

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра аналитической, физической химии и физико-химии полимеров

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Методические указания к лабораторному практикуму
по аналитической химии

Волгоград 2005

УДК 543.

Метод кислотно-основного титрования. Методические указания к лабораторному практикуму / Сост. И.У. Кокшарова; Волгоград. гос. тех. ун-т. – Волгоград, 2004 - с.

В данной работе кратко рассмотрены основные положения кислотно-основного титрования и представлены методики определения гидроксида натрия, углекислого натрия, уксусной, акриловой кислот и анилина.

Методические указания предназначены для студентов направления 5508 (Химическая технология и биотехнология).

Табл. 5. Библиогр.: 6 назв.

Рецензент:

Зауэр Е.А.

© Волгоградский государственный
технический университет, 2005

I. Правила по технике безопасности

Работа в химической лаборатории требует выполнения определенных правил техники безопасности и поведения:

- 1) Запрещается приступать к работе до получения инструктажа по технике безопасности и сдачи допуска на выполнение работы.
- 2) Запрещается работа в лаборатории без халата.
- 3) До начала работы необходимо изучить физико-химические свойства, степень токсичности веществ, с которыми предстоит работать, правила первой помощи при попадании этих веществ на тело или отравлении.
- 4) Работу с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить в вытяжном шкафу, соблюдая меры предосторожности. Особую осторожность соблюдать при определении анилина.
- 5) Не пробовать реактивы на вкус, запах веществ определять, направляя к себе пары движением руки.
- 6) Отработанные растворы необходимо сливать в специальные емкости с соответствующими надписями.
- 7) Отбор проб пипеткой осуществлять с помощью резиновой груши.
- 8) При работе с электроплитками запрещается оставлять их включенными без присмотра. Включение и выключение вилок нужно производить сухими руками.
- 9) После окончания работы вымыть химическую посуду, привести в порядок рабочее место, показать преподавателю экспериментальные и расчетные данные, и только после этого покидать лабораторию.

Цель работы:

1. Ознакомление с теоретическими основами и применением кислотно-основного титрования;
2. Освоение методик определения кислот, оснований и солей данным методом.
3. Освоение техники работы в титриметрическом анализе

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Сущность титриметрического анализа

Титриметрический анализ – метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора реагента точно известной концентрации, необходимого для реакции с данным количеством определяемого вещества.

Метод заключается в том, что к раствору определяемого вещества постепенно прибавляют раствор реагента известной концентрации, пока его количество не станет эквивалентным количеству определяемого вещества, то есть до момента (точки) эквивалентности. Эта операция называется титрованием, а раствор реагента титрантом (стандартным, титрованным раствором).

Для экспериментального установления точки эквивалентности (т.э.) пользуются различными способами индикации: физическими (кондуктометрическими, потенциометрическими, амперометрическими, спектрофотометрическими и др.) и химическими. В химических способах индикации применяют индикаторы – химические соединения, изменяющие свою окраску при концентрациях реагирующих веществ, возможно более близких к т.э.

Момент титрования, когда индикатор изменяет окраску, называется точкой конца титрования. Необходимо выбрать индикатор и условия тит-

рования так, чтобы точка конца титрования совпадала с т.э. или была бы возможно ближе к ней.

При титровании раствор определяемого вещества помещают в коническую колбу, туда же добавляют индикатор, а титрант – в бюретку (калиброванную цилиндрическую стеклянную трубку с краном). Отсчитав по бюретке израсходованный на титрование объем титранта и зная его концентрацию, можно рассчитать количество определяемого вещества. Способ расчета зависит от способа выражения концентрации титранта.

Титриметрический анализ уступает гравиметрическому в точности, но имеет и преимущества. Главное достоинство метода – быстрота определения (сравните число и продолжительность операций в гравиметрии и титриметрии). Кроме того, в титриметрии широко используется разнообразие химических свойств веществ: в гравиметрии используются, в основном, реакции осаждения, в титриметрии применяются реакции осаждения, комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

Следует только помнить, что не любые реакции, принадлежащие к вышеназванным типам, можно применять в титриметрии, а только те, которые отвечают следующим требованиям:

1) Взаимодействие между определяемым веществом и реагентом должно идти в стехиометрических соотношениях.

