что плотность кислоты, имеющейся в лаборатории, согласно определению ареометром, 1,19 г/см³. По табл. 4 находим, что соляная кислота плотностью 1,19 г/см³ содержит 443,1 г/л HCl. На 1 л 0,1 н. раствора HCl требуется 3,6465 г HCl.

Следовательно, на 20 л соляной кислоты требуется $3,6465 \text{ г} \cdot 20 = 72,93 \text{ г HCl}$:

В 1000 мл исходной кислоты 443,1 г HCl
» x » » » 72,93 г HCl

$$x = \frac{72,93 \cdot 1000}{443,1} = 164,59 \text{ мл}$$

Следовательно, для того чтобы приготовить 20 л 0,1 н. раствора HCl, нужно взять 165 мл HCl плотностью 1,19 г/см³ и разбавить их до 20 л дистиллированной водой. После разбавления тщательно перемешать раствор.

Для приготовления 0,5 н. раствора HCl пользуются приведенным выше расчетом, учитывая, что на 1 л требуется 18,23 г HCl.

Серная кислота (мол. вес 98,09; $E_{H_2SO_4} = 49,045$)

Предположим, что плотность имеющейся в лаборатории серной кислоты, согласно определению ареометром, 1,84 г/см³. Необходимо приготовить 20 л 0,1 н. раствора H₂SO₄. Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора H₂SO₄ требуется 4,9045 г H₂SO₄, а для приготовления 20 л 0,1 н. раствора H₂SO₄ требуется $20 \cdot 4,9045 = 98,09 \text{ г H}_2\text{SO}_4$. По табл. 4 находим, что серная кислота плотностью 1,84 г/см³ содержит 1759 г/л H₂SO₄:

В 1000 мл исходной кислоты 1759 г H₂SO₄
» x » » » 98,09 г H₂SO₄

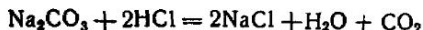
$$x = \frac{98,09 \cdot 1000}{1759} = 55,76 \text{ мл}$$

Следовательно, для приготовления 20 л 0,1 н. раствора H₂SO₄ необходимо взять 56 мл H₂SO₄ плотностью 1,84 г/см³, внести их осторожно в небольшое количество воды (3—4 л) и тщательно перемешать. После чего, постепенно добавляя воду и хорошо перемешивая раствор, довести объем до 20 л.

Для приготовления 0,5 н. раствора H₂SO₄ пользуются приведенным выше расчетом, исходя из того, что на 1 л его требуется 24,52 г H₂SO₄.

Титр кислот устанавливают по исходному веществу (карбонату натрия, буре или др.) и только в редких случаях проверяют его по титрованному раствору щелочи соответствующей нормальности.

Установка титра кислот по карбонату натрия



Берут 3—4 навески карбоната натрия (стр. 55) в отдельные бюксы (по 0,8—1,0 г для 0,5 н. кислот и по 0,15—0,20 г для 0,1 н. кислот) с точностью до 0,0002 г и сушат при 150°С до постоянного веса. Навески переносят в конические колбы емкостью 100—250 мл и растворяют в 25 мл воды. Бюкс со

следами оставшегося карбоната натрия снова взвешивают. Разность между результатами обоих взвешиваний показывает величину навески. К раствору добавляют 1—2 капли раствора метилового оранжевого и титруют постепенно кислотой до изменения желтой окраски и раствора в оранжево-розовую. Коэффициент поправки K приготовленного раствора рассчитывают по формулам:

для 0,5 н. растворов кислот

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0265}$$

для 0,1 н. растворов кислот

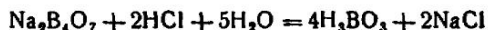
$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0053}$$

где a — навеска карбоната натрия, г;
 V — количество кислоты, израсходованное на титрование, мл;
0,0265 — количество карбоната натрия, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора кислоты, г;
0,0053 — количество карбоната натрия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора кислоты, г.

Примечание. При установке титра кислот по карбонату натрия можно применять смешанный индикатор. При пользовании последним титруют до перехода зеленого окрашивания раствора в фиолетовое.

При установке титров растворов кислот из полумикробюреток емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл соответственно уменьшают навески карбоната натрия до 0,23—0,25 г, причем при установке титров 0,1 н. растворов взятую навеску растворяют в воде в предварительно откалиброванной мерной колбе емкостью 100 мл и берут на определение 20—25 мл раствора. Титрование проводят в тех же условиях, как описано при титровании из обычных бюреток. В расчетной формуле учитывают разведение.

Установка титра растворов кислот (соляной и серной) по тетраборату натрия (по буре)



Влажность имеющейся буры (стр. 58) проверяют по прилипанию кристалликов к стеклянной палочке. Если реактив влажный, его сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги до тех пор, пока отдельные кристаллики не перестанут прилипать к стеклянной палочке. Если влажность воздуха больше 70%, буру лучше сушить в эксикаторе, заполненном насыщенным раствором бромид натрия или насыщенным раствором хлорида натрия и сахара [7].

Берут 3—4 навески высушенной буры приблизительно по 0,5 г (для 0,1 н. растворов кислот) или по 2,5 г (для 0,5 н. растворов кислот) с точностью до 0,0002 г и переносят их в конические колбы емкостью 250 мл. Бюкс со следами оставшейся буры снова взвешивают. Разность между результатами обоих взвешиваний показывает величину навески. Буру растворяют в 30—60 мл теплой воды при энергичном взбалтывании, добавляют 1—2 капли раствора метилового красного и титруют кислотой до изменения желтой окраски раствора в оранжево-розовую. Ввиду плохой растворимости буры перед титрованием необходимо очень тщательно проверять полноту растворения навески.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формулам: для 0,5 н. растворов кислот

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,09536}$$

для 0,1 н. растворов кислот

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,019072}$$

где

a — навеска буры, г;

V — объем 0,1 н. раствора кислоты, израсходованный на титрование, мл;

0,09536 — количество буры, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора кислоты, г;

0,019072 — количество буры, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора кислоты, г.

Примечание. При установке титра кислот по буре можно применять смешанный индикатор. При применении последнего титруют до перехода зеленого окрашивания раствора в фиолетовое.

Проверка титра 0,1 и 0,5 н. растворов кислот (соляной или серной) по титрованному раствору NaOH

Из бюретки берут три параллельные пробы по 25—30 мл 0,1 или 0,5 н. раствора NaOH в конические колбы емкостью 250 мл, приливают 1—2 капли раствора метилового оранжевого или смешанного индикатора и титруют 0,1 или 0,5 н. раствором кислоты до перехода желтого окрашивания раствора в оранжевое (если титруют с метиловым оранжевым) или в фиолетовое (если титруют со смешанным индикатором).

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V_1 K_1}{V}$$

где V_1 — объем 0,1 или 0,5 н. раствора NaOH, взятый для титрования, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 или 0,5 н. раствора NaOH;
 V — объем 0,1 или 0,5 н. раствора кислоты, израсходованный на титрование, мл.

При отсутствии резких колебаний температур титр растворов кислот можно проверять 1—2 раза в год.

Приготовление 0,1 и 0,5 н. растворов NaOH (не содержащих карбонатов)

Формула NaOH

Мол. вес 39,997

$\Xi_{\text{NaOH}} = 39,997$

Вначале готовят насыщенный раствор щелочи. Для этого едкий натр реактивной квалификации х. ч. или ч. д. а. растворяют в равном по весу количестве воды*. Раствор при этом сильно нагревается, поэтому приготовление ведут в жаростойкой стеклянной или фарфоровой посуде, щелочь добавляют постепенно при перемешивании, чтобы избежать местного перегрева. После охлаждения раствор оставляют на 2—3 недели в склянке или цилиндре, закрытыми резиновой пробкой; примесь карбоната натрия при этом выпадает в осадок и оседает на дно цилиндра.

Перед приготовлением титрованного раствора отбирают пипеткой пробу прозрачного концентрированного раствора (1 мл), переносят его в колбу емкостью 250 мл и разбавляют 25 мл воды. Затем добавляют 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,5 н. раствором HCl или H₂SO₄ до перехода желтого окрашивания раствора в оранжево-розовое. Концентрацию исходного насыщенного раствора щелочи c (в г/л) рассчитывают по формуле

$$c = \frac{VK_1 \cdot 0,02 \cdot 1000}{V_1} = \frac{20VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,5 н. раствора кислоты, израсходованный на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,5 н. раствора кислоты;

V_1 — объем испытуемого раствора, мл;

0,02 — количество NaOH, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора кислоты, г.

На основании полученных данных рассчитывают, сколько нужно взять насыщенного раствора щелочи, чтобы приготовить заданное количество титрованного раствора соответствующей нормальности.

* Если имеющийся в лаборатории едкий натр частично покрыт с поверхности слоем карбоната натрия, перед растворением кусочки едкого натра быстро обмывают водой.

Пример

Задано приготовить 20 л 0,5 н. раствора NaOH. Для приготовления 1 л 0,5 н. раствора NaOH требуется 20 г NaOH. Для приготовления 20 л 0,5 н. раствора NaOH требуется $20 \cdot 20 = 400$ г NaOH.

Предположим, насыщенный раствор щелочи, согласно анализу, содержит 500 г NaOH в 1000 мл раствора, тогда требуемые 400 г NaOH содержатся в x мл раствора:

$$x = \frac{400 \cdot 1000}{500} = 800 \text{ мл}$$

Следовательно, для приготовления 20 л 0,5 н. раствора NaOH нужно взять 800 мл концентрированного раствора NaOH и разбавить до 20 л водой, освобожденной от CO₂ (стр. 8).

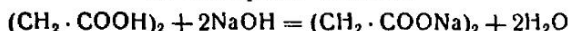
Раствор щелочи из цилиндра сливают осторожно сифоном, чтобы не взмутить осадок на дне цилиндра. После разбавления раствор щелочи тщательно перемешивают.

Для приготовления 0,1 н. раствора NaOH пользуются приведенным выше расчетом, исходя из того, что на 1 л его требуется не 20, а 4 г NaOH.

Растворы щелочи хранят обязательно защищая их от углекислого газа воздуха.

Титр щелочей устанавливают по исходному веществу (сульфаминовой, янтарной или другим кислотам) или проверяют его по титрованному раствору соляной кислоты соответствующей концентрации.

Установка титра 0,1 и 0,5 н. растворов NaOH по янтарной кислоте



Берут 3—4 навески янтарной кислоты (стр. 60) в отдельные бюксы (по 0,2—0,25 г для установки титра 0,1 н. раствора NaOH и по 1—1,25 г для установки титра 0,5 н. раствора NaOH) с точностью до 0,0002 г. Навески сушат в сушильном шкафу при 100° С до постоянного веса; затем переносят их в конические колбы емкостью 250 мл и растворяют в 25—50 мл воды. Бюкс со следами оставшейся янтарной кислоты снова взвешивают. Разность между результатами обоих взвешиваний показывает величину навески. Прибавляют к раствору янтарной кислоты 3—4 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором едкого натра до появления не исчезающего в течение 50—60 сек розового окрашивания.

Коэффициент поправки K щелочи рассчитывают по формулам:

для 0,1 н. раствора NaOH

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0059}$$

для 0,5 н. раствора NaOH

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0295}$$

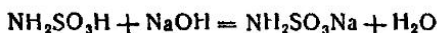
где a — навеска янтарной кислоты, г;
 V — объем 0,1 или 0,5 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование, мл;
 0,0059 — количество янтарной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NaOH, г;
 0,0295 — количество янтарной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г.

Примечание. Для установки титров растворов щелочи из полумикробюреток емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл берут следующие навески предварительно высушенной янтарной кислоты: для 0,5 н. раствора NaOH примерно 0,25—0,28 г, для 0,1 н. раствора NaOH примерно 0,05—0,055 г.

В последнем случае рекомендуется брать навески на микровесах.

Взятые навески растворяют в 10 мл воды, добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют соответствующим раствором щелочи. При отсутствии микровесов навески для установки 0,1 н. раствора NaOH берут на обычных аналитических весах в количестве 0,5—0,55 г и растворяют их в воде в мерных колбах емкостью 100 мл (предварительно откалиброванных). Раствор тщательно перемешивают и на каждое определение берут 10 мл. При расчете коэффициента поправки в данном случае учитывают соответствующее разведение.

Установка титра 0,1 и 0,5 н. растворов NaOH по сульфаминовой кислоте



Берут 3—4 навески перекристаллизованной сульфаминовой кислоты (стр. 61) в отдельные бюксы около 0,3 г для установки титра 0,1 н. раствора NaOH и около 1,5 г для установки титра 0,5 н. раствора NaOH с точностью до 0,0002 г. Навески сушат в сушильном шкафу при 100—105°С до постоянного веса, затем переносят их в конические колбы емкостью 250 мл и растворяют в 25 мл воды. Бюкс со следами оставшейся сульфаминовой кислоты снова взвешивают. Разность между результатами обоих взвешиваний показывает величину навески. К раствору сульфаминовой кислоты добавляют 1—2 капли раствора метилового оранжевого и титруют щелочью до появления желтого окрашивания.

Коэффициент поправки K щелочи рассчитывают по формулам:

для 0,1 н. раствора NaOH

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,009709}$$

для 0,5 н. раствора NaOH

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,048545}$$

где a — навеска сульфаминовой кислоты, г;
 V — объем 0,1 или 0,5 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование, мл;
 0,009709 — количество сульфаминовой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NaOH, г;
 0,048545 — количество сульфаминовой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г.

Проверка титра 0,1 и 0,5 н. растворов NaOH по титрованному 0,1 или 0,5 н. раствору HCl

Из бюретки берут 3—4 параллельные пробы по 25—30 мл 0,1 или 0,5 н. раствора NaOH в конические колбы емкостью 250 мл, приливают 3—4 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 или 0,5 н. раствором HCl до исчезновения розовой окраски. Затем добавляют 1—2 капли раствора метилового оранжевого или смешанного индикатора и продолжают титрование до перехода желтого окрашивания в оранжево-розовое (если титруют с метиловым оранжевым) или до перехода зеленой окраски в фиолетовую (если титруют со смешанным индикатором).

Расчет для определения коэффициента поправки K щелочи по соляной кислоте:
 по фенолфталеину

$$K = \frac{VK_1}{V_2}$$

по метиловому оранжевому

$$K = \frac{V_1K_1}{V_2}$$

где V — объем 0,1 или 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование с фенолфталеином, мл;

V_1 — объем 0,1 или 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на суммарное титрование с фенолфталеином и с метиловым оранжевым, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 или 0,5 н. раствора HCl;

V_2 — объем 0,1 или 0,5 н. раствора NaOH, взятый для титрования, мл.

Расхождение между коэффициентом поправки щелочи, установленным по метиловому оранжевому и по фенолфталеину, свидетельствует о загрязненности щелочи карбонатами. Максимально допустимое расхождение в пределах 0,4% (т. е. не более 0,004) [4]. При отсутствии резких колебаний температур титр щелочей необходимо проверять не реже 1 раза в 3 месяца.

Примечание. При титровании щелочью кислых растворов с фенолфталеином пользоваться коэффициентом поправки щелочи, установленным по фенолфталеину вышеуказанным способом (на холоду), не следует.

В этих случаях для установления коэффициента поправки не щелочь титруют кислотой, а кислоту щелочью с кипячением и повторным титрованием до не исчезающего розового окрашивания.

Практически такой коэффициент совпадает с коэффициентом, установленным по метиловому оранжевому и по исходному веществу (янтарной или сульфаминовой кислоте) в пределах допустимой ошибки.

Приготовление 0,5 н. спиртового раствора КОН

Формула КОН

Мол. вес 56,11

$E_{\text{КОН}} = 56,11$

Для приготовления спиртового раствора КОН применяют спирт этиловый ректификованный (ГОСТ 5962—51).

30—35 г КОН растворяют в 1 л спирта. Раствор отстаивают в течение 24 ч, после чего быстро сливают прозрачную жидкость с осадка (или быстро процеживают через стеклянную вату) в склянку из темного стекла и закрывают резиновой пробкой.

Если спирт не соответствует требованиям ГОСТа, его очищают по одной из приведенных ниже прописей [30].

Первый способ очистки спирта. 1 л этилового спирта кипятят в течение 30 мин с 10 г сплавленного КОН в колбе с обратным холодильником и затем перегоняют его также над сплавленным едким кали. Очищенный таким образом спирт не должен желтеть, если 10 мл его прокипятить с концентрированным раствором сплавленного едкого кали (2 ч. КОН+1 ч. воды) и жидкость оставить на 20 мин.

Второй способ очистки спирта и приготовление раствора щелочи. Требуемое количество КОН растирают в ступке с равным количеством жженой извести в кусках и несколькими миллилитрами спирта. Полученную кашку смывают спиртом в склянку, добавляют требуемое количество спирта и оставляют стоять при частом взбалтывании до растворения едкого кали, после чего тщательно сливают или быстро фильтруют.

Установка титра 0,5 н. раствора КОН

В конические колбы емкостью 250 мл приливают из бюретки 30—40 мл 0,5 н. раствора HCl или H₂SO₄, добавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором едкого кали до розовой окраски раствора.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,5 н. раствора кислоты, израсходованный на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,5 н. раствора кислоты;

V_1 — объем 0,5 н. раствора КОН, взятый для титрования, мл.

0,1 н. спиртовые растворы КОН готовят из 0,5 н. раствора, разбавляя его спиртом, очищенным, как указано выше. Спиртовые растворы щелочи неустойчивы при хранении.

Приготовление 0,1 н. раствора HClO_4 (хлорной кислоты)

Формула HClO_4

Мол. вес 100,47

$\mathcal{E}_{\text{HClO}_4} = 100,47$

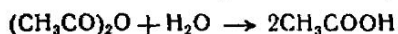
Чтобы приготовить 1 л 0,1 н. раствора HClO_4 , надо 10,047 г ее растворить в безводной уксусной кислоте.

