

Глава 3. ОСНОВНЫЕ РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА¹

АРГЕНТОМЕТРИЯ

Аргентометрически определяют галогениды (Cl^- , Br^- и I^-), цианиды и роданиды. Рабочим раствором служит стандартный раствор нитрата серебра AgNO_3 . Эквивалент $\mathcal{E}_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3} = 169,874$.

Нитрат серебра AgNO_3

Свойства. Белое кристаллическое вещество ($M = 169,874$). В чистом виде довольно устойчив, но примеси органических веществ вызывают его разложение с образованием дисперсного черного серебра. Свет сильно ускоряет это разложение. Реактив на коже рук, бумаге и тканях оставляет темные пятна. Влажный препарат, а также его растворы разлагаются на свету, поэтому реактив и его растворы хранят в темных склянках с притертыми пробками. Нитрат серебра хорошо растворим в воде и органических растворителях, почти нерастворим в концентрированной HNO_3 . Препарат марки ч. д. а. содержит не менее 99,8 % AgNO_3 , ч. — не менее 99,75 %.

Перекристаллизация. Химически чистый препарат AgNO_3 получают перекристаллизацией обычного препарата из слабоазотнокислого раствора и последующим высушиванием соли при 150°C в сушильном шкафу до постоянной массы.

Приготовление растворов нитрата серебра

Обычно готовят растворы приблизительной требуемой нормальности, а затем устанавливают их титр по раствору хлорида натрия. Для приготовления 0,1 н. раствора 17 г нитрата серебра растворяют в воде и разбавляют раствор водой до 1 л. Из перекристаллизованного препарата готовят раствор по точной навеске. Растворяют 16,9874 г AgNO_3 в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки. Нормальность раствора точно 0,1 н. и не нуждается в проверке.

Раствор нитрата серебра можно готовить также из чистого металлического серебра (проба 999). Для этого растворяют 10,787 г серебра в 100 мл разбавленной HNO_3 (1:1), не содержащей примеси соляной кислоты. После растворения серебра раствор кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки. Раствор по концентрации точно 0,1 н. и не нуждается в установке титра. Для определения хлоридов по методу Мора он не годится, так как его кислотность по азотной кислоте составляет примерно 0,5 н.

Стандартизация растворов нитрата серебра

Раствор нитрата серебра стандартизируют по раствору хлорида натрия х. ч., по раствору роданида калия или гравиметрическим методом. В случае отсутствия хлорида натрия х. ч. его получают из обычного реактивного препарата.

¹ В главе приняты следующие условные обозначения: M — молекулярная масса; A — атомная масса; \mathcal{E} — эквивалент; ρ — плотность; t — температура.

Хлорид натрия NaCl

Свойства. Белое кристаллическое вещество или мелкий кристаллический порошок; $M=58,443$; $\rho=2,17$; $t_{пл}=801\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{кип}=1439\text{ }^\circ\text{C}$. Плохо растворим в концентрированной HCl. Растворимость NaCl мало возрастает с повышением температуры; при $25\text{ }^\circ\text{C}$ она составляет 36,1 г, а при $100\text{ }^\circ\text{C}$ — 39,6 г. Мало растворим в метаноле (1,41 г в 100 мл при $20\text{ }^\circ\text{C}$), еще меньше в этаноле (0,09 г при $17\text{ }^\circ\text{C}$). Препарат всех квалификаций содержит не менее 99,8 % NaCl.

Перекристаллизация. Насыщенный горячий раствор соли фильтруют, охлаждают льдом и насыщают раствор газообразным хлористым водородом. При этом выпадают кристаллы NaCl. На конец газоподводящей трубки укрепляют воронку для того, чтобы кристаллизирующаяся масса не закупорила выходного отверстия трубки. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз концентрированной HCl, отжимают между листами фильтровальной бумаги, сушат при $110\text{--}115\text{ }^\circ\text{C}$, растирают в ступке в порошок и прокаливают в муфельной печи при $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Прокаливание можно вести и на газовой горелке, поместив тигель в отверстие асбестовой пластинки, закрепленной в наклонном положении, для того, чтобы избежать попадания продуктов сгорания газов, содержащих серу, внутрь тигля.