2) Реакция должна идти практически до конца, то есть определяемое вещество должно полностью связываться с титрантом.

3) Реакция должна протекать с достаточной скоростью. Для ускорения реакции иногда титрование проводят при нагревании или в присутствии катализаторов.

4) Необходимо, чтобы реакция позволяла точно и удобно определять точку эквивалентности.

Для правильного подбора индикаторов необходимо понимать химизм их действия и уметь рассчитывать точку эквивалентности при титровании (кривые титрования).

1.2. Кислотно-основное титрование

Титриметрические методы в зависимости от типа реакций подразделяют на четыре группы: методы кислотно-основного титрования, осадительные, комплексометрические и окислительно-восстановительные.

Кислотно-основное титрование основано на реакции взаимодействия кислоты с основанием, суть которой можно выразить уравнением:



или



Методами кислотно-основного титрования можно определять кислоты, основания и некоторые соли, проявляющие в результате гидролиза кислотные или основные свойства, и вещества, взаимодействующие с кислотами и основаниями.

В качестве титрантов применяют растворы кислот (для титрования оснований) и оснований (для определения кислот).

Индикаторами в методе служат вещества (органические красители), которые сами являются слабыми кислотами или основаниями и изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора. Поэтому они называются кислотно-основными индикаторами. Область $\text{pH} = \text{pK}_{\text{инд}} \pm 1$, в которой происходит изменение окраски индикатора, называется интервалом перехода индикатора. Наиболее отчетливое изменение цвета наблюдается примерно в середине интервала, то есть при $\text{pH} \approx \text{pK}_{\text{инд}}$. Именно это значение pH, при котором обычно и заканчивают титрование, называется показателем тит-

рования pT . Следовательно, индикатор нужно выбирать такой, pT которого будет совпадать с т.э.

В кислотно-основном титровании в зависимости от природы титруемых веществ т.э. может находиться в нейтральной, кислой или щелочной среде. Для правильного выбора индикатора нужно знать как изменяется pH в процессе титрования, вблизи т.э., какое значение pH имеет раствор в т.э. Чтобы ответить на эти вопросы прибегают к расчету и построению кривых титрования, которые показывают зависимость pH титруемого раствора от объема прибавляемого титранта.

Расчет показывает, что в начале и в середине титрования pH мало изменяется (зона буферного действия), а в конце титрования вблизи т.э. происходит резкое, скачкообразное изменение pH , которое называется скачком титрования. Объемы титранта, соответствующие началу и концу скачка титрования, отличаются очень незначительно (разница составляет 0,1 % от общего объема) и практически не различимы для экспериментатора. Поэтому для титрования можно использовать не только индикаторы, pT которых совпадают с pH точки эквивалентности, но и индикаторы, pT которых лежат в пределах скачка титрования. Например, при титровании 25 мл 0,1 н раствора HCl 0,1 н раствором $NaOH$ т.э. совпадает с точкой нейтральности, то есть т.э. $pH = 7$, а скачок титрования лежит в пределах от 4,7 до 9,3 единиц pH . Для индикации в данном титровании можно использовать не только лакмус с $pT \sim 7$, а и метиловый красный с $pT = 5,5$ и фенолфталеин с $pT \sim 9$ и любой другой кислотно-основной индикатор, pT которого лежит в пределах скачка титрования.

Чем резче и больше скачок титрования, то есть резче и значительней изменяется pH раствора в конце титрования, тем резче изменение окраски индикатора, тем точнее титрование. На величину скачка титрования влияет сила электролитов, концентрация и температура. С уменьшением концентрации титруемого раствора и титранта величина скачка уменьшается.

С повышением температуры скачок уменьшается вследствие температурной зависимости K_w .