Так как исходная хлорная кислота бывает различной концентрации (большая часть от 30 до 70%), необходимо предварительно определить в ней содержание основного вещества. Для этого берут навеску кислоты (2 г для 70% раствора или 5 г для 30% раствора), добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и титруют 0,5 н. раствором NaOH до перехода оранжево-розового окрашивания раствора в желтое.

Ареометром определяют плотность кислоты с точностью до 0,001.

Ледяную уксусную кислоту х. ч., применяемую для растворения хлорной кислоты, предварительно проверяют на содержание в ней основного вещества, которого согласно ГОСТ 61—51 не должно быть менее $99,8 \pm 0,3\%$, и на содержание влаги. Содержание основного вещества определяют титрованием щелочью с индикатором фенолфталеин по ГОСТ 61—51. Содержание воды определяют титрованием реактивом Фишера (стр. 127).

Если содержание воды в уксусной кислоте превышает 0,1%, надо ее обезводить добавлением избыточного количества уксусного ангидрида в соответствии с протекающей реакцией:



Необходимое количество уксусного ангидрида вливают в исходную кислоту, плотно закрывают сосуд пробкой, тщательно перемешивают содержимое сосуда и оставляют его на сутки для более полного взаимодействия уксусного ангидрида с водой. Через сутки определяют содержание воды в уксусной кислоте. Если содержание воды превышает допустимую норму, необходимо добавить еще немного уксусного ангидрида, небольшой избыток которого не мешает аналитическим определениям.

Определив концентрацию и плотность хлорной кислоты, рассчитывают, какой объем V (в мл) нужно взять ее для приготовления 1 л раствора

$$V = \frac{10,047}{A_d} \frac{100}{A_d}$$

где A — содержание HClO_4 в применяемом растворе хлорной кислоты, %;
 d — плотность применяемого раствора хлорной кислоты, г/см^3 ;
 $10,047$ — $0,1$ г-экв HClO_4 .

Для удаления из хлорной кислоты избыточного содержания воды пользуются уксусным ангидридом. Количество его V_1 (в мл) рассчитывают по формуле

$$V_1 = \frac{(100 - A) V d \cdot 102}{100 \cdot 18 \cdot d_1}$$

где $(100 - A)$ — содержание воды в применяемом растворе хлорной кислоты, %;
 V — объем раствора хлорной кислоты, взятый для приготовления раствора, мл;
 d — плотность применяемого раствора хлорной кислоты, г/см^3 ;
 d_1 — плотность применяемого уксусного ангидрида, г/см^3 ;
 102 — молекулярный вес уксусного ангидрида;
 18 — молекулярный вес воды.

Определенный объем хлорной кислоты V постепенно при непрерывном перемешивании вливают в 800 мл ледяной уксусной кислоты, прибавляют V_1 мл уксусного ангидрида и тщательно перемешивают. Доводят объем раствора ледяной уксусной кислотой до 1 л и снова перемешивают. Через сутки раствор годен к употреблению.

Установка титра 0,1 н. раствора HClO_4 по бифталату калия [10]



Берут 3—4 навески бифталата калия (стр. 62) в отдельные бюксы в количестве около 0,5 г с точностью до 0,0002 г и сушат до постоянного веса при 110—115° С.

Навески переносят в конические колбы емкостью 250 мл, растворяют при нагревании в 50 мл безводной уксусной кислоты, добавляют две капли раствора кристаллического фиолетового и титруют 0,1 н. раствором HClO_4 до перехода окраски раствора из синей в сине-зеленую.

Коэффициент поправки K раствора хлорной кислоты рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0204}$$

где a — навеска бифталата калия, г;
 V — объем 0,1 н. раствора HClO_4 , израсходованный на титрование, мл;
 0,0204 — количество бифталата калия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора HClO_4 , г.

Установка титра 0,1 н. раствора HClO_4 по карбонату натрия [9]



Берут 3—4 навески карбоната натрия (стр. 55) в отдельные бюксы по 0,15 г с точностью до 0,0002 г и сушат до постоянного веса при 150° С. Навески переносят в конические колбы емкостью 250 мл, растворяют в 30 мл безводной уксусной кислоты, добавляют 1 каплю раствора кристаллического фиолетового или метилового фиолетового и титруют раствором хлорной кислоты до перехода окраски раствора из синей в зеленую (через синезеленую).

Коэффициент поправки K раствора хлорной кислоты рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0053}$$

где a — навеска карбоната натрия, г;
 V — объем 0,1 н. раствора HClO_4 , израсходованный на титрование, мл;
 0,0053 — количество карбоната натрия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора HClO_4 , г.

Титр растворов хлорной кислоты устойчив в течение длительного времени; со временем концентрация раствора может возрасти из-за улетучивания уксусной кислоты.

МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Приготовление 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (тиосульфата натрия)

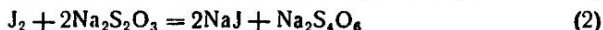
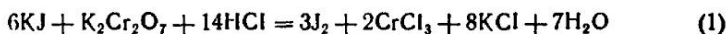
Формула $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 Мол вес 248,19
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248,19$

Требуемое количество тиосульфата натрия квалификации ч. д. а. или фото 1-й сорт отвешивают из расчета 25 г на 1 л раствора и растворяют на холоду в соответствующем объеме свежепрокипяченной и охлажденной воды. К полученному раствору тиосульфата натрия добавляют карбонат натрия из расчета 0,2 г на 1 л раствора. Раствор оставляют стоять 10—15 дней, после чего определяют его титр. Если при стоянии

в растворе появляется муть, то раствор следует изъять из употребления. При отсутствии препарата соответствующей квалификации готовят его из технического продукта, для чего 700 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворяют в 300 мл горячей воды, фильтруют и охлаждают до 0°C при непрерывном перемешивании для получения более мелких кристаллов. Выпавшую соль отсасывают и перекристаллизовывают еще раз в таких же условиях. Очищенную перекристаллизацией соль растирают со спиртом, выливают массу на фильтр и, дав стечь спирту, промывают соль спиртом (абсолютным) и эфиром, затем пропускают воздух для испарения эфира. Препарат оставляют на сутки, покрыв фильтровальной бумагой, после чего ссыпают в сухую банку. Такая очистка дает препарат, содержащий 99,99% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3, 4].

Растворы тиосульфата натрия хранят в темных склянках, защищенных от действия окислителей и углекислого газа воздуха.

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по бихромату калия



Берут 3—4 навески бихромата калия х. ч. (стр. 63), трижды перекристаллизованного, в отдельные бюксы по 0,15—0,2 г с точностью до 0,0002 г и сушат их до постоянного веса при 150°C . Навеску переносят в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 500 мл и растворяют ее в 50 мл воды. Бюкс со следами оставшегося бихромата калия снова взвешивают. Разность между результатами обоих взвешиваний показывает величину навески бихромата калия. Затем добавляют 2 г KJ х. ч. и 8 мл концентрированной HCl или 10 мл H_2SO_4 (1 : 2). Раствор хорошо перемешивают, разбавляют до 400 мл водой, и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Во время титрования энергично взбалтывают раствор, пока цвет его из коричневого не перейдет в желтовато-зеленый. Тогда прибавляют 1,5—2,0 мл раствора крахмала и продолжают титровать до перехода цвета раствора из синего в изумрудно-зеленый. Также поступают со 2-, 3- и 4-й навесками. Параллельно проводят холостое титрование, для чего к 50 мл воды добавляют 2 г KJ, 8 мл концентрированной HCl или 10 мл H_2SO_4 (1 : 2) и разбавляют водой до 400 мл. После этого добавляют 1,5—2,0 мл раствора крахмала и титруют тиосульфатом натрия, как описано выше.

Коэффициент поправки K раствора рассчитывают по формуле

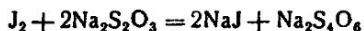
$$K = \frac{a}{(V - V_1) 0,0049031}$$

где a — навеска бихромата калия, г;
 V — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование, мл;
 V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на холостое титрование, мл;
 0,0049031 — количество бихромата калия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г.

При установке титра раствора тиосульфата натрия из полумикробюреток емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл берут навески бихромата калия из предварительно высушенной при 150°С соли в количестве 0,04—0,045 г на микровесах в микробюксах. Навески переносят в конические колбы с притертой пробкой емкостью 250—300 мл и растворяют в 20 мл воды. Затем добавляют 1 г КJ, 4 мл концентрированной HCl или 5 мл H_2SO_4 (1 : 2), разбавляют водой до 100 мл и титруют раствором тиосульфата натрия (стр. 84). Объем добавляемого в конце титрования раствора крахмала снижают до 1 мл.

При отсутствии микровесов навески бихромата калия берут на обычных аналитических весах в количестве 0,20—0,23 г. После высушивания при 150°С навески переносят в предварительно откалиброванные мерные колбы емкостью 100 мл и растворяют в воде. Из тщательно перемешанного раствора берут на каждое определение 20 мл и ведут титрование в тех же условиях, как описано для микронавесок. При расчете коэффициента поправки учитывают соответствующее разведение.

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по иоду



В небольшой бюкс с пришлифованной крышкой всыпают 2—2,5 г КJ квалификации х. ч., не содержащего иодата, и приливают 0,5 мл воды. Так как растворение иодида калия в воде сопровождается сильным понижением температуры, то перед взвешиванием выдерживают бюкс в весовом шкафу в течение 15 мин. Если снаружи бюкс покроется влагой, то ее снимают фильтровальной бумагой. Затем точно взвешивают бюкс с иодидом калия. На технических весах отвешивают (в бюксе или на часовом стекле) примерно 0,4—0,5 г возогнанного иода (стр. 62) и осторожно переносят его во взвешенный бюкс с раствором иодида калия, следя за тем, чтобы он не попал на наружные стенки бюкса. Бюкс закрывают крышкой и снова взвешивают на аналитических весах. В концентрированном растворе иодида калия иод растворяется почти моментально. Взятую навеску переносят в коническую колбу емкостью 500 мл с пришлифованной пробкой. Для этого закрытый бюкс с растворенным иодом вводят в горло наклоненной колбы, содержащей 200 мл воды и около 1 г КJ, и в момент опускания бюкса на дно колбы

с него снимают крышку, которую затем также опускают в колбу. Полученный таким образом раствор иода титруют тиосульфатом натрия до тех пор, пока окраска раствора не станет слабо-желтой. Затем прибавляют 1,5—2 мл раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания раствора.

Коэффициент поправки K раствора тиосульфата рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,01269}$$

где a — навеска иода, г;
 V — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование, мл;
 0,01269 — количество иода, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г.

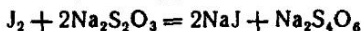
При отсутствии резких колебаний температур титр 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно проверять 1 раз в 3 месяца.

Приготовление 0,1 н. раствора иода

Формула J_2
 Мол. вес 253,8
 $\text{Э}_{\text{J}_2} = 126,9$

Требуемое количество иода ч. д. а. отвешивают на технических весах из расчета 12,7 г на 1 л. Иод всыпают в бутыл, в которой находится концентрированный раствор иодида калия (на каждый литр заданного количества иода берут 35 г KJ и растворяют его в 25 мл воды). Взбалтывают до полного растворения иода в иодиде калия, после чего доливают необходимое количество воды и хорошо перемешивают. Раствор хранят в бутылках из темного стекла с хорошо шлифованными пробками.

Установка титра 0,1 н. раствора иода по 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



В коническую колбу с притертой пробкой наливают 25—30 мл раствора иода, добавляют 20—30 мл воды и титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до перехода бурого окрашивания раствора в соломенно-желтое. Затем прибавляют 1,5—2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до полного обесцвечивания.

Коэффициент поправки K раствора иода находят по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

V_1 — объем 0,1 н. раствора иода, взятый для титрования, мл.

При отсутствии резких колебаний температур титр 0,1 н. раствора иода можно проверять 1 раз в месяц. При установке титра с помощью полумикробюретки емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл берут 8—10 мл раствора иода, разбавляют 10 мл воды и титруют раствором тиосульфата натрия из микробюретки, прибавляя в конце титрования 1 мл раствора крахмала.

Приготовление 0,1 М раствора KJO_3 (иодата калия)

Формула KJO_3
Мол. вес 214,02

Требуемое количество иодата калия квалификации х. ч. отвешивают из расчета 21,4 г на 1 л и растворяют в соответствующем объеме воды. Хорошо перемешав раствор, устанавливают его титр.

Установка титра 0,1 М раствора KJO_3 по сульфату гидразина



Берут 3—4 навески сульфата гидразина (стр. 64) по 0,4—0,5 г в отдельные бюксы и сушат в сушильном шкафу при 110—120° С до постоянного веса. Навеску переносят в колбу с пришлифованной пробкой емкостью 250 мл и растворяют в 40—50 мл воды. Бюкс со следами оставшегося сульфата гидразина снова взвешивают и по разности определяют точную навеску, взятую на титрование. После этого прибавляют 45 мл концентрированной HCl (плотностью 1,19 г/см³), закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 мин в темном месте. Затем прибавляют 5—6 мл четыреххлористого углерода или хлороформа и титруют 0,1 М раствором KJO_3 . Титрование ведут сначала быстро (все время энергично встряхивая), а перед концом, когда окраска раствора переходит из темно-красной в желтую, раствор KJO_3 прибавляют по каплям, энергично встряхивая (предварительно закрыв колбу пробкой), и наблюдают окраску органического растворителя. В начале титрования органический растворитель окрашен в фиолетовый цвет, в конечной точке титрования эта окраска исчезает.

Коэффициент поправки K раствора иодата калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,013012}$$

где a — навеска сульфата гидразина, г;
 V — объем 0,1 М раствора KJO_3 , израсходованный на титрование, мл;
0,013012 — количество сульфата гидразина, соответствующее 1 мл точно 0,1 М раствора KJO_3 , г.

Приготовление 0,1 н. раствора KBrO_3 (бромата калия)

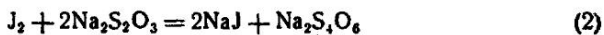
Формула KBrO_3

Мол. вес 167,01

$\mathcal{E}_{\text{KBrO}_3} = 27,835$

Требуемое количество KBrO_3 х. ч. или ч. д. а. (из расчета 2,78 г на 1 л), предварительно высушенного при 150°C , отвешивают на технических весах. Навеску растворяют в соответствующем объеме воды и, хорошо перемешав раствор, устанавливают его титр по 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Установка титра 0,1 н. раствора KBrO_3 по 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Из бюретки берут раствор KBrO_3 в количестве 25—30 мл в коническую колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой. Затем прибавляют 2 г KJ х. ч. и 5 мл концентрированной HCl и тщательно перемешивают раствор. После этого добавляют 2—3 капли 3% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, являющегося катализатором окислительно-восстановительного процесса [5]. После добавления молибдата аммония сразу же титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до слабо-желтого окрашивания раствора, прибавляют 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Параллельно проводят холостое титрование. Для этого к 25—30 мл воды добавляют 2 г KJ , 5 мл концентрированной HCl и 2—3 капли 3% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Тщательно перемешав смесь, добавляют раствор крахмала, в случае появления синей окраски титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания.

Коэффициент поправки K раствора бромата калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{(V - V_1) K_1}{V_2}$$

где V — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование, мл;

V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на холостое титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

V_2 — объем 0,1 н. раствора KBrO_3 , взятый для титрования, мл.

При отсутствии резких колебаний температур титр раствора проверяют не реже 1 раза в 6 месяцев.

Приготовление 0,1 н. раствора бромид-бромата калия (бромид и бромат калия)

Требуемое количество бромата калия х. ч. (из расчета 2,78 г на 1 л) и бромид калия х. ч. (из расчета 10 г на 1 л) растворяют в соответствующем объеме воды. Раствор тщательно перемешивают и проверяют его титр по 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Установка титра 0,1 н. раствора бромид-бромата по 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Из бюретки наливают 25—30 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата в коническую колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой, прибавляют 2 г KI, 10 мл H_2SO_4 (1 : 2), перемешивают и оставляют в покое. Через 10 мин выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования 1,5—2 мл раствора крахмала. Параллельно проводят холостое титрование, для которого в 25—30 мл воды, прибавляют 2 г KI, 10 мл H_2SO_4 (1 : 2) и титруют, как описано выше.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{(V - V_1) K_2}{V_2}$$

где V — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование раствора бромид-бромата, мл;

V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на холостое титрование, мл;

K_2 — коэффициент поправки раствора тиосульфата натрия;

V_2 — объем 0,1 н. раствора бромид-бромата, взятый для титрования, мл.

Приготовление 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (бихромата калия)

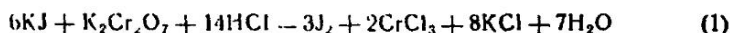
Формула $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Мол. вес 294,19

$\text{Э}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 49,031$

Необходимое количество бихромата калия квалификации х. ч. (из расчета 4,90 г на 1 л раствора) растворяют в соответствующем объеме воды. После растворения хорошо перемешивают раствор и устанавливают его титр по 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

**Установка титра 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$
по 0,1 н. раствору $Na_2S_2O_3$**



К 30—40 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (из бюретки), взятых в коническую колбу емкостью 500 мл с притертой пробкой, прибавляют 2 г KJ и 8 мл концентрированной HCl или 10 мл H_2SO_4 (1 : 2). Раствор хорошо перемешивают, разбавляют до 400 мл водой и выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$. Титрование проводят при энергичном взбалтывании до перехода коричневого цвета раствора в желтовато-зеленый. Затем прибавляют 1,5—2,0 мл раствора крахмала и титруют до тех пор, пока цвет раствора резко не перейдет из синего в изумрудно-зеленый. Параллельно проводят холостое титрование, для чего к 50 мл воды добавляют 2 г KJ и 8 мл концентрированной HCl или 10 мл H_2SO_4 (1 : 2). Смесь хорошо перемешивают, разбавляют водой до 400 мл, добавляют раствор крахмала (1,5—2 мл) и титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ (как описано выше).