Перекристаллизовыванный NaCl из воронки Бюхнера можно поместить в выпарительную чашку, подсушить, затем нагреть до кипения и вылить расплавленную массу на совершенно чистую и сухую фарфоровую или керамическую плиту, затем разбить еще теплую застывшую массу на куски и растолочь в фарфоровой ступке. Очищенный препарат хранят в склянке с притертой пробкой неопределенно долгое время, так как он не гигроскопичен. (Обычная поваренная соль гигроскопична вследствие того, что она содержит примесь хлорида магния.)

Если имеется реактив х. ч., то его перед взятием навески следует прокалить при $500\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Приготовление 0,1 н. раствора хлорида натрия. Переводят 5,8443 г хлорида натрия х. ч. в мерную колбу, растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л. Коэффициент нормальности раствора находят делением фактической массы навески на теоретическую (5,8443).

Стандартизация по методу Мора

Отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия в колбу для титрования, добавляют 25 мл воды и 0,5 мл 10 %-ного водного раствора хромата калия K_2CrO_4 . Титрование ведут в присутствии «свидетеля». Для приготовления «свидетеля» в другую такую же колбу помещают также 25,0 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия, 25 мл воды, 0,5 мл 10 %-ного раствора K_2CrO_4 и добавляют 2—3 мл раствора нитрата серебра.

Раствор хлорида натрия титруют раствором нитрата серебра до появления слабой, но вполне ощутимой красно-коричневой окраски, которая сохраняется после сильного взбалтывания и отличается от цвета «свидетеля». Титрование нельзя вести на прямом солнечном свете, так как осадок AgCl разлагается, становясь сиреневым. Титрование при электрическом освещении, когда желтый цвет плохо заметен, не дает хороших результатов.

Вблизи конечной точки титрования осадок AgCl коагулирует, образуя крупные хлопья, оседающие на дно. Последние капли раствора AgNO_3 добавляют медленно, сильно перемешивая раствор для того, чтобы оттитровать адсорбированные ионы Cl^- .

Стандартизация по методу Фаянса

Отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия х. ч. в колбу для титрования, добавляют 25 мл воды, прибавляют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора флуоресцеина (или дихлорфлуоресцеина) и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра до резкого перехода окраски из желто-зеленой в розовую.

Стандартизация по 0,1 н. раствору роданида калия

Отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 в колбу для титрования, добавляют 1 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов, 5 мл разбавленной HNO_3 (1:1) и титруют 0,1 н. раствором роданида калия KSCN до появления слабо-розовой окраски жидкости над осадком, не исчезающей 30 с.

Стандартизация гравиметрическим методом

Отбирают 25,0 мл раствора нитрата серебра в стакан вместимостью 300 мл, добавляют 100 мл воды, 1 мл разбавленной HNO_3 (1:1) и перемешивают. Осаждают ионы Ag^+ на холоду, добавляя медленно при перемешивании 40 мл 0,1 н. раствора HCl . Осаждение AgCl и все последующие операции проводят при затенении. Полученную суспензию нагревают до кипения и перемешивают 1—2 мин для лучшей коагуляции осадка. Дают осадку отстояться и испытывают раствор на полноту осаждения, добавляя к прозрачной жидкости над осадком несколько капель 0,1 н. раствора HCl . Стакан с содержимым оставляют в темном месте на 1—2 ч.

Затем осадок AgCl отфильтровывают, перенося его во взвешенный стеклянный фильтрующий тигель № 3, высушенный при 110—130 °С. Тигель укрепляют в пробке колбы для отсасывания и, соединив ее с водоструйным насосом, осторожно сливают жидкость с осадка по палочке в тигель при слабом отсасывании. Осадок в стакане промывают декантацией 2—3 раза 0,01 н. раствором HCl , затем осадок переносят в тигель. Последние частички осадка снимают со стенок стакана стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок в тигле промывают небольшими порциями 0,01 н. раствора HCl , не взмучивая осадка. Отсасывание не должно быть слишком сильным, чтобы промывная жидкость стекала по каплям. Осадок промывают 1—2 раза небольшими порциями воды. Тигель с осадком высушивают при 110—130 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Первый раз сушат 1—1,5 ч, повторно — 0,5 ч.