Большое влияние имеет сила электролитов. Чем слабее титруемый электролит, тем меньше величина скачка. Таково же действие титранта. Значит, при титровании по крайней мере одно из реагирующих веществ должно быть сильным электролитом. Поэтому в качестве титранта стараются использовать сильную кислоту, сильное основание. Особенно важно учитывать этот фактор при титровании слабых электролитов. Величина константы диссоциации, которая характеризует слабый электролит, оказывает влияние на скачок pH и форму кривой вблизи т.э. Так как большинство кислотно-основных индикаторов изменяет цвет в интервале $\sim$ двух единиц pH (интервал перехода индикаторов $pH = pK_{\text{инд}} \pm 1$), определение конца титрования при помощи индикатора возможно только в случае, если выполняется условие $K_{\text{эл-та}} \cdot C_{\text{эл-та}} > 1 \cdot 10^{-8}$ (то есть при $C=0,1$ $K_{\text{дисс}} > 10^{-7}$). Если же титруемый электролит (кислота или основание) слабее, то есть $K_{\text{дисс}} < 10^{-7}$, необходимо увеличить силу электролита подбором соответствующего растворителя.

Замена воды другим растворителем часто оказывает большое влияние на полноту кислотно-основной реакции. Так как полнота протекания кислотно-основной реакции прямо пропорциональна величине константы диссоциации растворенной кислоты или основания и обратно пропорциональна константе автопротолиза (диссоциации) растворителя, а константа диссоциации электролита (кислоты или основания) зависит от кислотных или основных свойств и диэлектрической проницаемости растворителя, то для удачного выбора растворителя следует принимать во внимание следующие факторы:

- 1) Константу автопротолиза растворителя. Желательно, чтобы она была мала.

2) Кисотно-основные свойства растворителя. Для титрования слабого основания подходит растворитель с выраженными протонодонорными (кислотными) свойствами (например, ледяная уксусная кислота (безводная)), для определения слабых кислот желательно выбирать растворитель, обладающий хорошими протоноакцепторными (основными) свойствами: этилендиамин, диметилформамид и др.

3) Диэлектрическую проницаемость растворителя – способность разделять противоположно заряженные частицы, то есть способность увеличивать диссоциацию растворенного электролита. Лучше всего применять растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью.

4) Выбранный растворитель, естественно, должен хорошо растворять анализируемое вещество.

Использование неводных растворителей значительно расширяет круг решаемых проблем кислотно-основного титрования.

Кислотно-основное титрование имеет большое значение в анализе. Этим методом определяют неорганические, органические и биологические вещества, обладающие кислотно-основными свойствами, многие соли, вещества, взаимодействующие с кислотами и основаниями в эквивалентных количествах, функциональные группы органических соединений (карбонильные, карбоксильные, сульфогруппы, эфиры, амины и др.), наконец, многие элементы (азот, хлор, серу, фосфор и др.), содержащиеся в органических и биологических системах, после предварительного превращения их в кислоту или основание.

Необходимыми условиями определения титриметрическим методом являются: наличие измерительных сосудов, раствора титранта с подходящей, точно определенной концентрацией и раствора индикатора.

Приготовление растворов индикаторов описано в справочной литературе, а для приготовления титранта существует два способа.

Первый способ заключается в растворении навески, взятой с точностью 0,0001 г, в определенном объеме раствора (в мерной колбе). Этим способом можно приготовить стандартные растворы тех веществ, которые обладают свойствами первичного стандарта, то есть имеют определенный и постоянный химический состав и определенное содержание в реактиве. Они устойчивы к действию света, воздуха, паров воды, углекислого газа, легко подвергаются очистке. Большинство применяемых в качестве титрантов кислот и оснований не обладают такими свойствами, и поэтому растворы из них готовят приблизительно требуемой концентрации (второй способ), взвешивая вещество с точностью 0,01 г, а растворитель измеряя цилиндром или мерным стаканом. Стандартизацию таких растворов (то есть установление точной концентрации) проводят гравиметрическим или чаще титриметрическим методом с помощью первичных стандартов, в качестве которых используют тетраборат натрия, безводный карбонат натрия для установления концентраций кислот и щавелевую, бензойную (C_6H_5COOH) кислоты и др. для определения концентраций оснований.

Для освоения кислотно-основного титриметрического метода предлагается приготовить растворы титрантов, установить их концентрации и провести четыре контрольных анализа: определение содержания $NaOH$, карбоновой (уксусной или акриловой) кислоты в водных растворах, $NaOH$ и Na_2CO_3 в водном растворе при их совместном присутствии и анилина, используя неводное титрование.