Коэффициент поправки K раствора бихромата калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{(V - V_1) K_1}{V_2}$$

где V — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование, мл;

V_1 — объем 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на холостое титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$;

V_2 — объем 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$, взятый для титрования, мл.

Приготовление 0,1 н. раствора $KMnO_4$ (перманганата калия)

Формула $KMnO_4$

Мол вес 158,04

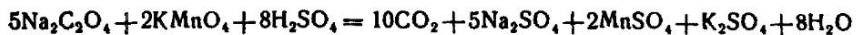
$\mathcal{E}_{KMnO_4} = 31,608$

Необходимое количество перманганата калия х. ч. (из расчета 3,16 г $KMnO_4$ на 1 л раствора) растворяют в колбе в 2—3 л дистиллированной воды, предварительно нагретой до 40—50° С. Растворение $KMnO_4$ происходит довольно медленно. Так как в темном растворе трудно заметить полное растворение кристаллов, то колбу, в которой производят растворение, приводят во вращательное движение в наклонном или опрокинутом положении и смотрят на стенки, которые последовательно освобождаются от раствора. Отсутствие прилипания кристаллов к стенкам служит признаком полного растворения. Полученный

раствор переносят количественно в большую бутылку, разбавляют водой и хорошо взбалтывают. Концентрация раствора в первые дни после приготовления очень неустойчива, ввиду возможного разложения KMnO_4 до MnO_2 и из-за наличия в растворе пыли органического происхождения, окисляющейся перманганатом калия. Поэтому раствор оставляют в закрытой бутылке в темноте в течение 10—14 дней, после чего приступают к установке титра. Если раствор перманганата калия после выстаивания содержит бурый осадок MnO_2 , его необходимо профильтровать через асбест, стеклянную вату или воронку с пористой стеклянной пластинкой. Для быстрого приготовления небольшого количества титрованного раствора перманганата калия растворяют необходимое количество химически чистого KMnO_4 в соответствующем объеме воды, доводят раствор до кипения и продолжают нагревать при температуре, близкой к точке кипения, еще 1 ч. В случае выпадения осадка MnO_2 раствор фильтруют через чистый асбест (освобожденный от органических примесей) или через фильтрующий тигель с пористой стеклянной пластинкой, или через стеклянную вату. В этом случае к установке титра можно приступить немедленно [5].

Растворы перманганата калия сохраняются в бутылках темного стекла. Следует избегать соприкосновения раствора перманганата калия с резиновыми трубками или пробками; при титровании необходимо пользоваться бюретками со стеклянными кранами. Краны на бюретках нельзя смазывать вазелином, можно слегка смазать концентрированной серной кислотой.

Установка титра 0,1 н. раствора KMnO_4 по оксалату натрия



Навеску оксалата натрия (стр. 65) в количестве 0,2—0,25 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, растворяют ее в 100 мл горячей (80—90° С) воды, прибавляют 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 при постоянном сильном помешивании до появления слабо-розового окрашивания. При титровании первые капли перманганата калия обесцвечиваются очень медленно, так как в реакционной среде отсутствуют ионы Mn^{2+} , каталитически ускоряющие реакцию. Поэтому титрование сначала нужно вести очень медленно, не прибавляя последующей капли раствора до тех пор, пока предыдущая полностью не обесцвечивалась. После появления в растворе ионов Mn^{2+} реакция окисления ускоряется и титровать можно быстрее, но не допуская приливания титрованного раствора струей. Титрование считают законченным, когда появившаяся розовая окраска раствора не исчезнет в течение 1 мин.

Коэффициент поправки K раствора перманганата калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0067}$$

где V — объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование, мл;

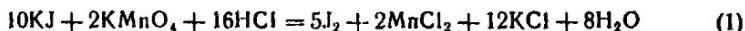
a — навеска оксалата натрия, г;

0,0067 — количество оксалата натрия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора KMnO_4 , г.

Примечание. При установке титра раствора перманганата калия из полумикробюреток емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл берут навеску оксалата натрия из соли, предварительно высушенной при 100—105° С, в количестве 0,06—0,065 г желативно на микровесах в микробюксе. Бюкс вместе с навеской опускают в колбу, растворяют навеску в 30 мл горячей воды (80—90° С), прибавляют 3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и титруют точно так же, как описано выше при работе с обычными макробюретками.

При отсутствии микровесов навески $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ берут на обычных аналитических весах в количестве 0,62—0,65 г и растворяют в воде в откалиброванной мерной колбе емкостью 100 мл. После тщательного перемешивания берут на определение 10 мл раствора, прибавляют 3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 20 мл горячей воды и титруют раствором KMnO_4 , как описано выше. При расчете коэффициента поправки учитывают соответствующее разведение навески.

Установка титра 0,1 н. раствора KMnO_4 по титрованному раствору тиосульфата натрия



В коническую колбу емкостью 500 мл с притертой пробкой всыпают 2 г KJ х. ч., растворяют в возможно малом количестве воды, прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 5). Затем приливают из бюретки 25—30 мл раствора KMnO_4 , разбавляют водой до 200 мл и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до соломенно-желтого окрашивания раствора. После этого добавляют 1 мл 0,5% раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Параллельно проводят холостое титрование. Для этого к 25—30 мл дистиллированной воды добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 5) и 2 г KJ х. ч. Смесь хорошо перемешивают, разбавляют водой до 200 мл, и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала.

Коэффициент поправки K раствора перманганата калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{(V - V_1) K_1}{V_2}$$

где V — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование, мл;

V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование холостого опыта, мл;

K_1 — коэффициент нормальности раствора тиосульфата натрия;

V_2 — объем раствора перманганата калия, взятый для титрования, мл.

При отсутствии резких колебаний температур титр 0,1 н. раствора KMnO_4 необходимо проверять не реже 1 раза в 3 месяца.

Приготовление 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (щавелевой кислоты)

Формула $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 126,07

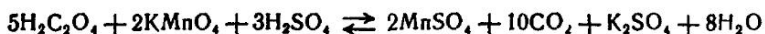
$\text{Э}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 63,035$

Необходимое количество щавелевой кислоты х. ч. (из расчета 6,3 г на 1 л раствора) растворяют в соответствующем объеме воды с добавкой 300 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 5) на каждый литр раствора.

Предварительно серная кислота должна быть проверена на отсутствие восстановителей. Для этого к 60 мл воды прибавляют 20 мл испытуемой H_2SO_4 и после охлаждения добавляют 0,5 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 . Появившееся розовое окрашивание должно удерживаться в течение 5 мин.

Если раствор щавелевой кислоты применяют при титровании в реакциях нейтрализации, серную кислоту не добавляют.

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по 0,1 н. раствору KMnO_4



Наливают из бюретки 25—30 мл 0,1 н. раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, разбавляют в 2 раза водою, нагревают до 80—90°С (но не до кипения) и медленно титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 при постоянном сильном помешивании до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Так же, как при установке титра KMnO_4 по оксалату натрия (стр. 91), сначала титруют медленно до накопления в растворе ионов Mn^{2+} , после чего скорость титрования увеличивают.

Коэффициент поправки K раствора щавелевой кислоты рассчитывают по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора KMnO_4 ;

V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, взятой для титрования, мл.

Приготовление 0,1 н. раствора соли Мора (двойного сульфата железа (II) и аммония)

Формула $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 392,14

$\mathcal{E}_{\text{соли Мора}} = 392,14$

Около 40 г голубовато-зеленых (без бурой побежалости) кристаллов соли Мора х. ч. растворяют в 500 мл воды, к которой прибавлено (осторожно) 100 мл H_2SO_4 (плотностью 1,84 г/см³). Затем разбавляют водой до 1 л и, в случае необходимости, фильтруют.

Приготовление 0,1 н. раствора FeSO_4 (сульфата железа (II))

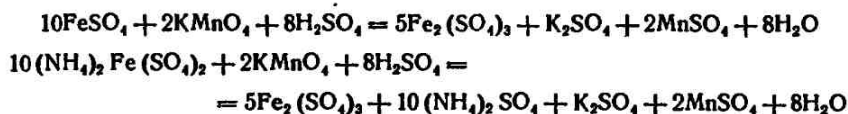
Формула $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 278,02

$\mathcal{E}_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 278,02$

28 г FeSO_4 х. ч. растворяют в 500 мл воды, к которой осторожно добавлено 100 мл H_2SO_4 (плотностью 1,84 г/см³). Затем разбавляют водой до 1 л и, в случае необходимости, фильтруют.

Установка титра соли Мора и сульфата железа (II) по 0,1 н. раствору KMnO_4



К 25—30 мл раствора соли Мора или раствора FeSO_4 приливают 3 мл H_3PO_4 * и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 сек. Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

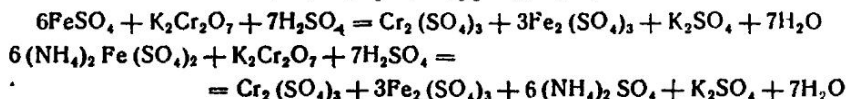
где V — объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора KMnO_4 ;

V_1 — объем 0,1 н. раствора соли Мора или сульфата железа (II), взятый для титрования, мл.

* Фосфорная кислота связывает ионы Fe^{3+} в бесцветный комплекс, что способствует более четкому переходу окраски в точке эквивалентности.

**Установка титра соли Мора и сульфата железа (II)
по 0,1 н. раствору $K_2Cr_2O_7$**



В коническую колбу емкостью 500 мл вносят 25—30 мл 0,1 н. раствора соли Мора или $FeSO_4$, прибавляют 250 мл свежепрокипяченной и охлажденной воды, 10 мл H_2SO_4 х. ч. (плотностью 1,84 г/см³), 0,5 мл 1% раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором $K_2Cr_2O_7$ до появления вишнево-красного окрашивания раствора.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$, израсходованный на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки раствора бихромата калия;

V_1 — объем 0,1 н. раствора соли Мора или $FeSO_4$, взятый для титрования, мл.

Приготовление 0,1 н. раствора NH_4VO_3 (ванадата аммония)

Формула NH_4VO_3

Мол. вес 116,98

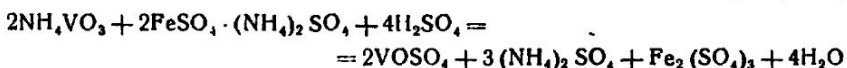
$\varepsilon_{NH_4VO_3} = 116,98$

11,7 г NH_4VO_3 помещают в стакан емкостью 1 л и приливают 150—200 мл воды. Затем добавляют небольшими порциями 150 мл концентрированной H_2SO_4 при непрерывном энергичном помешивании. При добавлении серной кислоты вначале выпадает пятиокись ванадия — бурый осадок, который в дальнейшем растворяется в серной кислоте при взбалтывании. После охлаждения раствор количественно переводят в мерную колбу и доливают водой до 1 л. Кислотность полученного раствора составляет примерно 6 н. Растворы ванадата аммония хранят на рассеянном свете в склянках, хорошо закрытых пробками. Титр остается неизменным в течение нескольких лет [2, 31].

При отсутствии ванадата аммония реактивной квалификации его можно приготовить из технического путем очистки и перекристаллизации. 100 г NH_4VO_3 растворяют в смеси из 1500 мл воды и 60 мл 25% раствора NH_4OH при нагревании до 70° С. Дают раствору постоять 40—60 мин и фильтруют через складчатый фильтр. К фильтрату добавляют 20 г сухого NH_4Cl (или 150 г NH_4NO_3), выпавший осадок ванадата аммония отсасывают, промывают 2% раствором NH_4Cl (или дистиллированной водой). Полученную соль перекристаллизовывают из горячей воды 3—4 раза (охлаждая раствор льдом) до исчезновения

в фильтрате иона Cl^- , а затем промывают спиртом и сушат при $20-25^\circ\text{C}$ (не выше). Ванадат аммония можно получить также из пентаоксида ванадия, для чего 100 г ее сплавляют со смесью, состоящей из 53 вес. ч. Na_2CO_3 , 69 вес. ч. K_2CO_3 и 15 вес. ч. KNO_3 . Сплав выщелачивают водой, фильтруют и прибавляют 212 г сухого хлорида аммония. Выпавший ванадат аммония перекристаллизовывают, отсасывают и сушат, как описано выше.

Установка титра 0,1 н. раствора NH_4VO_3 по соли Мора [2, 9]



К 25—30 мл 0,1 н. раствора соли Мора приливают 50 мл смеси кислот (к 300 мл воды добавляют при перемешивании 100 мл H_2SO_4 и после охлаждения 100 мл H_3PO_4), 2—3 капли фецилантраиловой кислоты, или 5 капель дифениламина, или 3—5 капель дифениламиносульфоната натрия и медленно при тщательном перемешивании титруют раствором ванадата аммония до изменения цвета раствора от бледно-голубого до вишнево-красного в 1-м случае или до перехода бесцветной окраски в сине-фиолетовую во 2-м случае, или до получения красно-фиолетового окрашивания в 3-м случае.

Такие же объемы соли Мора оттитровывают раствором бихромата с известным титром, применяя тот же индикатор, который применялся и при титровании раствором ванадата. Коэффициент поправки раствора ванадата аммония K рассчитывают путем сравнения его окислительной способности с таковой бихромата калия

$$K = \frac{VK_1V_2}{V_1V_3}$$

где V — израсходованный объем раствора бихромата калия, мл;

K_1 — коэффициент поправки раствора бихромата калия;

V_2 — объем соли Мора, взятый для титрования раствором ванадата аммония, мл;

V_1 — израсходованный объем раствора ванадата аммония, мл;

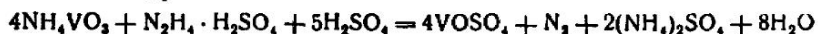
V_3 — объем соли Мора, взятый для титрования раствором бихромата калия, мл.

Если объемы соли Мора были взяты одинаковыми, тогда множители V_2 и V_3 сокращаются.

Установка титра 0,1 н. раствора NH_4VO_3 по сульфату гидразина [31]

Точную навеску дважды перекристаллизованного и высушенного до постоянного веса сульфата гидразина (стр 64) растворяют в избытке ванадата аммония и избыток его оттитровывают

0,1 н. раствором соли Мора. В кислой среде ванадат аммония окисляет гидразин



На 1 г-мол гидразина затрачивается 4 г-экв NH_4VO_3 .

0,15—0,3 г сульфата гидразина помещают в колбу для титрования, прибавляют соответственно 25—50 мл раствора NH_4VO_3 , отмеренных пипеткой или бюреткой, и нагревают раствор до 60—80° С, хорошо перемешивая до прекращения выделения пузырьков азота. Раствор охлаждают и, добавив к нему 3—5 капель фенилантраниловой кислоты, титруют избыток ванадата аммония раствором соли Мора до исчезновения вишнево-красного окрашивания. Затем устанавливают соотношение нормальности растворов ванадата аммония и соли Мора в присутствии 3 капель фенилантраниловой кислоты. По результатам титрования вычисляют коэффициент пересчета K_1 соли Мора на ванадат аммония, он равняется частному от деления количества миллилитров ванадата, взятого для установки соотношения, на количество миллилитров соли Мора, затраченное при установке соотношения.

Коэффициент поправки K раствора ванадата аммония вычисляют по формуле

$$K = \frac{a}{0,03253 (V - V_1 K_1)}$$

где a — навеска сульфата гидразина, г;

V — объем раствора ванадата аммония, добавленный к гидразину, мл;

V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование избытка ванадата аммония, мл;

K_1 — коэффициент пересчета соли Мора на ванадат аммония;

0,03253 — количество гидразина, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора NH_4VO_3 , г.

Приготовление 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сульфата церия)

Формула $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 404,295

$\Sigma \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 404,295$

К 500 мл воды приливают 30 мл концентрированной H_2SO_4 , перемешивают и всыпают 41 г $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или 64 г $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$, или 34 г $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Смесь хорошо перемешивают до полного растворения соли. После охлаждения, если раствор мутный, его фильтруют и доводят водой до 1 л.

Раствор сульфата церия можно приготовить из двуокиси церия. 20 г CeO_2 помещают в стакан и растворяют в 500 мл H_2SO_4

(1 : 1) при перемешивании и нагревают на водяной бане. Растворение продолжают 2—3 ч, пока почти вся навеска двуокиси церия не перейдет в раствор. Стакан покрывают часовым стеклом для предупреждения испарения раствора. Затем его разбавляют водой до 600—700 мл, охлаждают, фильтруют через фильтр (красная лента) в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки. Раствор церия устойчив при хранении и не разлагается при кипячении [2].

При отсутствии нужных солей четырехвалентного церия двуокись церия может быть получена из сульфата, хлорида или карбоната церия (III); последние растворяют в 0,5 н. растворе H_2SO_4 . Затем церий осаждают избытком насыщенного на холоду раствора щавелевой кислоты, фильтруют и промывают. Отдельные порции промывных вод проверяют аммиачным раствором хлорида кальция для установления полноты отмывки. Полученный осадок высушивают в фарфоровой чашке, затем помещают в муфельную печь и прокаливают сначала при невысокой температуре до сгорания органических веществ, а потом при 700—800° С до превращения Ce_2O_3 (белый порошок) в CeO_2 (кристаллы желтого цвета). При более высокой температуре осадок прокалывать не рекомендуется, так как полученная после этого двуокись церия почти нерастворима в серной кислоте [2].