Нормальность раствора вычисляют по формуле:

$$N = a \cdot 1,1852 / (v \cdot 0,016987),$$

где a — полученная масса AgCl , г; 1,1852 — фактор пересчета массы AgCl на AgNO_3 ; v — объем раствора, взятый для осаждения AgCl , мл; 0,016987 — теоретический титр 0,1 н. раствора AgNO_3 .

АРСЕНОМЕТРИЯ

В арсенометрии рабочим раствором служит стандартный раствор арсенита натрия NaAsO_2 или арсенит-нитрита натрия $\text{NaAsO}_2 + \text{NaNO}_2$. Растворы арсенита и арсенит-нитрита готовят из мышьяковистого ангидрида и применяют главным образом для определения марганца. Титрование арсенит-нитритом проходит лучше, чем арсенитом.

Триоксид мышьяка (мышьяковистый ангидрид) As_2O_3

Свойства

Белый аморфный порошок или стекловидные куски. Образует различные модификации: кристаллический As_2O_3 — в форме правильных октаэдров или тетраэдров ($\rho=3,86$) или моноклинных игл и листочков ($\rho=3,74$); $M=197,84$. Растворимость в 100 мл воды: 1,2 г при $0^\circ C$ и 10 г при $100^\circ C$, при этом образуется слабая мышьяковистая кислота. Мало растворим в скипидаре, бензоле, немного лучше в этаноле, эфире, хлороформе. Хорошо растворим в растворах щелочных металлов и соляной кислоты (особенно при нагревании).

Очистка мышьяковистого ангидрида

Перекристаллизацию проводят из 20 %-ной горячей соляной кислоты путем охлаждения насыщенного раствора до $0^\circ C$. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают водой и сушат в эксикаторе над серной кислотой до постоянной массы.

Перекристаллизацию можно провести из раствора $NaOH$. Растворяют 10 г гидроксида натрия в 35 мл воды, нагретой до $60-70^\circ C$; хорошо перемешивая, добавляют 50 г мышьяковистого ангидрида. Затем вливают 35 мл воды, через 10—15 мин отфильтровывают. К охлажденному фильтрату при постоянном перемешивании осторожно вливают 35 мл серной кислоты плотностью 1,32. Когда выделившиеся кристаллы выйдут на дно, их отфильтровывают, промывают 120 мл воды и сушат. Выход ~ 40 г.

Приготовление растворов арсенита

Арсенит натрия

Раствор 0,05 н. Помещают 5 г безводного карбоната натрия Na_2CO_3 в стакан вместимостью 500 мл, добавляют 100 мл воды, нагревают до кипения и растворяют в нем $\sim 2,5$ г триоксида мышьяка, непрерывно перемешивая раствор. После охлаждения раствор разбавляют водой до 300 мл, фильтруют и разбавляют водой до 1 л.

Раствор 0,1 н. Растворяют 5 г мышьяковистого ангидрида в небольшом объеме 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Раствор разбавляют водой, нейтрализуют серной кислотой H_2SO_4 (1:2) по фенолфталеину до обесцвечивания и прибавляют 20 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$, растворенные в 500 мл воды. Если появилась розовая окраска, добавляют еще H_2SO_4 до исчезновения окрашивания и разбавляют водой до 1 л. Раствор устойчив в хранении длительное время.

Арсенит-нитрит натрия

Раствор 0,05 н. Растворяют 1,3 г мышьяковистого ангидрида в 25 мл 4 н. раствора гидроксида натрия при слабом нагревании и непрерывном размешивании стеклянной палочкой. Затем раствор разбавляют холодной водой до 200 мл, осторожно добавляют 40 %-ный раствор H_2SO_4 до покраснения лакмусовой бумажки и сверх того еще 0,5—1,0 мл. Избыток H_2SO_4 нейтрализуют бикарбоната натрия $NaHCO_3$ до нейтральной или слабощелочной реакции по лакмусу.

К полученному раствору добавляют 0,85 г нитрита натрия $NaNO_2$, растворенного в 5 мл воды, смесь перемешивают и разбавляют водой до 1 л.