Оборудование рабочего места:

- 1) Бюретка на 25 мл – 1 шт
- 2) Конические колбы для титрования на 250 см³ – 2 шт
- 3) Плоскодонная колба на 250 см³ – 1 шт
- 4) Набор пипеток на 10, 15, 20, 25 см³
- 5) Воронки стеклянные диаметром 3,0-3,5 см

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приготовление раствора хлористоводородной кислоты – титранта для определения оснований

Раствор хлористоводородной кислоты точной концентрации нельзя приготовить разбавлением концентрированного раствора. Выпускаемый концентрированный раствор соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) “дымит” вследствие выделения растворенного в воде HCl , и концентрация его (~37%) не является постоянной.

Поэтому готовят титрант ~0,1н из предварительно разбавленной (1:1) соляной кислоты, плотность которой равна $1,12 \text{ г/см}^3$, а затем устанавливают точную концентрацию его по стандартному раствору тетрабората натрия.

Массу вещества HCl для приготовления 250 см^3 ~0,1н раствора рассчитывают по формуле:

$$m(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000} = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 36,5}{1000} = 0,913 \text{ г},$$

где $C(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалента HCl , равная 0,1 моль/дм³ (0,1н);

$V(\text{HCl})$ – объем раствора HCl , см³;

$M(\text{HCl})$ – молярная масса эквивалента HCl , равная 36,5 г/моль.

По плотности соляной кислоты ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) находят в справочнике ее массовую концентрацию ($268,5 \text{ г/дм}^3$) и вычисляют объем кислоты, в котором содержится 0,913 г HCl

268,5 г HCl – 1000 см³ раствора ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$)

0,913 г HCl – x см³ раствора

$x = 3,4 \text{ см}^3$

Отмеренные цилиндром или бюреткой $\sim 3,4 \text{ см}^3$ кислоты вливают в колбу, содержащую $\sim 250 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Полученный раствор тщательно перемешивают и устанавливают точную концентрацию титриметрическим методом с помощью первичного стандарта – тетрабората натрия.

2.2. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия

Тетраборат натрия удобен для использования в качестве первичного стандарта, так как перекристаллизацией при 60°C и высушиванием на воздухе эту соль легко получить химически чистой, точно соответствующей формуле $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Навеску соли для приготовления $100,00 \text{ см}^3$ $0,1000\text{н}$ раствора рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{1000} = \\ = \frac{0,1000 \cdot 100,00 \cdot 190,71}{1000} = 1,9071 \text{ г}$$

где

$C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – молярная концентрация раствора эквивалента тетрабората натрия, равная $0,1\text{н}$;

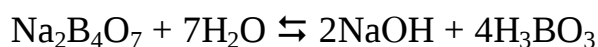
$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – объем раствора, см^3 ;

$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – молярная масса эквивалента тетрабората натрия, равная $190,71 \text{ г/моль}$.

Рассчитанную навеску взвешивают с точностью $0,0001 \text{ г}$ и количественно (то есть без потерь) переносят в мерную колбу на $100,00 \text{ см}^3$, смывая дистиллированной водой оставшиеся на часовом стекле (лоточке) частицы соли. После растворения навески объем доводят до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают.

2.3. Стандартизация раствора хлористоводородной кислоты

Тетраборат натрия (бура) при растворении в воде подвергается гидролизу с образованием слабой борной кислоты и сильного основания. В процессе титрования этого раствора соляной кислотой образующиеся в результате гидролиза ионы OH^- взаимодействуют с ионами H^+ и гидролиз идет до конца. Количество образовавшегося при гидролизе NaOH будет эквивалентно количеству взятого тетрабората натрия и, титруя буру, титруют щелочь:



В коническую колбу отбирают пипеткой раствор тетрабората натрия, добавляют 2-3 капли раствора индикатора метилового оранжевого (метилоранжа) и титруют до момента, когда от одной капли титранта происходит изменение желтого цвета раствора в оранжевый. Измеряют объем раствора кислоты, пошедшей на титрование. Для установления точной концентрации раствора кислоты, также как и во всех других случаях стандартизации титрантов, проводят не менее трех титрований, добиваясь воспроизводимости результатов (максимально допустимое расхождение – 0,1 мл). Из трех изменений берут средний объем кислоты и рассчитывают ее точную концентрацию (нормальность) по формуле:

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V_{\text{ср}}(\text{HCl})},$$

где

$C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – молярная концентрация эквивалента тетрабората натрия, моль/дм³;

$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – объем раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, см³;

$V_{\text{cp}}(\text{HCl})$ – средний объем раствора HCl , пошедшего на титрование, см^3 .