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ по оксалату натрия [2]



3—4 навески примерно по 0,2 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (стр. 65) помещают в широкогорлые колбы и растворяют в 40—50 мл воды. Затем добавляют 10—20 мл концентрированной HCl и 5 мл раствора монохлорида иода *. Раствор разбавляют до 100 мл водой, добавляют 1—2 капли ферро-о-фенантролина (стр. 135), нагревают до 50° С и титруют раствором сульфата церия, следя, чтобы температура раствора не снижалась ниже 45° С. (Раствор рекомендуется осторожно перемешивать термометром, чтобы

* Раствор монохлорида иода готовят растворением 0,278 г KJO_3 и 0,178 г KJ в 250 мл воды. После растворения солей добавляют 250 мл концентрированной HCl



так как в полученном растворе может оказаться избыток иодида или иодата, то раствор после охлаждения титруют разбавленным раствором иодата или иодида в зависимости от того, какая соль в избытке. К раствору добавляют 10 мл CHCl_3 или CCl_4 . При избытке иодата калия раствор хлороформа будет бесцветным, при избытке KJ — окрашен в фиолетовый цвет. Титруют до появления слабой окраски [5].

можно было следить за температурой.) Если температура снизится до 45° С, то раствор подогревают снова до 50° С, но не выше, так как индикатор при более высокой температуре разрушается. Раствор, окрашенный в красноватый цвет, титруют до получения бледно-голубого окрашивания, которое должно сохраняться не менее 1 мин.

Коэффициент поправки K вычисляют по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0067}$$

где V — объем 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, израсходованный на титрование, мл;
 a — навеска оксалата натрия, г;
 0,0067 — количество оксалата натрия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, мл.

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ по 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [9]



В коническую колбу с притертой пробкой емкостью 250—300 мл помещают 20—25 мл раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, добавляют 10 мл раствора H_2SO_4 (1 : 9), 0,5 г Na_2CO_3 , 3 г KJ , быстро закрывают колбу пробкой, перемешивают и оставляют в покое. Через 10 мин обмывают пробку водой и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до изменения окраски раствора в соломенно-желтую. Затем добавляют 2 мл раствора крахмала и продолжают титровать очень медленно при тщательном перемешивании до обесцвечивания раствора. Параллельно проводят холостое титрование. Для этого к 20—25 мл воды добавляют 10 мл раствора H_2SO_4 (1 : 9), 0,5 г Na_2CO_3 , 3 г KJ и титруют как описано выше.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{(V - V_1) K_1}{V_2}$$

где V — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование раствора сульфата церия, мл;
 V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на холостое титрование, мл;
 K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
 V_2 — объем 0,1 н. раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, взятый на титрование, мл.

Приготовление 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов

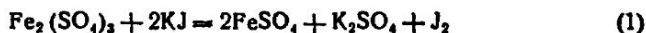
Формула $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 964,39

Э_{железо-амм. квасцов} = 482,195

50 г железо-аммонийных квасцов растворяют в 300 мл свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Раствор фильтруют, прибавляют к нему 30 мл концентрированной H_2SO_4 и доводят объем до 1 л.

Установка титра 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов по 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [25]



В конические колбы емкостью 150—200 мл с хорошо пришлифованными пробками отбирают из бюретки 25 мл раствора железо-аммонийных квасцов, прибавляют 5 г KJ и 5 мл разбавленной (1 : 3) H_2SO_4 . Колбу закрывают пробкой, ее содержимое взбалтывают и оставляют стоять в темном месте в течение 5 мин. Затем прибавляют 1 мл 1% раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски.

Коэффициент поправки K раствора вычисляют по формуле

$$K = \frac{VK_1}{25}$$

где V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки раствора тиосульфата натрия.

Примечание. Титр раствора железо-аммонийных квасцов может быть установлен также по нитрату ртути (I), в присутствии роданида аммония, в качестве индикатора (стр. 112).

Приготовление 0,1 н. раствора TiCl_3 [25] (хлорида титана)

Формула TiCl_3

Мол. вес 154,27

Э_{TiCl₃} = 154,27

Продажный препарат содержит 15—20% TiCl_3 . 100 мл водного продажного раствора разбавляют 100 мл концентрированной HCl. Раствор кипятят 1 мин для удаления следов сероводорода и доводят объем до 1 л свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной водой.

Растворы хлорида титана чрезвычайно быстро окисляются на воздухе, вследствие чего изменяют свой титр. Поэтому хра-

нение растворов (и титрование) должно производиться в атмосфере углекислого газа или водорода. Практически бутылку с раствором соединяют с бюреткой и аппаратом Киппа через сифон (рис. 14). Бюретку наполняют раствором через кран сифона. Кран аппарата Киппа всегда открыт. Установка должна быть собрана абсолютно герметично и без применения резиновых трубок.

Растворы хранят в темноте, поэтому склянку с раствором оклеивают черной бумагой или покрывают черным лаком. Раствор хлорида титана (III) окрашен в фиолетовый цвет.

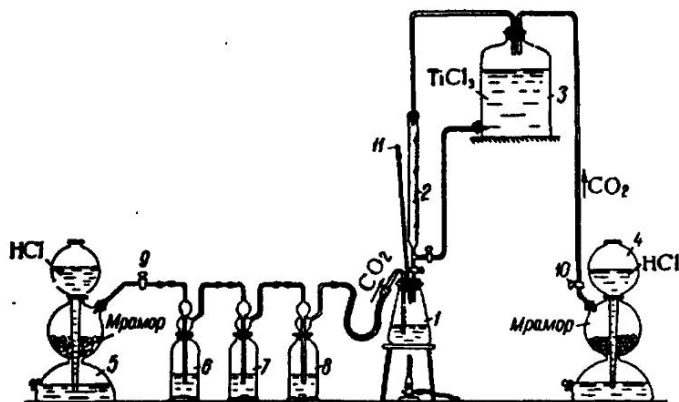


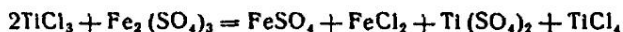
Рис. 14. Установка для титрования раствором $TiCl_3$:

1 — коническая колба; 2 — бюретка; 3 — бутылка с раствором $TiCl_3$; 4, 5 — аппараты Киппа; 6 — промывная склянка с 20% раствором ацетата свинца в 10%-ной уксусной кислоте; 7 — промывная склянка с раствором сегнетовой соли, карбоната аммония, сульфата железа (II); 8 — промывная склянка с дистиллированной водой; 9, 10 — краны; 11 — трубка для отвода CO_2 с клапаном Бунзена.

Получение углекислого газа. Углекислый газ получают в аппарате Киппа действием соляной кислоты на мрамор. Кусочки мрамора предварительно промывают концентрированной соляной кислотой, затем отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, заливают дистиллированной водой и кипятят 3 ч. Из аппарата Киппа вынимают воронку и заполняют его доверху дистиллированной водой. Кусочки обработанного мрамора бросают в воду, затем вставляют воронку и, открыв краны 9 и 10, заливают через воронку концентрированную соляную кислоту, вытесняя таким образом воду. После того как начнет выделяться углекислый газ, краны закрывают. Пространство над мрамором заполняется углекислым газом. Затем краны снова открывают, выпуская CO_2 . Эту операцию повторяют несколько раз и лишь затем аппарат Киппа присоединяют к установке для титрования раствором хлорида титана.

Для удаления кислорода углекислый газ предварительно промывают, пропуская через склянки Дрекселя 6, 7, 8, из которых крайняя 8 содержит свежeproкипяченную дистиллированную воду, средняя 7 наполнена смесью 10% раствора сегнетовой соли, 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 10% раствора FeSO_4 , взятых в равных отношениях (применяется свежеприготовленный раствор). Смесью имеет зеленоватый цвет; при появлении желтого окрашивания она должна быть заменена. Склянка 6 заполняется 20% раствором ацетата свинца в 40% уксусной кислоте (для очистки от сероводорода).

**Установка титра 0,1 н. раствора TiCl_3 по 0,1 н. раствору
железо-аммонийных квасцов [25]**



Титрование проводят в широкогорлой конической колбе 1 (рис. 14) либо раствором хлорида титана, либо раствором окислителя. Трубка, по которой поступает CO_2 , должна быть опущена почти до дна колбы.

В колбу наливают 50 мл свежeproкипяченной воды, 25 мл 20% раствора сегнетовой соли, 4—5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и добавляют 0,25—0,3 г NaHCO_3 . Затем закрывают ее пробкой с клапаном Бунзена и отводной трубкой, опущенной в раствор, через которую пропускают углекислый газ в течение 10 мин (для вытеснения воздуха). После этого, не прекращая пропускать углекислый газ, из бюретки приливают 20 мл 0,1 н. раствора TiCl_3 и, приоткрыв пробку, быстро вливают 20 мл концентрированной HCl и 10 мл 10% раствора NH_4SCN (в качестве индикатора). Смесью титруют в токе углекислого газа 0,1 н. раствором железо-аммонийных квасцов. Индикатор, бесцветный в присутствии ионов Fe^{2+} , находящийся в растворе при наличии избытка восстановителя, окрашивается в красный цвет в момент окончания титрования, т. е. после окисления всего избытка Ti^{3+} и появления в растворе ионов Fe^{3+} .

Ввиду возможной окисляемости раствора титана практически его титр необходимо проверять ежедневно.

Коэффициент поправки K вычисляют по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

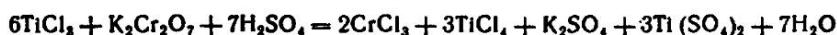
где V — объем 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов, израсходованный на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов;

V_1 — объем 0,1 н. раствора TiCl_3 , взятый на титрование, мл.

Примечание. Можно, наоборот, 25 мл 0,1 н. раствора железю аммонийных квасцов титровать раствором хлорида титана в присутствии роданида аммония. В этом случае красно-коричневый раствор немедленно титруют до обесцвечивания. Под конец титрования, когда окраска начнет бледнеть, титруют по каплям при непрерывном помешивании. Условия титрования в отношении защиты раствора от кислорода воздуха те же.

Установка титра 0,1 н. раствора TiCl_3 по 0,1 н. раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



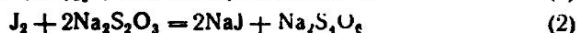
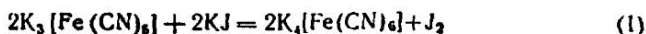
Пипеткой (или бюреткой) отбирают 25 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в колбу для титрования 1 (рис. 14), добавляют воды до 50 мл, затем 10 мл H_2SO_4 (1 : 1), 5 капель дифеннламина или фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли титана до перехода фиолетового окрашивания в слабо-зеленое. Можно поступить наоборот, т. е. бихроматом калия титровать устанавливаемый раствор соли титана в тех же условиях. При этом фиолетовый цвет раствора титана будет переходить в зеленоватый, а в конце титрования появится фиолетовое окрашивание в присутствии дифениламина или вишнево-красное окрашивание в присутствии фенилантраниловой кислоты.

Приготовление 0,05 М раствора феррицианида калия (красной кровяной соли)

Формула $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Мол. вес 329,25

Требуемое количество феррицианида калия х. ч. или ч. д. а. (из расчета 16,5 г на 1 л раствора) растворяют в соответствующем объеме воды и тщательно перемешивают. Раствор сохраняют в склянке оранжевого стекла. В случае отсутствия препарата реактивной квалификации, его можно получить из технической соли. Для этого 130 г соли растворяют в 350 мл воды при перемешивании и нагревании до 70° С. Раствор фильтруют, охлаждают, выделившиеся кристаллы отсасывают и сушат при комнатной температуре [3, 9].

Установка титра 0,05 М раствора феррицианида калия по 0,1 н. раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [9]



В коническую колбу емкостью 300—400 мл с притертой пробкой помещают 30—40 мл раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, прибавляют 30 мл 10% раствора ZnSO_4 , 3 г KI, закрывают колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор и оставляют в покое. Через

10 мин обмывают пробку небольшим количеством воды и титруют раствором тиосульфата натрия до перехода окраски раствора в соломенно-желтую. Затем прибавляют 2 мл раствора крахмала и продолжают титрование медленно при тщательном перемешивании до обесцвечивания раствора. Параллельно проводят холостое титрование. Для этого к 30—40 мл воды прибавляют все те же реактивы и титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, как описано выше.

Коэффициент поправки K раствора вычисляют по формуле

$$K = \frac{2(V - V_1)K_1}{V_2}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на холостое титрование, мл;

V — объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

V_2 — объем 0,05 М раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, взятый на титрование, мл;

2 — соотношение между 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,05 М раствором феррицианида калия.

Приготовление 0,05 н. раствора NaAsO_2 (арсенита натрия)

Формула NaAsO_2

Мол вес 129,91

$\mathcal{E}_{\text{NaAsO}_2} = 64,955$

Раствор арсенита натрия готовят из мышьяковистого ангидрида, эквивалент которого составляет 49,455 г.

Для приготовления 1 л 0,05 н. раствора NaAsO_2 5 г безводного Na_2CO_3 помещают в стакан емкостью 500 мл, добавляют 100 мл воды, нагревают до кипения и растворяют в нем примерно 2,5 г As_2O_3 , непрерывно перемешивая раствор. После охлаждения раствор разбавляют водой до 300 мл, фильтруют и доводят водою до 1 л [2].

Приготовление 0,05 н. раствора $\text{NaAsO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ (арсеинит-нитрит натрия)

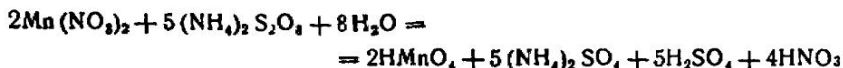
Для приготовления 1 л 0,05 н. раствора $\text{NaAsO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ 1,3 г As_2O_3 помещают в стакан емкостью 50 мл и растворяют в 2,5 мл 4 н. раствора NaOH при слабом нагревании и непрерывном размешивании стеклянной палочкой. После растворения навески раствор разбавляют холодной водой до 200 мл, приливают 40% раствор H_2SO_4 до покраснения синей лакмусовой бумажки и сверх того еще 0,5—1,0 мл. Избыток H_2SO_4 нейтрализуют

бикарбонатом натрия до нейтральной реакции по лакмусу. К полученному раствору добавляют 0,85 г NaNO_2 , растворенного в 5 мл воды, перемешивают, если надо фильтруют и разбавляют водою до 1 л.

Растворы арсенита натрия и арсенит-нитрита натрия хранят в бутылках, закрываемых резиновыми пробками с двумя отверстиями, в одно вставляют сифонную трубку, соединенную с бюреткой, в другое — хлоркальциевую трубку со стеклянной ватой.

Установка титра 0,05 н. растворов NaAsO_2 и $\text{NaAsO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ по стандартному образцу (с. о.) стали или чугуна [2, 21]

Берут не менее 3-х навесок (по 0,5—1 г) стандартного образца с содержанием марганца, близким к содержанию его в анализируемом материале, растворяют в 30 мл смеси кислот (125 мл концентрированной H_2SO_4 , 100 мл концентрированной H_3PO_4 , 275 мл концентрированной HNO_3 и 575 мл воды) в конической колбе емкостью 250 мл при нагревании на песчаной бане. После растворения содержимое колбы кипятят еще 3—5 мин для удаления окислов азота. Если на дне колбы остаются неразложившиеся частицы, то их разминают сплюснутой на конце стеклянной палочкой, что ускоряет разложение. Остаток графита и SiO_2 отфильтровывают, разбавив предварительно содержимое колбы 25 мл воды. Полученный раствор доводят водой до 50 мл, добавляют 5 мл 1% раствора AgNO_3 , 10 мл 20% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, нагревают до слабого кипения, кипятят 30—40 сек (но не более 1 мин, так как может произойти разложение HMnO_4). Раствор при этом окрашивается в фиолетово-красный цвет вследствие окисления марганца в марганцовую кислоту



Прекратив нагревание дают раствору постоять (на столе) еще 3—4 мин для полного окисления марганца, после чего охлаждают возможно сильнее струей холодной воды под краном (накрыв горлышко колбы небольшим стаканом) и быстро титруют раствором арсенит-нитрита натрия (при хорошем перемешивании) до исчезновения розовой окраски



Титрование следует вести быстро, так как Mn^{2+} может снова в незначительном количестве окислиться персульфатом аммония.

Титр растворов обычно выражают по марганцу (T_{Mn}) и рассчитывают его по формуле

$$T_{\text{Mn}} = \frac{ab}{V \cdot 100}$$

где a — навеска с. о. стали или чугуна, г;
 b — содержание марганца в с. о. стали или чугуна, %;
 V — объем 0,05 н. раствора NaAsO_2 или $\text{NaAsO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$,
 израсходованный на титрование, мл.

Установка титра 0,05 н. раствора NaAsO_2 по 0,1 н. раствору KMnO_4 [2]



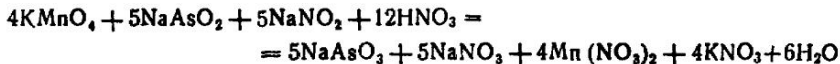
В коническую колбу емкостью 250 мл наливают 5—10 мл концентрированной HNO_3 и кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота, добавляют воды до 75—100 мл, 5 мл конц. H_3PO_4 , 5 мл 1% раствора AgNO_3 , 10 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и снова кипятят смесь 1—2 мин. Охлаждают до комнатной температуры, приливают еще 50 мл воды, 10,0 или 15,0 мл титрованного 0,1 н. раствора KMnO_4 и титруют раствором арсенита натрия до желтовато-зеленой окраски. В конце титрования арсенит добавляют по каплям с интервалом в 8—10 сек.

Титр раствора по марганцу (T_{Mn}) рассчитывают по формуле

$$T_{\text{Mn}} = \frac{VK \cdot 0,0010988}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , взятый для титрования, мл;
 K — коэффициент поправки 0,1 н. раствора KMnO_4 ;
 0,0010988 — содержание марганца в 1 мл точно 0,1 н. раствора KMnO_4 , г;
 V_1 — объем 0,05 н. раствора NaAsO_2 , израсходованный на титрование, мл.