Растворы арсенит-нитрита натрия хранят в бутылках, закрытых резиновой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

Стандартизация растворов арсенита

Стандартизация раствора арсенита натрия по стандартному раствору перманганата калия

В коническую колбу для титрования наливают 5—10 мл концентрированной HNO_3 и кипятят 2—3 мин для удаления оксидов азота. Добавляют воду до 75—100 мл, 5 мл концентрированной H_3PO_4 , 5 мл 1 %-ного раствора нитрата серебра, 10 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 1—2 мин. Охлаждают до комнатной температуры, приливают еще 50 мл воды, а затем пипеткой 25,0 мл стандартного 0,05 н. раствора перманганата калия. Титруют перманганат калия раствором арсенита натрия до появления желтовато-зеленой окраски, не изменяющейся при дальнейшем прибавлении арсенита. Вблизи конечной точки титрования арсенит добавляют по каплям с интервалом 8—10 с. Конечная окраска раствора не такая светло-желтая, как при титровании анализируемой пробы, содержащей железо.

Стандартизация 0,1 н. раствора арсенита натрия по стандартному раствору иода

В колбу для титрования вливают 200 мл воды, прибавляют 25,0 мл 0,1 н. стандартного раствора иода, добавляют 2 мл концентрированной HCl и 2 г сухого бикарбоната натрия NaHCO_3 . После растворения бикарбоната добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором арсенита натрия до обесцвечивания, тщательно перемешивая раствор. Реакция протекает более четко, чем с перманганатом.

Стандартизация раствора арсенита натрия и арсенит-нитрита натрия по стандартному образцу

Для установки титра берут стандартный образец чугуна или стали с содержанием марганца, близким к содержанию его в анализируемом материале. Навеску 0,5—1,0 г чугуна или стали в зависимости от содержания марганца растворяют в 30 мл смеси кислот (125 мл концентрированной H_2SO_4 , 100 мл концентрированной H_3PO_4 , 275 мл концентрированной HNO_3 и 500 мл воды) в конической колбе вместимостью 250 мл при нагревании на песчаной бане. После растворения содержимое колбы кипятят еще 3—5 мин для удаления оксидов азота. Если на дне колбы остаются неразложившиеся частицы, то их разминают сплюснутой на конце стеклянной палочкой, что ускоряет разложение. Осадок графита и диоксида кремния SiO_2 отфильтровывают, прибавив предварительно 25 мл воды.

Полученный раствор доводят водой до 50 мл, добавляют 5 мл 1 %-ного раствора нитрата серебра AgNO_3 , 10 мл 20 %-ного раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, нагревают смесь до слабого кипения и кипятят 30—40 с, но не более 1 мин. Раствор при этом окрашивается в фиолетово-красный цвет. Прекратив нагревание, через 2—3 мин колбу с раствором охлаждают под струей проточной воды, добавляют к раствору 10 мл разбавленной H_2SO_4 (2 : 3) и 5 мл 1 %-ного раствора хлорида натрия NaCl . Титруют раствором арсенита или арсенит-нитрита сначала быстро до просветления, а затем медленно до полного исчезновения розового окрашивания.

Титр раствора по марганцу вычисляют по формуле:

$$T_{\text{Mn}} = a \cdot n / (100 \cdot v),$$

где a — содержание Mn в стандартном образце, %; n — навеска стандартного образца, г; v — объем раствора арсенита или арсенит-нитрита, затраченный на титрование навески стандартного образца, мл.

АСКОРБИНОМЕТРИЯ

В аскорбинометрии рабочим раствором служит стандартный раствор аскорбиновой кислоты, которая окисляется по уравнению:



Аскорбинометрию применяют для определения I_2 , IO_3^- , BrO_3^- , VO_3^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , MnO_4^- , AsO_4^{3-} , ClC_3^- , $ClNH_2$ (хлорамин), ClO^- , Cu^{2+} , Ce (IV), Sn (IV), Ag^+ , Hg^{2+} , H_2O_2 , PbO_2 , $Fe(CN)_6^{3-}$, MnO_2 , $S_2O_8^{2-}$ и ряда органических соединений.