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 1.

Таблица 1

$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7),$ см^3	$C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7),$ моль/дм^3	$V(\text{HCl}),$ см^3	$C(\text{HCl}),$ моль/дм^3

2.4. Методика определения NaOH

К полученному в мерной колбе раствору едкого натра прибавляют дистиллированную воду до метки. Закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают раствор. Отбирают пипеткой этот раствор в коническую колбу для титрования, добавляют 2-3 капли раствора метилоранжа и титруют раствором хлористоводородной кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Проводят 2-3-параллельных титрования и рассчитывают содержание NaOH в растворе по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH})}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

где

$C(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалента HCl , моль/дм^3 ;

$V(\text{HCl})$ – средний объем раствора HCl , пошедший на титрование, см^3 ;

$M(\text{NaOH})$ – молярная масса эквивалента NaOH , равная 39,997 г/моль;

V_k и V_n – соответственно объем мерной колбы и объем пипетки, см^3 .

Результаты титрований и расчетов заносят в таблицу 2.

Таблица 2

Объем пипетки $V_n, \text{ см}^3$	Объем кислоты, пошедший на тит- рование $V(\text{HCl}),$ см^3	$C(\text{HCl}),$ моль/ дм^3	$m(\text{HCl})$		Погрешность определения	
			эксп.	ист.	абс.	отн., %

Оставшийся в мерной колбе раствор NaOH используют в качестве титранта для определения уксусной или акриловой кислоты, поэтому необходимо рассчитать концентрацию этого раствора по формуле:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

Необходимые реактивы:

- 1) Хлористоводородная кислота 1:1
- 2) Хлористоводородная кислота, титрованный раствор
- 3) Тетраборат натрия – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, хч
- 4) Раствор индикатора – метилоранжа.

2.5. Определение карбоновых кислот

Методы кислотно-основного титрования применяются для прямого или косвенного определения различных функциональных групп органических соединений. Одной из таких групп является карбоксильная группа $-\text{COOH}$, обуславливающая кислотные свойства органических соединений.

Большинство карбоновых кислот имеют константы диссоциации от 10^{-4} до 10^{-6} и поэтому легко титруются. Для фиксации конечной точки необходим индикатор с переходом окраски в щелочной области, например, фенолфталеин.

Многие карбоновые кислоты малорастворимы в воде и их нельзя оттитровать непосредственно в водных растворах. Такие кислоты растворяют в этаноле и титруют спиртовым раствором щелочи.

2.6. Методика определения уксусной кислоты в водном растворе

К полученному в мерной колбе раствору уксусной кислоты прибавляют дистиллированную воду до метки и, закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор. Отбирают раствор пипеткой в коническую колбу для титрования, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 сек.

Проводят 2-3 параллельных титрования и рассчитывают содержание CH_3COOH в анализируемом растворе по формуле:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

где $C(\text{NaOH})$ – молярная концентрация эквивалента NaOH, моль/дм³;

$V(\text{NaOH})$ – средний объем раствора NaOH, пошедшего на титрование, см³;

$M(\text{CH}_3\text{COOH})$ – молярная масса эквивалента CH_3COOH , равная 60,05 г/моль;

V_k и V_n соответственно объем мерной колбы и объем пипетки, см³.

Результаты титрований и расчетов заносят в таблицу 3.