Установка титра 0,05 н. раствора $\text{NaAsO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ по 0,1 н. раствору KMnO_4 [2]



В колбу емкостью 250 мл наливают 30 мл смеси кислот (125 мл конц. H_2SO_4 , 100 мл конц. H_3PO_4 , 275 мл конц. HNO_3 и 575 мл воды), прибавляют 50 мл воды, 1 мл 2% раствора AgNO_3 и 10 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Смесь кипятят 1 мин. После охлаждения вносят точно отмеренные 10—15 мл титрованного 0,1 н. раствора KMnO_4 , прибавляют 5 мл 1% раствора NaCl и 10 мл 12 н. раствора H_2SO_4 (335 мл конц. H_2SO_4 разбавляют водой до 1 л) и титруют раствором арсенит-нитрита натрия до получения бледно-розового окрашивания. Раствор арсенит-нитрита натрия приливают с одинаковой скоростью (примерно

5—6 мл в 1 мин), хорошо перемешивая раствор. Под конец титрования раствор арсенит-нитрит натрия добавляют по каплям через 5—10 сек. Конец титрования определяют по исчезновению окраски. Если титрование выполнено правильно, то от одной капли 0,1 н. раствора KMnO_4 титруемый раствор снова окрасится в розовый цвет.

Титр раствора по марганцу (T_{Mn}) рассчитывают по формуле

$$T_{\text{Mn}} = \frac{VK \cdot 0,0010988}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , взятый для титрования, мл;
 K — коэффициент поправки 0,1 н. раствора KMnO_4 ;
 0,0010988 — содержание марганца в 1 мл точно 0,1 н. раствора KMnO_4 , г;
 V_1 — объем 0,05 н. раствора NaAsO_2 , израсходованный на титрование, мл.

Приготовление 0,1 н. раствора $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (аскорбиновой кислоты)

Формула $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

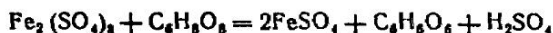
Мол. вес 176,12

$\text{Э}_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = 88,06$

Растворы аскорбиновой кислоты готовят на дистиллированной воде, перегнанной в стеклянном аппарате. Требуемое количество аскорбиновой кислоты (витамин С) квалификации «медицинская» из расчета 9 г на 1 л раствора растворяют в воде и добавляют на каждый литр раствора 0,2 г трилона Б и 4 мл муравьиной кислоты. Раствор тщательно перемешивают и хранят в склянке из темного стекла при 15—20° С. Ввиду неустойчивости раствора обычно устанавливают его титр не заранее, а в день работы*.

Если раствор аскорбиновой кислоты применяется только для определения железа, готовят его иначе: 9 г аскорбиновой кислоты растворяют в 0,1 н. растворе HCl , добавляют 100 г NH_4SCN и доводят до 1 л 0,1 н. раствором HCl .

Установка титра 0,1 н. раствора аскорбиновой кислоты по 0,1 н. раствору железо-аммонийных квасцов



30—25 мл 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов вносят в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 25 мл воды и нейтрализуют водным раствором NH_4OH (1:1),

* При возможности хранения растворов при 0° С (в холодильнике) титр сохраняется значительно лучше.

прибавляя последний по каплям до появления мутн, которую растворяют в нескольких каплях раствора HCl (1 : 1). Раствор нагревают до $45-50^\circ \text{C}$ (если раствор приготовлен без добавки роданида аммония, прибавляют 10 мл 10% раствора NH_4SCN) и титруют раствором аскорбиновой кислоты до исчезновения красного окрашивания. Вместо роданида аммония в качестве индикатора можно применять 1% раствор вариаминового синего, добавляя его 1—2 капли (стр. 136) незадолго до точки эквивалентности, так как сильно окисляющий испытуемый раствор частично разрушает индикатор. Титруют до обесцвечивания раствора. Титрование с индикатором вариаминовый синий обеспечивает более точные результаты, чем титрование в присутствии роданида аммония [2].

Коэффициент поправки K раствора аскорбиновой кислоты рассчитывают по формуле

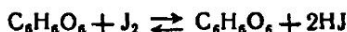
$$K = \frac{V_1 K_1}{V}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов, взятый для титрования, мл;

K_1 — коэффициент нормальности 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов, мл;

V — объем 0,1 н. раствора аскорбиновой кислоты, израсходованный на титрование, мл.

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ по 0,1 н. раствору иода



25—30 мл 0,1 н. раствора J_2 (стр. 86) вносят в коническую колбу емкостью 250 мл и медленно при тщательном перемешивании титруют раствором аскорбиновой кислоты до перехода окраски раствора в соломенно-желтую. Затем добавляют 2 мл 0,5% раствора крахмала и продолжают медленно титровать при тщательном перемешивании до обесцвечивания раствора.

Коэффициент поправки K раствора аскорбиновой кислоты рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V_1 K_1}{V}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора J_2 , взятый на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора J_2 ;

V — объем 0,1 н. раствора аскорбиновой кислоты, израсходованный на титрование, мл.

МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Приготовление 0,1 н. раствора AgNO_3 (нитрата серебра)

Формула AgNO_3

Мол. вес 169,87

$\mathcal{E}_{\text{AgNO}_3} = 169,87$

Требуемое количество нитрата серебра (из расчета 17 г AgNO_3 на 1 л раствора) растворяют в соответствующем объеме воды, хорошо перемешивают раствор и устанавливают титр по хлориду натрия. Приготовленный раствор защищают от действия света (хранить его следует в склянках из темного стекла или окрашенных снаружи черной краской).

Установка титра 0,1 н. раствора AgNO_3 по хлориду натрия



Берут 3—4 навески хлорида натрия (стр. 67) в отдельные бюксы примерно по 0,15 г с точностью до 0,0002 г и сушат их при 120°С до постоянного веса. Затем навески переносят в конические колбы емкостью 250 мл и растворяют в 25 мл воды. Бюкс со следами оставшегося хлорида натрия снова взвешивают и по разности определяют навеску, взятую на титрование. Прибавляют 1—2 капли насыщенного раствора хромата калия и медленно титруют по каплям 0,1 н. раствором AgNO_3 , сильно взбалтывая жидкость в колбе после добавления каждой последующей капли. Незадолго до точки эквивалентности осадок хлорида серебра коагулируется, и мутный раствор над осадком становится прозрачным. С этого момента титруют еще медленнее, по каплям, при постоянном взбалтывании. В точке эквивалентности наблюдается переход желтой окраски раствора в красновато-коричневую.

Ввиду того, что небольшое количество нитрата серебра расходуется на реакцию с хроматом калия, необходимо вносить индикаторную поправку, для нахождения которой проводят холостое титрование. Обычно на это расходуется 1—1,5 капли раствора AgNO_3 . Соответствующий объем вычитают из раствора нитрата серебра, затраченного на титрование.

Коэффициент поправки K нитрата серебра рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,005844}$$

где

a — навеска хлорида натрия, г;

V — объем 0,1 н. раствора AgNO_3 , израсходованный на титрование, мл;

0,005844 — количество хлорида натрия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора AgNO_3 , г.

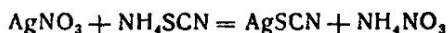
Титр раствора, при отсутствии резких колебаний температур, следует проверять не реже 1 раза в 6 месяцев.

Приготовление 0,1 н. раствора NH_4SCN (роданида аммония)

Формула NH_4SCN
Мол. вес 76,12
 $\mathcal{E}_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 76,12$

Требуемое количество роданида аммония х. ч. (из расчета 7,6 г на 1 л) растворяют в соответствующем объеме воды, хорошо перемешивают раствор и устанавливают его титр по 0,1 н. раствору AgNO_3 .

Установка титра 0,1 н. раствора NH_4SCN по 0,1 н. раствору AgNO_3



В коническую колбу емкостью 250 мл наливают из бюретки 20—25 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 . Затем прибавляют 1,5—2 мл раствора железо-аммонийных квасцов, 5 мл HNO_3 (1 : 1) и титруют раствором роданида аммония, приливая его медленно небольшими порциями при постоянном взбалтывании. Под конец происходит коагуляция коллоидного раствора роданида серебра, и мутный раствор над осадком становится прозрачным. Поверхность осадка адсорбирует некоторое количество Ag^+ , и окраска роданида железа появляется раньше достижения точки эквивалентности. Но эта окраска исчезает, так как ионы серебра постепенно реагируют с ионами SCN^- . Титрование прекращают после появления исчезающего при энергичном взбалтывании коричневато-розового оттенка раствора.

Коэффициент поправки K роданида аммония рассчитывают по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора AgNO_3 , взятый для титрования, мл;

K_1 — коэффициент поправки раствора нитрата серебра;

V_1 — объем раствора роданида аммония, израсходованный на титрование, мл.

При отсутствии резких колебаний температур титр раствора проверять не реже одного раза в год.

Приготовление 0,1 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (нитрата ртути I)

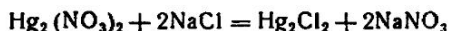
Формула $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 561,22

$\Sigma_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 280,61$

Для приготовления 1 л раствора 28,1 г $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ х. ч. растворяют в 300—400 мл теплой воды, предварительно подкисленной 10 мл концентрированной HNO_3 . На каждый 1 л раствора прибавляют 2—3 капли металлической ртути для предотвращения окисления и хорошо перемешивают. Через сутки фильтруют в склянку из темного стекла и вновь вводят 2—3 капли ртути *.

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ по хлориду натрия



Навески NaCl берут в отдельные бюксы (около 0,15 г с точностью до 0,0002 г) и сушат до постоянного веса при 120°C . Затем их переносят в конические колбы емкостью 250 мл и растворяют в 20 мл воды. Бюкс со следами оставшегося хлорида натрия снова взвешивают и по разности определяют навеску, взятую на титрование. К раствору навески добавляют 10 мл HNO_3 (1 : 10) и титруют 0,1 н. раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, добавляя к концу титрования 5—6 капель 1% спиртового раствора дифенилкарбазона.

При титровании первой пробы индикатор прибавляют сразу и титруют до появления темно-голубой окраски. Эта проба считается ориентировочной. К последующим пробам индикатор добавляют примерно за 0,5 мл до конца титрования. Чем позже прибавлен индикатор, тем резче переход.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,005844}$$

где a — навеска хлорида натрия, г;
 V — объем 0,1 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на титрование, мл;
0,005844 — количество хлорида натрия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, г.

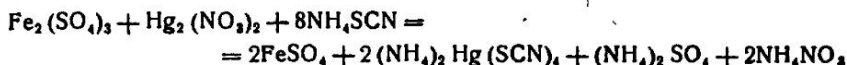
При отсутствии резких колебаний температур титр раствора можно проверять один раз в год.

Примечание. При установке титра раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ из полумикробюреток емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл берут навески хлорида натрия (предварительно высушенного при 120°C) в количестве 0,045—0,055 г

* По литературным данным [32], вводить металлическую ртуть не обязательно. Растворы, приготовленные с добавкой ртути и без нее, были одинаково устойчивы.

на микровесах в микробюксах. Бюкс вместе с навеской переносят в коническую колбу емкостью 100 мл. Навеску растворяют в 10 мл воды, добавляют 5 мл HNO_3 кислоты (1 : 10) и титруют 0,1 н. раствором нитрата закисной ртути, как описано при титровании из обычных макробюреток, добавляя за 0,5 мл до конца титрования 3 капли раствора дифенилкарбазона. При отсутствии микровесов навески NaCl берут на обычных аналитических весах в количестве 0,45—0,55 г и растворяют в воде в мерных колбах емкостью 100 мл. После тщательного перемешивания раствора берут на каждое определение 10 мл и проводят титрование в тех же условиях. При расчете коэффициента поправки учитывают соответствующее разведение.

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ по 0,1 н. раствору железо-аммонийных квасцов (для реакции восстановления)



К 20—25 мл 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов, взятых (из бюретки) в коническую колбу емкостью 400—500 мл, добавляют 200 мл воды, 10 мл раствора азотной кислоты (1 : 1) и 10 мл 50% раствора роданида аммония (раствор при этом окрашивается в кроваво-красный цвет). Затем титруют 0,1 н. раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, при энергичном взбалтывании, до обесцвечивания раствора, замедляя темп к концу титрования.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов, взятый на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов;

V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на титрование, мл.

Приготовление 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (нитрата ртути II)

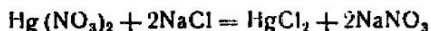
Формула $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 333,61

$\text{Э}_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}} = 166,805$

Требуемое количество нитрата ртути (II) (из расчета 17 г на 1 л) переносят через воронку в бутыл. Нитрат ртути (II) плохо растворим в воде, поэтому в бутыл предварительно наливают азотную кислоту (2 : 3) (из расчета 20 мл на каждый 1 л раствора). После того как соль растворится, раствор разбавляют дистиллированной водой до требуемого объема и тщательно перемешивают. Раствор годен к употреблению через 1—2 дня; он устойчив длительное время, если хранится в склянках из коричневого стекла.

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ по хлориду натрия



Титр раствора по хлориду натрия устанавливают методом прямого титрования в присутствии индикатора — нитропруссид натрия или дифенилкарбазона.

Берут 3—4 навески хлорида натрия в отдельные бюксы примерно по 0,15—0,18 г с точностью до 0,0002 г и сушат при 120° С до постоянного веса. Затем их переносят в конические колбы емкостью 250 мл и растворяют в 25 мл воды. Бюкс со следами оставшегося хлорида натрия снова взвешивают и по разности определяют навеску, взятую для титрования. К раствору хлорида натрия прибавляют 0,3 мл 10% раствора нитропруссид натрия или 5 капель 2% спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,1 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Конец титрования определяют по появлению исчезающей мути от образования нитропруссид ртути (если в качестве индикатора применяют нитропруссид натрия) или до появления исчезающего синего окрашивания раствора (если в качестве индикатора используют дифенилкарбазон).

Коэффициент поправки K раствора нитрата ртути (II) рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,005844}$$

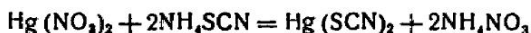
где a — навеска хлорида натрия, г;
 V — объем 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на титрование, мл;
0,005844 — количество хлорида натрия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, г.

Установка титра 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ по 0,1 н. раствору NH_4SCN

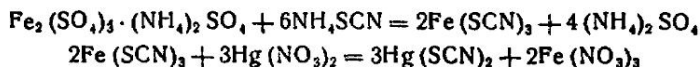


Установку титра раствора нитрата ртути (II) по роданиду аммония производят в присутствии железо-аммонийных квасцов, при этом: а) либо раствор нитрата ртути (II) титруют раствором роданида аммония, б) либо раствор роданида аммония титруют раствором нитрата ртути (II).

а) К 25—30 мл титрованного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ прибавляют 5 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором NH_4SCN до появления исчезающего красного окрашивания роданида железа



б) К 25—30 мл 0,1 н. раствора NH_4SCN прибавляют 5 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до исчезновения красного окрашивания раствора



Коэффициент поправки K раствора нитрата ртути (II) рассчитывают по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора NH_4SCN , израсходованный на титрование или взятый для титрования, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора NH_4SCN ;

V_1 — объем 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, взятый для титрования или израсходованный на титрование, мл.

Приготовление 0,05 н. раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (нитрата тория)

Формула $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

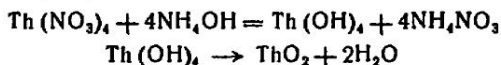
Мол. вес 552,12

$\mathcal{E}_{\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 138,03$

Необходимое количество нитрата тория (из расчета 6,9 г на 1 л) растворяют в воде и тщательно перемешивают. Титр раствора устанавливают либо весовым методом, либо по фториду натрия объемным методом.

Установка титра 0,05 н. раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ весовым методом [2]

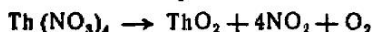
Метод первый основан на осаждении $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ аммиаком и разложении $\text{Th}(\text{OH})_4$ до ThO_2 :



100 мл 0,05 н. раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ помещают в стакан, нагревают почти до кипения и добавляют по каплям 12% раствор NH_4OH до явного запаха. Раствор с осадком $\text{Th}(\text{OH})_4$ нагревают не выше 200°C на песчаной бане 30 мин и фильтруют через фильтр (белая лента). Декантируют и промывают осадок в стакане 2—3 раза 2% горячим раствором NH_4NO_3 . Осадок промывают на фильтре еще 3 раза горячей водой. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают и озоляют. Осадок прокаливают в муфельной печи

30—40 мин при 800° С. После охлаждения в эксикаторе взвешивают в виде ThO₂.

Метод второй основан на разложении Th(NO₃)₄ до ThO₂:



25 мл 0,05 н. раствора Th(NO₃)₄ переносят в прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель, упаривают на плитке (с толстым слоем асбеста) досуха и прокаливают вначале на плитке до удаления окислов азота, а затем в муфеле при 1000° С до постоянного веса.

Коэффициент поправки *K* раствора нитрата тория рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0033005}$$

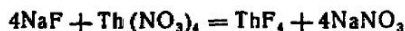
где *a* — вес осадка ThO₂, г;
V — объем 0,05 н. раствора Th(NO₃)₄, взятый на осаждение или выпаривание, мл;
0,0033005 — теоретическое содержание ThO₂ в 1 мл 0,05 н. раствора Th(NO₃)₄.

Титр раствора по фтору (*T_F*) рассчитывают по формуле

$$T_F = \frac{a \cdot 0,2878}{V}$$

где *a* — вес осадка ThO₂, г;
V — объем 0,05 н. раствора Th(NO₃)₄, взятый на осаждение или выпаривание, мл;
0,2878 — коэффициент пересчета с ThO₂ на ион F⁻.