Окислительно-восстановительный потенциал аскорбиновой кислоты при pH 7 и 21 °C равен +0,185 В. Аскорбинометрическое определение Fe^{3+} является одним из лучших, так как при этом не мешают нитраты и фосфаты; присутствие фторидов вызывает незначительную ошибку. Недостатком является малая устойчивость титрованного раствора аскорбиновой кислоты при хранении.

Аскорбиновая кислота $C_6H_8O_6$

Бесцветные пластинчатые кристаллы кислого вкуса, без запаха; $M = 176,12$. Растворяется 1 ч. (по массе) в 5 ч. воды или 40 ч. этанола. Плавится при 192 °C с разложением. Допустимые пределы $t_{пл} = 186—190$ °C. Содержание основного вещества не менее 99,0 %. Эквивалент аскорбиновой кислоты $\mathcal{E} = 88,06$.

Приготовление растворов

Для приготовления 0,1 н. раствора 8,85 г аскорбиновой кислоты растворяют в 1 л воды, к которой добавлено 0,1 г комплексона III и 4 мл концентрированной муравьиной кислоты. Растворы хранят в темных бутылках в прохладном месте (в холодильнике при 0 °C). Титр раствора изменяется не более, чем на 0,1 % за сутки.

Следы металлов ускоряют разложение аскорбиновой кислоты. Поэтому раствор готовят на воде, перегнанной в стеклянном аппарате; комплексон III добавляют для связывания следов металлов. Бактериальное разложение аскорбиновой кислоты устраняют добавлением муравьиной кислоты.

Для определения Fe^{3+} готовят 0,1 н. раствор аскорбиновой кислоты растворением 8,85 г препарата в 0,1 н. растворе HCl, добавляют 100 г роданида аммония NH_4SCN и доводят раствор 0,1 н. раствором HCl до 1 л. Такой раствор довольно устойчив; им можно титровать Fe^{3+} без добавок индикатора, так как роданида аммония вполне достаточно в растворе.

0,01 н. растворы готовят так же, как и 0,1 н., но при этом берут соответственно меньшую навеску аскорбиновой кислоты.

Стандартизация растворов

Стандартизация по соли Мора

Растворяют ~1 г (0,9804 г) соли Мора в 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1), нагревают раствор и окисляют Fe^{2+} добавлением по каплям 3 %-ного пероксида водорода H_2O_2 , кипятят для удаления избытка H_2O_2 и после охлаждения разбавляют водой до 100 мл. Нейтрализуют раствор разбавленным аммиаком NH_4OH (1:1) по каплям до появления

мути $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которую растворяют добавлением по каплям разбавленной HCl (1:1). Раствор нагревают до 40—50 °С и титруют раствором аскорбиновой кислоты до исчезновения красного окрашивания. Если раствор аскорбиновой кислоты приготовлен без добавления роданида аммония, то к титруемому раствору необходимо добавить перед титрованием 10 мл 10 %-ного раствора роданида аммония.

Титр раствора аскорбиновой кислоты можно устанавливать по 0,1 н. раствору железоаммонийных квасцов. Для этого отбирают в колбу 25,0 мл титрованного раствора железоаммонийных квасцов, разбавляют водой вдвое, нейтрализуют аммиаком (1:1) по каплям до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям HCl (1:1), добавляют индикатор, если требуется; нагревают и титруют, как навеску соли Мора.

Кислотность титруемого раствора должна быть в пределах 0,015—0,030 н.

Стандартизация по 0,1 н. раствору иода

В колбу для титрования отбирают 25,0 мл стандартного 0,1 н. раствора иода. Медленно титруют иод раствором аскорбиновой кислоты до перехода бурой окраски в желтую. Добавляют 2 мл 1 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

По раствору иода стандартизуют раствор аскорбиновой кислоты, приготовленный без добавления роданида аммония.

Стандартизация по 0,1 н. раствору иодата калия KIO_3

Отбирают в колбу для титрования 20,0 мл 0,1 н. раствора KIO_3 , прибавляют 1 г сухого иодида калия KI и 5 мл 2 н. раствора HCl . Титруют выделившийся иод раствором аскорбиновой кислоты до исчезновения окраски. Крахмал в данном случае неприменим, так как он уменьшает скорость реакции.