Таблица 3

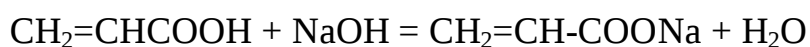
Объем пипетки $V_n, \text{ см}^3$	Объем NaOH, пошедший на титрование $V(\text{NaOH}), \text{ см}^3$	$C(\text{NaOH}),$ моль/дм ³	$M(\text{CH}_3\text{COOH}), \text{ г}$		Погрешность определения	
			эксп.	ист.	абс.	отн., %

2.7. Методика определения содержания акриловой кислоты

Акриловая кислота – один из основных компонентов в получении полимеров – полиакрилатов и пластических масс на их основе. Большое значение приобрели органические стекла, литые пластмассы, синтетические волокна и другие материалы, созданные на основе производных этой кислоты. В связи с этим интересно рассмотреть методику определения акриловой кислоты.

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ – прозрачная бесцветная жидкость с резким запахом, напоминающим уксусную кислоту. Растворима в спирте, эфире, воде. Константа диссоциации ($K=5,6 \cdot 10^{-5}$) близка K уксусной кислоты ($K=1,75 \cdot 10^{-5}$), поэтому определение акриловой кислоты аналогично.

С полученным в мерной колбе раствором акриловой кислоты проводят те же операции, как и в случае с уксусной кислотой. Аналогично производят и расчет, учитывая, что эквивалент акриловой кислоты равен ее молекулярной массе, так как реакция идет по уравнению:

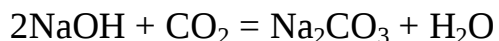


Необходимые реактивы:

- 1) NaOH, титрованный раствор
- 2) Раствор фенолфталеина

2.8. Методика определения содержания NaOH и Na₂CO₃ при совместном присутствии

Как известно, твердые щелочи поглощают из воздуха CO₂, превращаясь в соответствующие карбонаты, например:

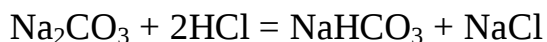


Вследствие этого раствор едкого натра всегда содержит примесь Na₂CO₃.

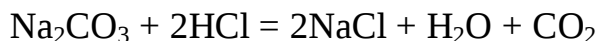
Значение описанной ниже методики в том, что она позволяет определять содержание NaOH в таком растворе, определять NaOH и Na₂CO₃ в смесях этих веществ и показывает возможность и принцип подхода к решению подобных задач, стоящих перед анализом.

Определение компонентов данной смеси связано со ступенчатым титрованием.

На кривой титрования Na₂CO₃ наблюдается два скачка титрования и соответственно две точки эквивалентности: при pH = 8,35 и 3,75. Поэтому эта соль различно титруется с фенолфталеином и метиловым оранжевым. Фенолфталеин позволяет зафиксировать тот момент, когда весь Na₂CO₃ превратится в NaHCO₃:



В присутствии метилоранжа изменение окраски происходит тогда, когда вся соль оттитрована до H₂CO₃:



Из сопоставления двух уравнений видно, что при титровании с фенолфталеином затрачивается вдвое меньше HCl , чем с метилоранжем. То есть с фенолфталеином оттитровывается лишь половина Na_2CO_3 , а с метилоранжем – весь Na_2CO_3 .

NaOH оттитровывается полностью независимо от того, какой из этих индикаторов применяется. Поэтому при титровании смеси NaOH и Na_2CO_3 с фенолфталеином будет оттитрована вся щелочь и половина Na_2CO_3 , с метиловым оранжевым будет оттитрована вся щелочь и весь карбонат.

Методика определения состоит в следующем. К полученному в мерной колбе раствору, содержащему NaOH и Na_2CO_3 добавляют дистиллированную воду до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают раствор. С помощью пипетки отбирают этот раствор в коническую колбу для титрования. Добавив 1-2 капли фенолфталеина, титруют раствором HCl до исчезновения розовой окраски. Записывают объем кислоты $V_1(\text{HCl})$, затем добавляют 1-2- капли метилоранжа и титруют до изменения желтой окраски в оранжевую. Записывают следующие измерения:

$V_1(\text{HCl})$ – объем кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином, см^3

$V_{\text{общ}}(\text{HCl})$ – общий объем кислоты, пошедший на титрование, то есть общий объем, зафиксированный при титровании с метилоранжем, см^3 .