Установка титра 0,05 н. раствора Th(NO₃)₄ · 4H₂O по фториду натрия объемным методом



В качестве индикатора применяют либо ализариновый красный S, либо пирокатехиновый фиолетовый.

Установка титра с индикатором ализариновый красный S. Приготовление буферного раствора с pH=2,9—3,0. 50 мл 1 н. раствора монохлоруксусной кислоты нейтрализуют по фенолфталеину 1 н. раствором NaOH, добавляют 50 мл монохлоруксусной кислоты и доводят раствор водой до 250 мл. Берут 3—4 навески фторида натрия (стр. 69), предварительно высушенного при 150° С до постоянного веса, примерно по 0,1 г с точностью до 0,0002 г, переносят их в конические колбы емкостью 250 мл и растворяют в 25 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды. Прибавляют к раствору 0,4 мл 0,1% раствора ализаринового красного S и нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH до перехода окраски раствора из желтой в красно-фиолетовую. Затем прибавляют по каплям разбавленный раствор HCl (0,1 н.) или

раствор HNO_3 (1:50) до перехода красно-фиолетовой окраски в лимонно-желтую. Нейтрализацию проводят очень тщательно с помощью тонко оттянутого капилляра так, чтобы в конце нейтрализации раствор принимал желтое окрашивание от одной капли раствора HNO_3 . Прибавляют 2,5 мл буферного раствора, доводят водой раствор до 50 мл и титруют 0,05 н. раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ до перехода желтой окраски раствора в слабо-розовую.

Коэффициент поправки K нитрата тория рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{V \cdot 0,0021}$$

где a — навеска фторида натрия, г;
 V — объем 0,05 н. раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, израсходованный на титрование, мл;
 0,0021 — количество фторида натрия, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Так как титрованный раствор нитрата тория в основном применяют для определения иона F^- , удобнее и титр раствора выражать непосредственно по фтору (T_F), в этом случае

$$T_F = \frac{a \cdot 0,4524}{V}$$

где a — навеска фторида натрия, г;
 V — объем 0,05 н. раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, израсходованный на титрование, мл;
 0,4524 — коэффициент пересчета с NaF на ион F^- .

*Установка титра с индикатором пирокатехиновый фиолетовый**. Приготовление буферного раствора с $\text{pH}=5-6,5$: к 50 мл 1 н. раствора ацетата натрия добавляют 15 мл 1 н. раствора HCl и разбавляют водой до 250 мл.

Берут 3—4 навески фторида натрия (предварительно высушенного при 150°C до постоянного веса) примерно по 0,02 г на микровесах и в микробюксах. Навески переносят в конические колбы емкостью 100 мл и растворяют в 25 мл свежепрокипяченной дистиллированной воды. При отсутствии микровесов берут навески фторида натрия на обычных аналитических весах в количестве около 0,2 г с точностью до 0,0002 г, переносят их в предварительно откалиброванные мерные колбы емкостью 250 мл и растворяют в воде. Из тщательно перемешанного раствора берут на каждое определение по 25 мл раствора. Прибавляют 10 мл буферного раствора, 8—10 капель 0,1% раствора

* Так как титрование нитратом тория в присутствии индикатора пирокатехинового фиолетового применяют в основном для определения малых количеств фтора, рекомендуется в этом случае использовать для титрования полумикробюретки с ценой деления 0,02 мл и емкостью 10 мл.

пирокатехинового фиолетового, 2 мл 2% раствора крахмала и титруют из микробюретки 0,05 н. раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ сначала до перехода желтой окраски раствора в зеленую, после чего продолжают титровать осторожно по каплям до появления не исчезающей синей окраски.

Коэффициент поправки K раствора нитрата тория и титр его по фтору (T_F) рассчитывают по соответствующим формулам, приведенным для титрования с индикатором ализариновый красный S.

Приготовление 0,1 н. раствора трилона Б (двуназатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, комплексона III)

Формула $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 372,25

$\Sigma = 186,125$

18,6 г препарата растворяют в воде, если нужно фильтруют и разбавляют водой до 1 л. При отсутствии чистого препарата последний можно приготовить очисткой технического. Рекомендуют два способа очистки:

1. Навеску 400—500 г трилона Б в большом стакане заливают 500—700 мл воды и затем, при помешивании стеклянной палочкой, добавляют концентрированный раствор аммиака или 10% раствор NaOH до полного растворения осадка (избегая, однако, введения большого избытка щелочи). Раствор (который может быть слегка мутным) отфильтровывают через плотный фильтр и нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1) до тех пор, пока опущенный в стакан кусочек синей индикаторной бумажки конго не окрасится в красно-бурый цвет (рН около 3). Выделившийся при этом осадок этилендиаминтетрауксусной кислоты отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 2—3 раза холодной водой и затем смывают с фильтра водой при помощи промывалки в стакан, в котором производилась нейтрализация. Воду добавляют с таким расчетом, чтобы конечный объем раствора был примерно 500 мл, и нагревают на водяной бане в течение 2—3 ч. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре несколько раз горячей водой и сушат на водяной бане, а затем между листами фильтровальной бумаги [4]. Полученную кислоту переводят в двуназатриевую соль растворением в эквивалентном количестве 1 н. раствора NaOH непосредственно перед употреблением титрованного раствора (14,61 г кислоты растворяют в 200 мл 1 н. раствора NaOH и доводят до 1 л).

2. 10 г трилона Б растворяют в 100 мл воды и прибавляют спирт до тех пор, пока не выделится исчезающий осадок. Его отфильтровывают, и прозрачный фильтрат разбавляют равным объемом спирта. Выделяется совершенно чистый трилон Б.

который отфильтровывают, промывают спиртом, эфиром и высушивают на воздухе 12 ч. Препарат содержит 99,5% дигидрата и немного влаги. Абсолютно сухой дигидрат можно получить высушиванием при 80°С в течение 4 дней (при 100°С может произойти частичная дегидратация). Дигидрат негигроскопичен [24].

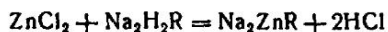
Для приготовления титрованных растворов может быть использован препарат трилон Б, содержащийся в наборе реактивов для комплексометрического определения жесткости воды. В этом случае очищать его не требуется.

Титр 0,1 н. раствора трилона Б устанавливают по солям цинка, кальция и железа.

В тех случаях, когда трилон Б используют для определения соответствующих катионов в сталях или сложных сплавах, рекомендуется и титр его устанавливать по соответствующему образцу стали — нормали или сплава.

Установка титра 0,1 н. раствора трилона Б по металлическому цинку

Трилон Б образует с ионами цинка в аммиачной среде (рН около 10) прочный комплекс



где R — радикал этилендиаминтетрауксусной кислоты.

В качестве индикатора применяют хромоген черный, который с ионами цинка образует соединение, окрашенное в вишнево-красный цвет, с трилоном Б дает синее окрашивание. Приготовление растворов для установки титра:

1. Раствор хлорида цинка*: точную навеску (3,269 г) чистого металлического цинка, содержащего не менее 99,95% цинка, например, стандартный образец (с. о.) № 73 или реактивный препарат по ГОСТ 989—62, растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в 50—60 мл разбавленной (1 : 1) HCl. После того как металл растворится, раствор охлаждают и разбавляют водой до метки. Раствор при этом получается точно 0,1 н.

2. Буферный раствор: 54 г NH_4Cl растворяют в 100—200 мл воды, смешивают с 350 мл 25% раствора NH_4OH и разбавляют водой до 1 л.

Проведение титрования. 25 мл раствора ZnCl_2 переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, нейтрализуют раствором аммиака (или NaOH) до пожелтения раствора (в присутствии метилового красного), добавляют 2 мл буферного раствора и до

* Вместо раствора хлорида цинка можно применять раствор сульфата цинка, приготовленного из перекристаллизованной соли.

100 мл воды. Вносят индикатор хромоген черный и титруют трилоном Б до сине-сиреневого окрашивания. К концу титрования добавляют еще некоторое количество индикатора и дотитровывают до синего окрашивания.

Коэффициент поправки K раствора трилона Б рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V}{V_1}$$

где V — объем раствора хлорида цинка, взятый для титрования, мл;

V_1 — объем 0,1 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл.

При отсутствии резких колебаний температур титр раствора проверяют 1 раз в 6 месяцев.

При установке титра раствора трилона Б из полумикробюретки емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл берут 8—10 мл раствора $ZnCl_2$ и проводят титрование в тех же условиях, как указано выше.

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

Установку титра по кальцию возможно производить двумя способами: 1) по мурексиду, 2) с индикатором хромоген черный в присутствии комплексоната магния (или цинка).

Установка титра в присутствии мурексида. Определение основано на образовании ионами кальция с мурексидом мало-диссоциированного, прочного при pH около 12 соединения, окрашенного в малиновый цвет. При титровании кальций связывается трилоном Б в еще менее диссоциированный комплекс и мурексид окрашивает щелочной раствор в фиолетовый цвет



где R — радикал этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Приготовление стандартного раствора кальция: 5,0045 г $CaCO_3$ ч. д. а. (стр. 69), высушенного при 100—105°C до постоянного веса, помещают в мерную колбу емкостью 1 л. Навеску растворяют в 20 мл HCl, доводят объем раствора до 1 л и тщательно перемешивают. 1 мл полученного раствора содержит 2,004 мг Ca, т. е. раствор является точно 0,1 н.

Проведение титрования. 20—30 мл стандартного раствора кальция разбавляют водой до объема 100 мл, прибавляют 3 мл 20% раствора NaOH (или KOH), 50—100 мг смеси мурексида с хлоридом натрия (внося ее небольшими порциями шпателем

до розового окрашивания раствора) и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до отчетливого перехода розовой окраски раствора в лилово-фиолетовую.

Коэффициент поправки K раствора трилона Б рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V}{V_1}$$

где V — объем стандартного раствора кальция, взятый для титрования, мл;

V_1 — объем 0,1 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл.

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

Приготовление растворов для установки титра*. Раствор комплексоната магния (или цинка) приготавливают следующим образом. К 10 мл 0,1 н. раствора $MgSO_4$ (или $ZnSO_4$) добавляют 10 мл 0,1 н. раствора трилона Б. Смесь нейтрализуют едким натром до $pH=8-9$ (по фенолфталеиновой или универсальной индикаторной бумажке), вводят 0,5 мл буферной смеси и индикатор хромоген черный (стр. 139). Если окраска раствора грязно-фиолетовая, то комплексонат годен к употреблению. Если окраска раствора синяя, то следует добавить сульфат магния (или $ZnSO_4$) до появления грязно-фиолетовой окраски, если же раствор имеет сиреневую окраску, добавляют трилон Б.

Проведение титрования. 30 мл стандартного раствора кальция нейтрализуют 25% раствором NH_4OH по метиловому красному, добавляют 2 мл буферного раствора, 2 мл комплексоната магния (или цинка) и до 100 мл воды. Титруют трилоном Б в присутствии индикатора хромоген черный до сине-сиреневого окрашивания, добавляют еще небольшое количество индикатора и дотитровывают до синего окрашивания. Коэффициент поправки рассчитывают по формуле, указанной выше. При отсутствии резких колебаний температур титр раствора можно проверять через 5—6 месяцев.

* Приготовление стандартного раствора кальция описано на стр. 119, а буферного раствора на стр. 118.

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

Трилон Б образует с ионами Fe^{3+} комплексное соединение в кислой среде. В качестве индикатора применяют салициловую или сульфосалициловую кислоту, которая при взаимодействии с железом образует розовое окрашивание. В точке эквивалентности розовое окрашивание исчезает и раствор остается окрашенным в слегка желтоватый цвет за счет окраски образовавшегося комплексоната железа.

Приготовление стандартного раствора окисного железа 8,6350 г свежеперекристаллизованных железо-аммонийных квасцов (необветренных, прозрачных кристаллов) помещают в мерную колбу емкостью 1 л и растворяют в воде. К раствору прибавляют 25 мл H_2SO_4 (1 : 9), доводят водой объем раствора до 1 л и тщательно перемешивают. 1 мл раствора содержит 1 мг железа.

Проведение титрования. 50 мл стандартного раствора соли железа (III) помещают в коническую колбу, прибавляют ацетата натрия (аммония) до перехода синей окраски конго красной бумажки в бурую, 25 мл воды, щепотку (примерно 0,1 г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и нагревают до 60—65° С. Затем прибавляют кристаллик сульфосалициловой кислоты и титруют трилоном Б до исчезновения розовой окраски.

Примечание. При применении в качестве индикатора салициловой кислоты титруют без предварительного нагревания раствора

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V \cdot 0,001}{V_1 \cdot 0,002792} = \frac{V}{V_1} \cdot 0,3582$$

где V — объем стандартного раствора железа, взятый для титрования, мл;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

0,001 — количество железа, содержащееся в 1 мл стандартного раствора, г;

0,002792 — количество железа, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора трилона Б.

При отсутствии резких колебаний температур титр раствора следует проверять 1 раз в 6 месяцев. При установке титра раствора трилона Б из полумикробюреток емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл берут на определение 25 мл стандартного раствора и титруют так же, как при титровании из макробюретки.

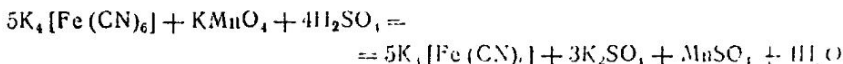
ра $K_1[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$ и $FeCl_3$ (0,05 М раствор $K_1[Fe(CN)_6]$ и 0,1 н. раствор $FeCl_3$) с легкого-синей окраски титруемого раствора в желто-зеленую, предварительно нагрев раствор до 60 °С. В начале титрования синяя жидкость становится все более темной. Примерно в 0,5 мл до конечной точки окраска переходит в зелено-желтую. Через несколько секунд жидкость снова принимает светлую синефиолетовую окраску. Тогда титруют по каплям до тех пор, пока после 20 сек стояния окраска перестанет переходить в сине-фиолетовую. Переход резкий от одной капли.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{a}{0,004903 V}$$

где a — навеска металлического цинка, г;
 V — объем ферроцианида калия, израсходованный на титрование, мл;
 0,004903 — количество металлического цинка, соответствующее 1 мл точно 0,05 М раствора $K_1[Fe(CN)_6]$, г

Установка титра 0,05 М раствора $K_1[Fe(CN)_6]$ (желтой кровяной соли) по 0,1 н. раствору $KMnO_4$ *



Берут 40—50 мл 0,05 М раствора $K_1[Fe(CN)_6]$, приливают 150 мл воды, 20 мл H_2SO_4 (1:4) и титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$ в присутствии метилового фиолетового. В точке эквивалентности зеленовато-желтая окраска переходит в коричневую.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{2VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора $KMnO_4$, израсходованный на титрование, мл;
 K_1 — коэффициент поправки раствора перманганата калия,
 V_1 — объем 0,05 М раствора $K_1[Fe(CN)_6]$, взятый на титрование, мл;
 2 — соотношение между 0,1 н. раствором $KMnO_4$ и 0,05 М раствором $K_1[Fe(CN)_6]$

* Установка титра $K_1[Fe(CN)_6]$ по $KMnO_4$ основана на окислительно-восстановительной реакции 0,05 М раствора $K_1[Fe(CN)_6]$ при действии 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 0,05 н. раствору.

Требуемое количество металлического цинка (из расчета 14,378 г на 1 л) растворяют в небольшом объеме воды и хорошо перемешивают.

Установка титра 0,1 н. раствора ZnSO₄

25 мл 0,1 н. раствора ZnSO₄ нейтрализуют 25% раствором NH₄OH в присутствии метилового красного, прибавляют 2 мл буферного раствора (стр. 118); затем разбавляют водой до 100 мл. Выход индикатор окрашивания черный и титруют трилоном Б до синее-серпентное окрашивания, добавляя к концу титрования еще некоторое количество индикатора, после чего дотитровывают до синего окрашивания.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{VK_1}{V_1}$$

где V — объем 0,1 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

K_1 — коэффициент поправки 0,1 н. раствора трилона Б;

V_1 — объем 0,1 н. раствора ZnSO₄, взятый для титрования, мл.

При отсутствии резких колебаний температур титр раствора можно проверять 1 раз в 6 месяцев.

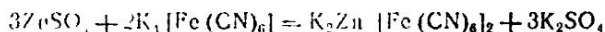
Приготовление 0,05 М раствора K₄[Fe(CN)₆] (желтой кровяной соли)

Формула K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O

Молярная масса 328,11

21,12 г K₄[Fe(CN)₆] (х. ч. или ч. т. а.) и 0,2 г Na₂CO₃ растворяют в небольшом объеме воды и разбавляют водой до 1 л.

Установка титра 0,05 М раствора K₄[Fe(CN)₆] (желтой кровяной соли) по металлическому цинку*



Точную навеску металлического цинка (содержащую не менее 99,95% цинка, например стандартный образец № 73 или

* В отсутствие цинка можно пользоваться 0,1 н. раствором SO₄.

Приготовление 0,1 и 0,5 М растворов NaNO_2 (нитрита натрия)

Формула NaNO_2
Мол. вес 68,995

Для приготовления раствора отweighивают требуемое количество нитрита натрия х. ч. (из расчета 7,0 г на 1 л для приготовления 0,1 М раствора NaNO_2 и 35,0 г на 1 л для приготовления 0,5 М раствора NaNO_2) и растворяют в соответствующем объеме воды. Если раствор мутный, его фильтруют.

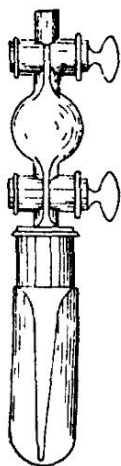
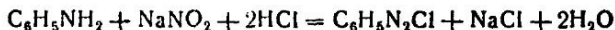


Рис. 15. Пипетка Лунге — Рея.

Установка титра 0,1 М раствора NaNO_2 по анилину



С помощью пипетки Лунге — Рея берут точную навеску свежеперегнанного анилина (стр. 71) около 0,2 г (~ 10 капель) (рис. 15).