Индикатор в а р и а м и н б л я у. Порошок сине-зеленого или фиолетового цвета, растворим в воде. Для приготовления 1 %-ного раствора растирают в фарфоровой ступке 1 г индикатора с небольшим количеством воды, затем разбавляют водой или 0,1 н. раствором HCl до 100 мл и раствор фильтруют через складчатый фильтр. На каждые 100 мл титруемого раствора прибавляют 0,1—0,2 мл 1 %-ного раствора вариаминбляу.

Вариаминбляу является редокс-индикатором в кислой среде. Окисленная форма имеет синюю или красную окраску; восстановленная форма бесцветна. Переход окраски обратим. Сильные окислители постепенно разрушают индикатор.

При определении Fe^{3+} титрованием аскорбиновой кислотой индикатор добавляют незадолго до наступления точки эквивалентности, так как сильно окисляющий раствор частично разрушает индикатор. Для ускорения реакции титруемый раствор нагревают до 40—50 °С. Титрование с вариаминбляу дает более точные результаты, чем с роданидом аммония.

ДИХРОМАТОМЕТРИЯ

В дихроматометрии рабочим раствором является титрованный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Применяют для титрования Fe^{2+} .

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Оранжево-красные кристаллы; $M=294,19$; $\rho=2,69$; $t_{\text{пл}}=398$ °С. Начинает разлагаться при нагревании выше 700 °С. Кристаллизуется без воды.

Весьма устойчив в сухом виде и в растворенном состоянии. Растворимость в 100 мл воды: при 20 °С 12,4 г; при 100 °С 94,1 г; в этаноле нерастворим. Препарат дихромата любой квалификации содержит не менее 99,8 % $K_2Cr_2O_7$. Титрованные растворы дихромата можно готовить по точной навеске перекристаллизованного реактива.

Дихромат калия не разлагается при кипячении в кислых растворах. В растворе не действует на резину. Следует остерегаться вдыхания его пыли. Работать с ним следует в резиновых перчатках под тягой.

Для перекристаллизации растворяют 100 г дихромата калия в 150 мл воды при нагревании до кипения. Энергично размешивая, раствор выливают в фарфоровую чашку тонкой струйкой для получения мелких кристаллов. Охлаждают раствор ледяной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера. Кристаллы сушат 2—3 ч при 100—105 °С, растирают в порошок и окончательно высушивают при 200 °С в течение 10—12 ч. Чистота 99,97—100,00 % $K_2Cr_2O_7$.

Для получения дихромата калия 300 г хромата калия K_2CrO_4 растворяют в 500 мл воды, раствор фильтруют, прибавляют смесь 117 мл концентрированной HNO_3 с 250 мл воды и перемешивают. Раствор выпаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки, охлаждают, отфильтровывают выпавшие кристаллы с отсасыванием и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Препарат сушат 3 ч при 100—105 °С, затем 10—12 ч при 200 °С.

Эквивалент дихромата калия $E = M:6 = 49,032$. Окислительный потенциал дихромата $E = +1,36$ В.

Приготовление раствора

Для приготовления 0,1 н. раствора требуется 4,9032 г перекристаллизованного дихромата калия растворить в мерной колбе вместимостью 1 л в воде и водой разбавить до метки.

Растворы дихромата часто готовят с заданным титром для определения Fe, FeO или Fe_2O_3 . Если, например, растворить 2,1960 г дихромата в 1 л воды, то такой раствор будет иметь титр по железу $T = 0,0025$ г/мл. Нормальность его $N = 0,04476$.

Стандартизация раствора

Большие количества раствора дихромата готовят приблизительной нормальности, а затем устанавливают их нормальность.

Титр раствора дихромата устанавливают или проверяют по оксиду железа, стандартному образцу железной руды или по чистому железу (фортпианной проволоке).