Так как при титровании исследуемого раствора с фенолфталеином оттитровывают весь NaOH и Na_2CO_3 до NaHCO_3 (т.е. половину Na_2CO_3), а после добавления метилового оранжевого дотитровывают NaHCO_3 до $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (т.е. титруют вторую половину Na_2CO_3), то

$V_2(\text{HCl}) = V_{\text{общ}}(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})$ – объем кислоты, пошедшей на титрование половины Na_2CO_3 см^3

$2V_2(\text{HCl})$ – объем кислоты, пошедшей на титрование Na_2CO_3 , см^3 ;

$V_{\text{общ}}(\text{HCl}) - 2V_2(\text{HCl})$ – объем кислоты, пошедшей на титрование NaOH , см^3 .

Результаты анализа рассчитывают по формулам:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot 2V_2(\text{HCl}) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot [V_{\text{общ}}(\text{HCl}) - 2V_2(\text{HCl})] \cdot M(\text{NaOH})}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_n},$$

где

$C(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалента HCl , моль/дм³;

$M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярная масса эквивалента Na_2CO_3 , г/моль;

$M(\text{NaOH})$ – молярная масса эквивалента NaOH , г/моль;

V_k и V_n – соответственно объем мерной колбы и объем пипетки, см³.

Результаты титрований и расчетов заносят в таблицу 4.

Таблица 4

$C(\text{HCl})$, моль/дм ³	$V_1(\text{HCl})$, см ³	$V_{\text{общ}}(\text{HCl})$, см ³	$V_2(\text{HCl})$, см ³	$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, г		Погреш- ность опре- деления		$m(\text{NaOH})$, г		Погреш- ность опре- деления	
				эксп.	ист.	абс.	отн., %	эксп.	ист.	абс.	отн., %

Необходимые реактивы:

- 1) HCl , титрованный раствор
- 2) Растворы индикаторов: фенолфталеина и метиленового оранжевого

2.9. Методика определения содержания анилина

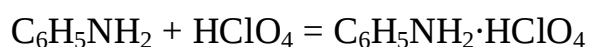
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2$ – маслянистая жидкость ($t_{\text{кип}} = 184^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -8^\circ\text{C}$) со своеобразным слабым запахом. Легко растворяется в органических растворителях. Ядовит, действует отравляюще даже при попадании на кожу. Па-

ры анилина тоже ядовиты. Попавший на кожу анилин необходимо тотчас же смыть ватным тампоном, смоченным спиртом, а затем теплой водой с мылом. Пролитый на стол анилин собирают тряпкой, надев резиновые перчатки, затем промывают поверхность теплой водой с содой; одновременно необходимо хорошо проветрить помещение. Если пролито значительное количество анилина, следует прекратить работу, немедленно оставить помещение и, открыв окна, ликвидировать последствия в противогазах, резиновых сапогах и резиновых перчатках. Все работы с анилином следует проводить в вытяжном шкафу или в помещениях с хорошей вентиляцией.

Применяется анилин в анилинокрасочной промышленности и в промышленности пластических масс.

Анилин – слабое основание, $K_{\text{дисс}} = 4 \cdot 10^{-10}$, поэтому титровать его можно только в неводной среде, выбрав растворитель, усиливающий его основные свойства. Он хорошо титруется в уксуснокислой среде уксуснокислым раствором хлорной кислоты, которая в этом растворителе является более сильной, чем соляная или серная кислоты.

Определение проводят в вытяжном шкафу следующим образом. Навеску исходного анилина (0,1-0,2 г), взятую с точностью до 0,0001 г, растворяют в конической колбе в 50 мл безводной (ледяной) уксусной кислоты и титруют раствором хлорной кислоты.



Титрование контролируют индикатором “кристаллический фиолетовый”. Кристаллический фиолетовый изменяет окраску от синей (сине-фиолетовой) до зеленой. Конечная точка титрования соответствует началу перехода окраски от синей к сине-зеленой.

Результаты анализа рассчитывают по формуле:

$$\%(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = \frac{C(\text{HClO}_4) \cdot V(\text{HClO}_4) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \cdot 100}{1000 \cdot n},$$

где

$\%(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ – содержание анилина в анализируемом объекте, %

$\text{C}(\text{HClO}_4)$ – молярная концентрация эквивалента HClO_4 , моль/дм³;

$\text{V}(\text{HClO}_4)$ – объем хлорной кислоты, пошедшей на титрование, см³;

$\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ – молярная масса эквивалента $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, г/моль;

n – навеска, г.