Навеску переносят в толстостенный стакан, в котором находится 200 мл воды, 50 мл концентрированной HCl и около 1 г KBr . Стакан с раствором помещают в ванну со льдом. Раствор охлаждают до $+3^\circ\text{C}$ и титруют 0,1 М раствором NaNO_2 , применяя в качестве индикатора иодкрахмальную бумагу*, время от времени нанося на нее 1 каплю титруемого раствора. Титруют до появления синего кольца на бумажке. После этого раствор оставляют в покое на 10 мин и снова проверяют реакцию иодкрахмальной бумагой. Повторное появление синего пятна служит признаком конца титрования. В случае отсутствия пятна продолжают титрование и снова проверяют реакцию иодкрахмальной бумагой. Титрование считают законченным, если при нанесении новой капли спустя 10 мин окрашивание повторяется. Параллельно ставят холостой опыт, для которого берут 200 мл воды, 50 мл концентрированной HCl и около 1 г KBr и определяют объем раствора нитрита натрия, необходимый для получения реакции на иодкрахмальной бумаге.

Коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

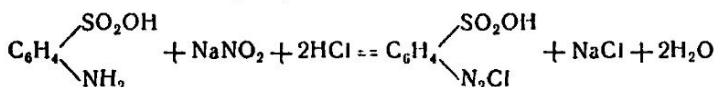
$$K = \frac{a}{(V - V_1) \cdot 0,009312}$$

где a — навеска анилина, г;
 V — объем 0,1 М раствора NaNO_2 , израсходованный на титрование анилина, мл;

* См стр 51 и 52.

0,009312 — количество азота, которое соответствует точно 0,1 М раствору NaNO_2 , г.

Установка титра раствора нитрита натрия по сульфаниловой кислоте



Берут 3—4 отдельные навески сульфаниловой кислоты (стр. 70) по 0,35—0,36 г для титрования 0,1 М раствора NaNO_2 и по 1,75—1,80 г для титрования 0,5 М раствора NaNO_2 и сушат их в бюксах при 120° С до постоянного веса. Затем навеску переносят в толстостенный стакан емкостью 400—500 мл. Бюкс со следами оставшейся сульфаниловой кислоты снова взвешивают и по разности определяют навеску, взятую на титрование. Добавляют 2—3 мл воды и 25% раствор NH_4OH (по каплям) до полного растворения навески. Разбавляют водой до 200 мл и прибавляют 20 мл концентрированной HCl . Кислотность среды проверяют по конго красной бумажке (раствор должен быть кислым), в случае надобности добавляют еще соляной кислоты. Раствор охлаждают до +3° С (в ванне со льдом). Титруют 0,1 или 0,5 М раствором NaNO_2 , применяя в качестве индикатора иодкрахмальную бумагу*, время от времени нанося на нее 1 каплю титруемого раствора. Титрование проводят так, как указано на стр. 124. Параллельно проводят холостое титрование, для которого берут 200 мл воды и 20 мл концентрированной HCl и определяют объем раствора нитрита натрия, необходимый для получения реакции на иодкрахмальной бумаге.

Коэффициент поправки K нитрита натрия рассчитывают по формуле:

для 0,1 М раствора

$$K = \frac{a}{(V - V_1) \cdot 0,017319}$$

для 0,5 М раствора

$$K = \frac{a}{(V - V_1) \cdot 0,086595}$$

где

a — навеска сульфаниловой кислоты, г;

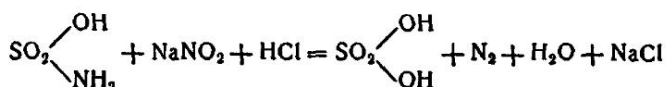
V — объем раствора нитрита натрия, израсходованный на титрование сульфаниловой кислоты, мл;

V_1 — объем раствора нитрита натрия, израсходованный на холостое титрование, мл;

* См. стр. 51 и 52.

- 0,017319 — количество сульфаниловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 М раствора NaNO_2 , г;
 0,086595 — количество сульфаниловой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 М раствора NaNO_2 , г.

Установка титра раствора нитрита натрия по сульфаминовой кислоте



В отдельные бюксы берут 3—4 навески сульфаминовой кислоты (стр. 61) по 0,2—0,3 г для титрования 0,1 М раствора и по 1—1,5 г для титрования 0,5 М раствора и сушат их до постоянного веса при 120°C . Затем навеску переносят в толстостенный стакан емкостью 400—500 мл. Бюкс со следами оставшейся кислоты снова взвешивают и по разности определяют навеску, взятую на титрование. После этого ее растворяют в 50 мл воды и добавляют 15 мл концентрированной HCl . Кислотность среды проверяют по конго красной бумажке. Реакция должна быть кислой, в случае надобности добавляют еще соляной кислоты. Раствор охлаждают до $+3^\circ\text{C}$. Титруют 0,1 или 0,5 М раствором NaNO_2 , применяя в качестве индикатора иодкрахмальную бумагу*. Титрование проводят так же, как описано на стр. 124. Параллельно проводят холостое титрование, для которого берут 50 мл воды и 15 мл концентрированной HCl и определяют объем раствора нитрита натрия, необходимый для получения реакции на иодкрахмальной бумаге.

Коэффициент поправки K нитрита натрия рассчитывают по формуле:

для 0,1 М растворов

$$K = \frac{a}{(V - V_1) \cdot 0,009709}$$

для 0,5 М растворов

$$K = \frac{a}{(V - V_1) \cdot 0,048545}$$

где

a — навеска сульфаминовой кислоты, г;

V — объем раствора нитрита натрия, израсходованный на титрование сульфаминовой кислоты, мл;

V_1 — объем раствора нитрита натрия, израсходованный на холостое титрование, мл;

0,009709 — количество сульфаминовой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 М раствора NaNO_2 , г;

0,048545 — количество сульфаминовой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 М раствора NaNO_2 , г.

* См. стр. 51 и 52.

Приготовление реактива Фишера

В состав реактива Фишера входят: иод, сернистый ангидрид, пиридин и метиловый спирт (метанол). Пиридин и метанол предварительно должны быть обезвожены. (Допускается влажность до 0,1%).

Пиридин (соответствующий ГОСТ 2747—44) сушат едким кали (из расчета 50 г КОН на 1 л пиридина) в течение суток. После сушки перегоняют в приборе, защищенном от попадания влаги воздуха. Отбирают фракцию с температурой кипения 114—116°С при давлении 760 мм рт. ст.

Метанол (соответствующий ГОСТ 6995—54 х. ч.) проверяют на содержание в нем влаги титрованием реактивом Фишера. Если содержание влаги более 0,1%, метанол подвергают обезвоживанию с помощью метилата магния.

В круглодонную колбу емкостью 1 л помещают 5 г металлического магния (в виде стружки или в виде порошка), 0,5 г кристаллического иода и 70—100 мл метилового спирта. Колбу с содержимым нагревают с обратным холодильником на водяной бане до полного обесцвечивания раствора

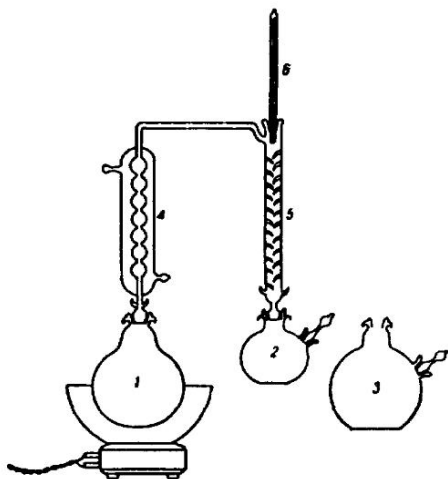


Рис. 16. Установка для осушки и отгонки метилового спирта:

1—колба для осушки и отгонки спирта; 2, 3—приемные колбы; 4—шариковый холодильник (ГОСТ 9499—60); 5—шариковый холодильник, обернутый асбестом (ГОСТ 9499—60); 6—термометр со шлифом на 100°С с ценой деления 1° (ГОСТ 2045—63).

Когда весь магний прореагирует, прибавляют остальные 900 мл метилового спирта и кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч, после чего сразу же отгоняют спирт в приборе (рис. 16), защищенном от попадания влаги воздуха, отбирая фракцию 64,7—65°С.

Круглодонная колба 1, шариковый холодильник 4, шариковый дефлегматор 5 и две приемные плоскодонные колбы, используемые для прибора, имеют стандартные шлифы. Емкость колб 500 и 1000 мл. Приемные колбы 2 и 3 снабжены отводами для хлоркальциевых трубок. Хлоркальциевые трубки заполняют фосфорным ангидридом или хлоридом кальция. Наличие стандартности шлифов позволяет легко осуществлять перестановку

холодильника и дефлегматора, и, непосредственно после осушки спирта, прибор легко переключить на разгонку.

При отсутствии магниевой стружки, осушку спирта производят окисью кальция, получая последнюю из мрамора прокаливанием в муфеле в течение 4—5 ч при 1000° С*. Спирт с окисью кальция нагревают с обратным холодильником в течение 5 ч, затем отгоняют в приборе, защищенном от попадания влаги воздуха, собирая фракцию с температурой кипения 64,7—65° С [19, 20].

Сначала готовят ~1 л запасного раствора. Для этого 85 г иода (ГОСТ 4159—64 ч. д. а.) помещают в сухую склянку

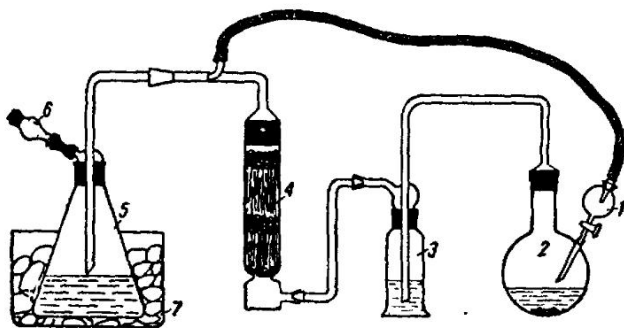


Рис. 17. Установка для получения SO₂:

1—капельная воронка; 2—реакционная колба из стекла «Пирекс» емкостью 1000 мл; 3—поглотительная склянка с серной кислотой; 4—поглотительная склянка с фосфорным ангидридом и стеклянной ватой; 5—колба для приема SO₂ емкостью 700 мл; 6—хлоркальцевая трубка; 7—водяная баня с сухим льдом.

из коричневого стекла с притертой пробкой емкостью 1 л. Приливают 270 мл обезвоженного пиридина, взбалтывают смесь до полного растворения иода и прибавляют 670 мл обезвоженного метанола. Полученный запасной раствор устойчив и может сохраняться в течение длительного времени. За несколько дней до употребления к приготовленному запасному раствору реактива добавляют высушенный сернистый ангидрид.

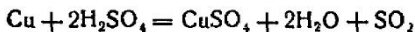
Для осушки сернистый ангидрид (соответствующий ГОСТ 2918—45) пропускают из баллона через две поглотительные склянки, из которых одна содержит серную кислоту, вторая — фосфорный ангидрид (смешанный с битым стеклом), и собирают высушенный сернистый ангидрид в специальную колбу, охлаждаемую смесью твердой двуокиси углерода с ацетоном. Колба снабжена притертой пробкой, имеющей два отвода, из которых

* Для обезвоживания метанола можно применять предварительно высушенный безводный сульфат меди (100—150 г CuSO₄ на 1 л спирта). Смесью выдерживается 6—7 дней, после чего перегоняется в приборе, защищенном от попадания влаги воздуха.

один соединен с баллоном, второй с хлоркальциевой трубкой, заполненной фосфорным ангидридом, предохраняющим сернистый ангидрид от атмосферной влаги. Для приготовления 1 л реактива Фишера нужно собрать 64 г (или 45 мл) сернистого ангидрида.

Запасной раствор иода в пиридине и метаноле охлаждают в ледяной воде и к охлажденному раствору добавляют осторожно при непрерывном взбалтывании 45 мл высушенного сернистого ангидрида (используя для замера объема сернистого ангидрида цилиндр, предварительно тоже охлажденный смесью сухого льда с ацетоном). Слянку закрывают пробкой и через несколько дней устанавливают титр раствора.

При отсутствии баллона с сернистым газом последний может быть получен при взаимодействии медной стружки с концентрированной серной кислотой:

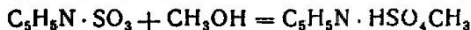
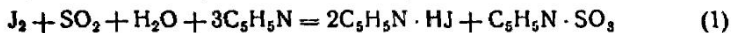


Для этого в круглодонную колбу 2 (рис. 17) емкостью 1 л загружают 200 г медной стружки (очень мелко порезанной) и наливают 400 мл концентрированной H_2SO_4 . Колбу помещают на песчаную баню и соединяют ее через систему поглотительных склянок 3 и 4 (как было указано при осушке сернистого ангидрида из баллона) со специальной колбой 5, погруженной в ванну с охлаждающей смесью. После этого смесь нагревают до наступления бурной реакции; затем нагревание прекращают. Дают смеси немного охладиться и снова нагревают и так продолжают до тех пор, пока реакция полностью не закончится (практически почти до полного растворения медной стружки).

Избыток полученного сернистого ангидрида собирают в охлажденный раствор пиридина (по весу) и оставляют до следующего приготовления реактива. Раствор SO_2 в пиридине устойчив при условии хранения в хорошо закупоренных склянках. Можно использовать готовый раствор Фишера (МРТУ 6-09 365—63).

Установка титра реактива Фишера по воде

Реактив Фишера предназначен для определения воды; титр его устанавливают по воде и выражают количеством воды в г, соответствующим 1 мл реактива Фишера:



В коническую колбу для титрования с притертой пробкой емкостью 25—50 мл наливают 10 мл обезвоженного метанола и титруют реактивом Фишера [опустив кончик бюретки 2 (рис. 18) в колбу 5 через отверстие в пробке] до окрашивания титруемого раствора в характерный буровато-коричневый цвет иода. Затем

при добавлении к метилированному раствору метанола 0,05—0,1 г воды (в зависимости от емкости употребляемой бюретки 10 или 25 мл). Навеску воды берут с помощью капельницы (желательно меньшей емкости) с притертой пипеткой. В капельницу наливают воду и взвешивают ее на аналитических весах с точностью

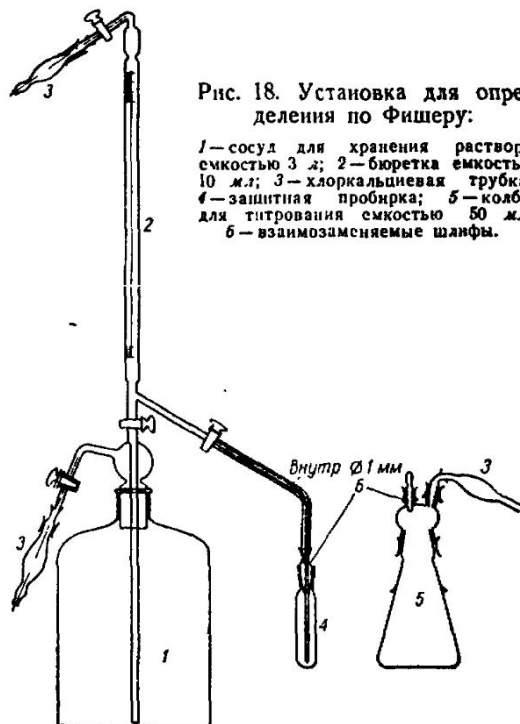


Рис. 18. Установка для определения по Фишеру:

1—сосуд для хранения раствора емкостью 3 л; 2—бюретка емкостью 10 мл; 3—хлоркальциевая трубка; 4—защитная пробирка; 5—колба для титрования емкостью 50 мл; 6—взаимозаменяемые шланги.

до 0,0002 г, вносят каплю или несколько капель в колбу 5 с метанолом для титрования и снова взвешивают. По разности весов находят вес воды, взятой для определения титра. Снова титруют реактивом Фишера до появления окраски иода. Во время взятия навески воды колба 5 для титрования должна быть герметично закрыта пробкой (во избежание поглощения метанолом влаги из воздуха).

Титр раствора вычисляют по формуле

$$T = \frac{a}{V}$$

где a — навеска воды, г;

V — объем реактива Фишера, израсходованный на титрование, мл.

Титр раствора проверяют ежедневно.

Глава V

ИНДИКАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ УСТАНОВКИ ТИТРОВ РАСТВОРОВ

МЕТИЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ* [НАТРИЕВАЯ СОЛЬ *n*-(*n*-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛАЗО)-БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ] (ГОСТ 10186—64)

Формула $C_{14}H_{14}N_2O_3SNa$

Мол. вес 327,34

Интервал перехода окраски при pH от 3,0 до 4,4

Изменение окраски от красной к оранжево-желтой

Препарат представляет собой кристаллический порошок оранжево-желтого цвета, допускается коричневатый оттенок; легко растворим в горячей воде, нерастворим в спирте. Растворы желто-оранжевого цвета.

Раствор готовят согласно ГОСТ 4919—49. 0,1 г препарата растворяют в 80 мл горячей воды, по охлаждению доводят объем раствора водой до 100 мл — раствор А. 50 мл раствора А разбавляют водой до 100 мл — раствор Б.

МЕТИЛОВЫЙ КРАСНЫЙ (*n*'-ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛ-*o*-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА) (ГОСТ 5853—51)

Формула $C_{15}H_{15}O_2N_2$

Мол. вес 269,29

Интервал перехода окраски при pH от 4,2 до 6,2

Изменение окраски от красной к желтой

Препарат представляет собой блестящие красновато-фиолетовые кристаллы или красно-бурый порошок; трудно растворим в воде, легко в кипящем спирте.