Для установки титра оксид железа предварительно высушивают при 100—105 °С до постоянной массы. Около 0,2 г оксида железа или стандартного образца железной руды (например, № 1 а) растворяют в 20—25 мл концентрированной HCl с добавлением 10—20 капель 10 %-ного раствора хлорида олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании на песчаной бане до полного растворения, закрыв колбу часовым стеклом. В присутствии $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворение происходит быстрее. Навеску можно растворить также в концентрированной HCl без добавления раствора хлорида олова.

После полного растворения навески (отсутствие темных частичек на дне колбы) раствор разбавляют до объема 30—40 мл водой, нагревают почти до кипения и по каплям при непрерывном размешивании, добавляют 10 %-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ до полного обесцвечивания.

При этом Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} . Избыток $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ допускается не более 1—2 капель. Раствор охлаждают в проточной воде до комнатной температуры и добавляют к нему 10 мл насыщенного раствора хлорида ртути HgCl_2 . Через 10 мин к нему добавляют воду до 200 мл, 25 мл смеси Кнопа (150 мл концентрированной H_2SO_4 вливают в 500 мл воды, после охлаждения добавляют 150 мл концентрированной H_3PO_4 и доводят объем водой до 1 л), добавляют 3—5 капель 1 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют раствором дихромата до перехода окраски раствора из чисто зеленой в серо-зеленую, после чего титруют по одной капле до появления устойчивого фиолетового окрашивания. Титровать можно в присутствии 5 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 . При этом наблюдается переход светло-зеленой окраски в сине-фиолетовую. Зеленая окраска вблизи конечной точки титрования усиливается (цвет иона Cr^{3+}).

В присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора титруют до перехода светло-зеленого окрашивания в красно-фиолетовое (вишнево-красное); применяют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора индикатора.

По расходу дихромата вычисляют его титр по железу.

Для установки титра по чистому железу (фортепианной проволоке) 3—4 навески ее по 0,15—0,20 г растворяют при нагревании в 40—50 мл разбавленной H_2SO_4 (7:9) в колбе с клапаном Бунзена, предварительно добавив в колбу 0,3—0,5 г бикарбоната натрия NaHCO_3 . После полного растворения железа содержимое колбы слегка кипятят, а затем охлаждают, не открывая пробки. Раствор разбавляют водой до 200 мл, добавляют 25 мл смеси Кнопа, две капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют раствором дихромата до появления устойчивого сине-фиолетового окрашивания.

Смесь Кнопа добавляют к титруемому раствору для повышения кислотности и связывания ионов Fe^{3+} , образующихся при титровании, в бесцветный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$. Разбавление титруемого раствора способствует уменьшению интенсивности зеленой окраски от образующихся ионов Cr^{3+} .

БРОМАТОМЕТРИЯ

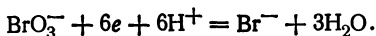
В броматометрии в качестве рабочего стандартного раствора применяют раствор бромата калия (бромноватоокислого калия).

Бромат калия KBrO_3

Белое кристаллическое вещество; $M=167,008$; $\rho=3,24$. При 434°C плавится и разлагается на KBr и O_2 . Бромат калия может вызывать воспламенение этанола и глицерина. Растворимость бромата калия в 100 мл воды: 6,95 г при 20°C , 49,8 г при 100°C . Хранят в банках из оранжевого стекла с притертой пробкой. Может служить исходным веществом для установки титра раствора тиосульфата натрия.

Бромат калия перекристаллизуют из водного раствора и затем высушивают в сушильном шкафу при $150\text{—}180^\circ\text{C}$. Из препарата х. ч. можно готовить титрованные растворы без очистки. Препараты х. ч. и ч. д. а. содержат не менее 99,8 % KBrO_3 , чистые — не менее 99,5 %.

Положительно пятивалентный бром в бромате калия в реакции окисления-восстановления превращается в одновалентный ион бромид:



Окислительно-восстановительный потенциал $E_0=1,42$ В. Эквивалент бромата калия $\mathcal{E}=M:6=27,835$ г.