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 5.

Таблица 5

Навеска, г	Объем кислоты $\text{V}(\text{HClO}_4)$, см ³	$\text{C}(\text{HClO}_4)$, моль/дм ³	Содержание $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, %		Погреш- ность оп- ределения
			эксп.	ист.	

Необходимые реактивы:

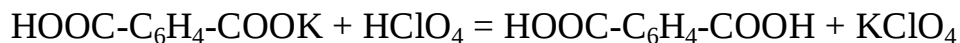
1) HClO_4 , 0,1н раствор в безводной уксусной кислоте.

Приготовление. К 300 мл ледяной уксусной кислоты постепенно при непрерывном перемешивании прибавляют 8,5 см³ 72% хлорной кислоты и также медленно добавляют 20 см³ уксусного ангидрида (осторожно: происходит разогрев!). Разбавляют раствор примерно до 1 л ледяной уксусной кислотой и оставляют на сутки, чтобы уксусный ангидрид прореагировал с водой. Концентрацию раствора хлорной кислоты устанавливают по безводному свежесушенному при 300 °С карбонату натрия (чда) или по бифталату калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

Для определения концентрации HClO_4 по бифталату калия две-три навески его по 0,5-0,6 г, взятые с точностью до 0,0001 г, растворяют в кол-

бах в 50-60 мл ледяной уксусной кислоты при осторожном нагревании (под тягой!) до полного растворения, затем охлаждают и титруют.

Реакция бифталата с хлорной кислотой протекает согласно уравнению:



2) Кристаллический фиолетовый, 0,1 % раствор в ледяной уксусной кислоте (или 0,2 % хлорбензольный раствор)

3) Уксусная кислота, ледяная, чистая

4) Уксусный ангидрид.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Сущность титриметрического анализа и его возможности.
- 2) Типы реакций, используемые в титриметрии. Классификация титриметрических методов.
- 3) Способы титрования: прямое титрование, обратное (титрование остатков), титрование заместителя.
- 4) Стандартные и титрованные растворы, их приготовление.
- 5) Первичные стандарты и требования к ним.
- 6) Способы выражения концентраций растворов и вычисление результатов анализа в титриметрии.
- 7) Понятие об эквиваленте веществ и способы его расчета.
- 8) Принцип расчета кривых титрований сильной кислоты (основания) сильным основанием (кислотой) и слабой кислоты (основания) сильным основанием (кислотой).
- 9) Индикаторы кислотно-основного метода и интервал перехода их окраски.
- 10) Кислотно-основное титрование в неводных средах. Его значение. Принципы подбора растворителя.

- 11) Определение содержания NaOH в водном растворе.
- 12) Определение содержания CH_3COOH в растворе.
- 13) Пользуясь справочной литературой, подберите все возможные индикаторы для титрований:
- а) $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \dots$ б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 14) Определите содержания NaOH и Na_2CO_3 , NaHCO_3 и Na_2CO_3 при совместном присутствии.
- 15) Сделайте расчет для приготовления 200 см^3 0,1н раствора HCl из кислоты, имеющей плотность 1,083.
- 16) Определение анилина.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. ч.1. М., “Высшая школа”. 1989, с. 189.
2. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. М., “Химия”. 1979, с. 123-132.
3. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. ч.1. М., “Мир”, 1979, с. 284-298.
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., “Химия”, 1972, с. 193-311.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. ч.2. М., “Химия”, 1975, с. 164-185.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., “Химия”, 1971.

Составитель: канд. хим. наук, доцент Илья Усмановна Кокшарова

МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ. Методические указания к лабораторным работам по аналитической химии

Редактор

Л.П. Кузнецова

Темплан 2005 г., поз.N_____.

Подписано в печать_____. Формат Н60х34 1/16

Бумага газетная. Печать офсетная. Усл.печ.л. _____.

Уч.-изд.л. _____. Тираж 300 экз. Заказ_____. Бесплатно.

Волгоградский государственный технический университет

400131, Волгоград, просп. им. В.И. Ленина, 28.

РПК "Политехник" Волгоградского государственного технического университета

400131, Волгоград, ул. Советская, 35.