* По ГОСТ 10816—64 парадиметиламиноазобензол сульфокислый натрий,

растворит в фарфоровой ступке с 18,6 мл 0,02 н. раствора NaOH и после растворения препарата доводят водой объем раствора до 250 мл.

МЕТИЛЕНОВАЯ СИНЬ (ХЛОРИСТЫЙ 3,9-БИС-ДИМЕТИЛАМИНО-ФЕНАЗТИОНИЙ)

Формула $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$
Мол. вес 373,74

Препарат представляет собой блестящие кристаллы или мелкий порошок темно-зеленого цвета, легко растворимый при нагревании в воде и в спирте. Применяется как составная часть смешанного индикатора.

СМЕШАННЫЙ ИНДИКАТОР

Интервалы перехода окраски при pH от 5,2 до 5,6
Изменение окраски раствора от красно-фиолетовой к зеленой

Раствор готовят двумя способами:

1. Приготавливают [7] 0,2% спиртовой раствор метилового красного и 0,1% спиртовой раствор метиленовой сини. Перед употреблением оба раствора смешиваются в соотношении 1:1.

2. Растворяют 0,12 г метилового красного и 0,082 г метиленовой сини в 100 мл 90% этилового спирта. (Вместо метиленовой сини можно применять цинковую соль метиленовой сини в количестве 0,1 г.)

ФЕНОЛФТАЛЕИН (ГОСТ 5850—51) [2, 2-БИС-(*п*-ОКСИФЕНИЛ)-ФТАЛИД]

Формула $C_{20}H_{14}O_4$
Мол. вес 318,31

Интервал перехода окраски при pH от 8,2 до 10
Изменение окраски от бесцветной к красной

Препарат представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета или со слегка желтоватым оттенком, растворимый в этиловом спирте и нерастворимый в воде.

Раствор фенолфталейна готовят по ГОСТ 4919—49. 0,1 г препарата растворяют в 100 мл 95% этилового спирта.

КОНГО КРАСНЫЙ (ДИНАТРИЕВАЯ СОЛЬ ДИФЕНИЛ-4, 4-БИС-[(АЗО-2)-1-АМИНОНАФТАЛИН-4-СУЛЬФОКИСЛОТЫ]) (ГОСТ 5552—50)

Формула $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$
Мол. вес 696,67

Интервал перехода окраски при pH от 3,0 до 5,2
Изменение окраски от сине-фиолетовой к красной

Препарат представляет собой порошок красноватого цвета, нерастворимый в органических растворителях, трудно растворимый в холодной и легко растворимый в горячей воде с образованием раствора красного цвета.

КОНГО КРАСНАЯ БУМАГА

В 1 л воды растворяют 0,5 г конго красного и добавляют 5 капель уксусной кислоты. Затем пропитывают теплым раствором фильтровальную бумагу и сушат на воздухе в помещении, свободном от кислых и щелочных паров.

КРАХМАЛ РАСТВОРИМЫЙ (ГОСТ 10163—62)

Растворимый крахмал — первичный продукт гидролитического расщепления картофельного крахмала, полученный путем обработки последнего разбавленной соляной кислотой.

Приготовление 0,5% раствора. 2,5 г растворимого крахмала и 0,01 г HgJ_2 или ZnCl_2 (в качестве консерванта) растирают с небольшим количеством воды, полученную пасту вливают при помешивании в 500 мл кипящей воды. Кипячение продолжают до тех пор, пока раствор не станет прозрачным (2 мин) и фильтруют горячим или дают отстояться; в последнем случае пользуются верхней частью отстоявшейся жидкости. При титровании иода прибавляют крахмал почти перед концом титрования, когда жидкость примет слабое соломенно-желтое окрашивание. Окраска такого разведенного раствора иода после прибавления крахмала должна быть синей, но не бурой. Появление бурой окраски указывает на непригодность (порчу) крахмального раствора.

Многие органические вещества понижают чувствительность иодкрахмальной реакции.

ИОДКРАХМАЛЬНАЯ БУМАГА

В ступке тщательно растирают 2 г крахмала, смешивают с 10 мл дистиллированной воды до получения однородной кашицы и медленно переносят в 500 мл кипящей воды. Кипячение продолжают 1—2 мин. Раствор охлаждают и прибавляют 2 г KJ . Фильтровальную бумагу хорошего качества, нарезанную небольшими листами ($7 \cdot 20 = 140 \text{ см}^2$), смачивают приготовленным раствором иодида калия в крахмальном клейстере (каждый лист отдельно) и сушат на воздухе, защищенном от действия вредных газов и солнечных лучей. Высушенную бумагу нарезают на полоски (примерно $0,5 \cdot 5 = 2,5 \text{ см}^2$), хранят в банках из темного стекла с притертой пробкой.

В тождественный стакан емкостью 100 мл вносят 250 мл дистиллированной воды и 10 мл концентрированной HCl х. ч.; затем прибавляют из бюретки по каплям 0,1 н. раствор NaNO_2 , вынося периодически каплю жидкости из стакана на испытываемую бумагу.

Количество израсходованного 0,1 н. раствора NaNO_2 на указанный объем кислоты характеризует чувствительность иодкрахмальной бумаги. Иодкрахмальная бумага: 1) должна показывать наличие азотистой кислоты при прибавлении не более 0,15 мл 0,1 н. раствора NaNO_2 ; 2) должна давать в первый момент четко очерченное синее кольцо, а не сплошное расплывающееся пятно; 3) не должна темнеть при нанесении на нее 1 н. раствора HCl. Иодкрахмальную бумагу перед употреблением увлажняют.

N-ФЕНИЛАНТРАНИЛОВАЯ КИСЛОТА (o-АНИЛИНОБЕНЗОИННАЯ КИСЛОТА)

Формула $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$

Мол. вес 213,23

Нормальный окислительный потенциал $E_0 = +1,08$ в. Окисленная форма — красно-фиолетовая, восстановленная — бесцветная.

Препарат представляет собой бесцветный слегка желтоватый или сероватый кристаллический порошок.

Раствор готовят по ГОСТ 4919—49. 0,107 г препарата растворяют при нагревании в 100 мл 1% раствора Na_2CO_3 .

ДИФЕНИЛАМИН (ГОСТ 5825—51)

Формула $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$

Мол. вес 169,22

Нормальный окислительный потенциал $E_0 = +0,76$ в. Окисленная форма — фиолетовая, восстановленная — бесцветная.

Дифениламин — белые мелкие кристаллы или чешуйки легко растворимые в спирте и эфире. При хранении препарата окраска кристаллов может слегка изменяться до сероватой.

Раствор готовят по ГОСТ 4919—49. 0,085 г препарата растворяют в 100 мл H_2SO_4 (х. ч. плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$) при энергичном взбалтывании. Применяемая серная кислота не должна содержать окислителей (азотной или азотистой кислоты), придающих раствору дифениламина синюю окраску. Допустимо лишь слабо-голубое окрашивание.

Для освобождения от окислителей 150—200 мл H_2SO_4 нагревают до выделения густых белых паров SO_3 .

Формула $C_{12}H_{10}O_3NSNa$

Мол. вес 271,27

Нормальный окислительный потенциал $E_0 = +0,84$ в. Окисленная форма красно-фиолетовая, восстановленная — бесцветная.

Дифениламиносульфонат натрия — бесцветный кристаллический порошок, растворимый в воде.

Раствор готовят по ГОСТ 4919—49. 0,136 г препарата растворяют в 100 мл воды.

При отсутствии дифениламиносульфоната натрия индикатор можно приготовить из дифениламина. Для этого готовят два раствора.

1. 1 г дифениламина смачивают 1 мл концентрированной H_2SO_4 в фарфоровой чашке и нагревают на песчаной бане до $180^\circ C$, непрерывно перемешивая в течение 10—20 мин до начала загустения. (Необходимо следить, чтобы не перегреть смесь, так как дифениламин при этом обугливается.) После охлаждения плав растворяют в 5—10 мл воды при умеренном нагревании и размешивании.

2. 1,74 г $NaOH$ и 5 г $BaCl_2$ растворяют в 25 мл воды. 20 мл этого раствора (эмульсии) нагревают до кипения и, помешивая, приливают к нему первый раствор. Полученную кислую смесь нейтрализуют оставшимися 5 мл щелочного второго раствора до слабокислой реакции по бумажке конго и осторожно кипятят до укрупнения осадка сульфата бария [2]. После отстаивания раствор фильтруют через складчатый фильтр, промывают 2—3 раза горячей водой и разбавляют фильтрат водой до 50 мл. Если нужно, фильтруют.

ФЕРРОИН (ФЕРРО-о-ФЕНАНТРОЛИН)

Формула $(C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O)_3 \cdot FeSO_4$

Нормальный окислительный потенциал $E_0 = +1,06$ в. Окисленная форма — голубая, восстановленная форма — красная.

Приготовление индикатора. 1,49 г о-фенантролина и 0,70 г $FeSO_4$ растворяют в 100 мл воды. При всех цериметрических титрованиях применяют 1—2 капли индикатора на 100 мл титруемого раствора. Раствор индикатора может храниться длительное время. (о-Фенантролин — белый кристаллический порошок, очень мало растворим в воде, нерастворим в эфире, хорошо растворим в спирте и разбавленных кислотах. С ионами Fe^{2+} образует красное комплексное соединение.)

Формула $C_{13}H_{12}N_4O$

Мол. вес 214,27

Нормальный окислительный потенциал E_0 , при $pH = 2 + 0,6$ в, при $pH = 6 + 0,375$ в. Окисленная форма — синяя или красная, восстановленная — бесцветная.

Вариаминовый синий В — порошок сине-зеленого цвета (а иногда фиолетовый), растворимый в воде. Применяется в аскорбинометрии при определении железа (в кислых растворах).

Приготовление индикатора. 1 г препарата растирают в фарфоровой ступке с небольшим количеством воды, доводят 0,1 н. раствором HCl до 100 мл и фильтруют через складчатый фильтр. На каждые 100 мл титруемого раствора добавляют 0,1—0,2 мл 1% раствора индикатора.

КАЛИЙ ХРОМОВОКИСЛЫЙ (ХРОМАТ КАЛИЯ) (ГОСТ 4459—65)

Формула K_2CrO_4

Мол. вес 194,20

Растворимость в воде, % 36,4 37,9 38,6 39,5 40,1 40,8
Температура, °C 0 10 20 30 40 50

Хромат калия — мелкие кристаллы золотисто-желтого цвета.

При титровании нитратом серебра в качестве индикатора применяют насыщенный на холоду раствор (иногда 5% водный раствор хромата калия).

ЖЕЛЕЗО-АММИАЧНЫЕ КВАСЦЫ

Формула $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

Мол. вес 964,39

К 42 г квасцов (предварительно хорошо растертых в ступке) прибавляют 3—5 мл концентрированной HNO_3 и растворяют их в 100 мл холодной воды. Если нужно, раствор фильтруют [6]. Большой избыток HNO_3 , равно как и наличие низших окислов азота, недопустимо, так как возможно окисление роданида.

ДИФЕНИЛКАРБАЗОН (СИММЕТРИЧНЫЙ)

Формула $C_{13}H_{12}N_4O$

Мол. вес 240,26

Готовят 1% спиртовый раствор индикатора.

В случае отсутствия дифенилкарбазона раствор может быть приготовлен из дифенилкарбазида $(C_6H_5NH \cdot NH)_2CO$. Берут 1 г дифенилкарбазида (ГОСТ 5859—51), растворяют в 10 мл концентрированной уксусной кислоты, прибавляют 1 мл пергидроля и выливают раствор в 100 мл воды. Выпавший осадок дифенил-

карбазона фильтруют, промывают водой и растворяют на фильтре в 100 мл 95% этилового спирта. Раствор хранят в темной склянке. Индикатор годен в течение 2—3 недель.

НИТРОПРУССИД НАТРИЯ (МОНОНИТРОЗОПЕНТАЦИАНОФЕРРИТ НАТРИЯ)

Формула $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 297,95

Применяется в меркуриметрии.

Нитропруссид натрия — кристаллическое вещество темно-гранатового цвета, хорошо растворимо в холодной и горячей воде. С солями двухвалентной ртути образует малорастворимый нитропруссид ртути (II). Конец титрования определяется по появлению муты. Применяется 10% водный раствор.

АЛИЗАРИНОВЫЙ КРАСНЫЙ S (АЛИЗАРИНСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ)

Формула $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 360,27

Интервал перехода окраски при $\text{pH} = 3,7\text{—}5,2$ от желтой к фиолетовой, при $\text{pH} = 10\text{—}12$ от фиолетовой к бледно-желтой.

Препарат представляет собой оранжево-желтые иглы или желто-оранжевый порошок. Хорошо растворим в воде. Водный раствор буровато-желтого цвета. Аммиачный раствор фиолетового цвета.

Приготовление: 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл воды.

ПИРОКАТЕХИНОВЫЙ ФИОЛЕТОВЫЙ (СУЛЬФОФТАЛЕИН)

Формула $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}$

Мол. вес 386,39

Интервалы перехода окраски: при $\text{pH} < 3$ от желтой к синей, при $\text{pH} > 3$ от синей к розовой, а при $\text{pH} = 6,5$ от розовой к фиолетовой.

Для титрования применяют 0,1% водный раствор индикатора, устойчивый в течение неограниченного времени. В щелочных растворах сравнительно легко окисляется кислородом воздуха.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ФИОЛЕТОВЫЙ (ГЕКСАМЕТИЛ-*n*-РОЗАНИЛИН ГИДРОХЛОРИД)

Формула $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Мол. вес 570,14

Интервал перехода окраски при $\text{pH} = 0,5\text{—}2,0$.

Изменение окраски от зеленой до синей.

Препарат представляет собою кристаллический порошок с бронзовым блеском, хорошо растворимый в воде и спирте с образованием интенсивно фиолетовых растворов.

Для применения индикатора при титровании в неводных средах готовят 0,5% раствор его в ледяной уксусной кислоте.

ХЛОРИДРАТ С ПЕРЕМЕННЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ПРИМЕСЕЙ
ТЕТРА- И ГЕКСАПРОИЗВОДНЫХ) (ТУ МХП 1893—48)

Формула $C_{21}H_{29}N_4Cl$

Мол. вес 393,95

Интервал перехода окраски при pH от 0,13 до 3,2. Изменение окраски от желтой (pH = 0,13) через зеленую и синюю (pH около 1,5) к фиолетовой (pH = 2,6—3,2).

Метиловый фиолетовый — кристаллический порошок зелено-го цвета с металлическим блеском.

Препарат готовят по ГОСТ 4919—49. 0,05 г препарата растворяют в 100 мл воды.

Для применения индикатора при титровании в неводных средах готовят 0,2% раствор его в ледяной уксусной кислоте.

КИСЛОТА САЛИЦИЛОВАЯ (ГОСТ 5844—51)

Формула $C_7H_6O_3$

Мол. вес 138,12

Препарат представляет собой белый кристаллический порошок или игольчатые кристаллы, растворимые в этиловом спирте и эфире и малорастворимые в холодной воде.

Готовят 10% спиртовый раствор, который применяют при установке титра трилона Б по железу.

КИСЛОТА СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ (ГОСТ 4478—51)

Формула $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$

Мол. вес 254,22

Применяют при установке титра раствора трилона Б по железу.

Препарат представляет собой белый кристаллический порошок или бесцветные полупрозрачные кристаллы игольчатой формы.

МУРЕКСИД (АММОНИЕВАЯ СОЛЬ ПУРПУРОВОЙ КИСЛОТЫ)

Формула $C_8H_4O_6N_5NH_4 \cdot H_2O$

Мол. вес 302,21

Применяют при установке титра раствора трилона Б по кальцию.

Препарат представляет собой порошок красно-бурого цвета. *Приготовление индикатора.* 0,1 г индикатора тщательно растворяют в ступке с 10 г NaCl х. ч. Для титрования берут щепотку смеси, примерно 0,1 г (до получения розового окрашивания). Хранят в закрытой банке с вставленной в пробку палочкой-лопаточкой.

ХРОМОГЕН ЧЕРНЫЙ (СПЕЦИАЛЬНЫЙ ПТ-00, ЭРИОХРОМ ЧЕРНЫЙ Т)

Формула $C_{20}H_{12}O_7N_3S$

Мол. вес 438

Применяют при установке титра раствора трилона Б по магнию или цинку.

Хромоген черный — порошок черного цвета.

Приготовление препарата. 0,25 г индикатора тщательно растирают с 50 г KNO_3 х. ч. или $NaCl$ х. ч. Хранят в темной банке с вставленной в пробку палочкой-лопаточкой.

Для титрования берут щепотку смеси, примерно 0,1 г (до получения розового окрашивания при прямом титровании трилоном Б). Смесь пригодна для употребления в течение 10—12 месяцев. Кроме сухой смеси, пользуются растворами, которые готовят следующим образом:

1. 0,5 г хромоген черного и 4,5 г солянокислого гидроксил-амина растворяют в 100 мл спирта (этилового или метилового).

2. 0,5 г хромоген черного растворяют в 20 мл аммиачного буферного раствора (стр. 118) и доводят до 100 мл этиловым спиртом.

Указанные растворы индикатора пригодны не более 10—12 дней и то при условии хранения в склянках из темного стекла.

КИСЛОТНЫЙ ХРОМ ТЕМНО-СИНИЙ (ХРОМ ТЕМНОСИНИЙ)

Формула $C_{16}H_{10}O_9N_2S_2Na_2$

Мол. вес 487,37

Применяют и готовят аналогично хромоген черному.

Раствор хром темно-синего, приготовленный в спиртовом растворе аммиачного буферного раствора, может сохраняться длительное время. Хром темно-синий имеет и другие преимущества перед хромоген черным, например определение жесткости воды, сильно загрязненной маслами, может быть выполнено только с индикатором хром темно-синим, так как хромоген черный в таких водах обесцвечивается [33].