Приготовление 0,1 н. раствора бромата калия

Для приготовления 0,1 н. раствора 2,7835 г бромата калия х. ч. или перекристаллизованного и высушенного 1—2 ч при 180 °С растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Для определения Sb (III) и As (III) готовят растворы бромата калия с заранее заданным титром. Для определения Sb (III) растворяют в воде 1,3708 г бромата калия и в мерной колбе разбавляют раствор до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует 3 мг Sb(III), $T_{Sb}=0,003000$ г/мл. Для определения As (III) 1,4840 г бромата калия растворяют в воде и доводят объем в мерной колбе до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует 2 мг As (III), $T_{As}=0,002000$ г/мл.

Раствор бромата калия устойчив неограниченно долгое время.

Стандартизация растворов бромата

В случае необходимости титр раствора бромата калия проверяют по раствору тиосульфата натрия, мышьяковистому ангидриду или металлической сурьме.

Стандартизация по раствору тиосульфата натрия

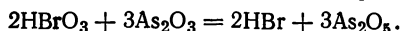
Отбирают пипеткой 25,0 мл приготовленного 0,1 н. раствора бромата калия в колбу для титрования. Прибавляют 5 мл 4 н. раствора HCl или 5 мл разбавленной H₂SO₄ (1:5) и 10 мл 20 %-ного раствора иодида калия KI. Смесь перемешивают, дают постоять 10 мин и разбавляют водой до 150—200 мл. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя вблизи конечной точки титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Стандартизация по мышьяковистому ангидриду

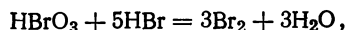
Готовят 250 мл 0,1 н. раствора арсенита натрия. Для этого 1,2365 г мышьяковистого ангидрида As₂O₃ ($\mathcal{E}=49,46$) растворяют в 10—15 мл 1 н. раствора NaOH. Прибавляют к раствору 1 н. раствор H₂SO₄ или HCl до нейтральной или слабощелочной реакции по лакмусу. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, тщательно промывают стакан, в котором проводилось растворение, и воронку водой, после чего доводят раствор в колбе водой до метки и хорошо перемешивают.

Для титрования отбирают пипетой 25,0 мл приготовленного раствора арсенита в колбу для титрования, добавляют 20 мл 24 %-ной соляной кислоты ($\rho=1,12$), прибавляют 5—6 капель 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого, слегка подогревают и титруют 0,1 н. раствором бромата, хорошо перемешивая раствор.

Бромноватая кислота окисляет арсенит:



После окончания окисления арсенита небольшой избыток бромата окисляет накопившийся в растворе бромистый водород:



а выделившийся в результате реакции бром разрушает индикатор—азокраситель и раствор изменяет бледно-розовую окраску на бледно-желтую.

Индикатор разрушается вблизи конечной точки титрования вследствие того, что в месте падения капли бромата создается временный избыток ионов бромата BrO_3^- , что и сопровождается выделением свободного брома. Поэтому вблизи конечной точки добавляют еще 2—3 капли раствора индикатора и титруют далее медленно, хорошо перемешивая раствор после добавления каждой капли раствора бромата.

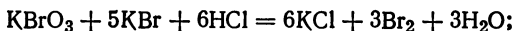
В качестве индикатора вместо метилового оранжевого можно применять метиловый красный, а также 0,1—0,2 %-ные водные растворы красителей: бордо, фуксина, нафтолового сине-черного или бриллиант-понсо 5R.

Стандартизация по сурьме

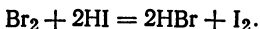
Растворяют 0,13—0,15 г растертой в порошок сурьмы в 15 мл концентрированной H_2SO_4 при нагревании. Раствор по охлаждению разбавляют водой до 100 мл, добавляют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора метилового оранжевого или метилового красного и титруют раствором бромата калия до обесцвечивания. Титр раствора по сурьме получают путем деления навески сурьмы на объем расхода бромата.

БРОМОМЕТРИЯ (БРОМИД-БРОМАТНЫЙ МЕТОД)

Для определения многих органических соединений (фенола, анилина, окси- и аминопроизводных бензола) пользуются смесью бромата с бромидом (KBrO_3 и KBr), которые в кислой среде выделяют свободный бром:



бром в момент выделения бромидует органическое соединение. Избыток брома заменяют иодом, прибавляя в кислый раствор иодид калия:



Иод, выделившийся в количестве, эквивалентном избыточному бром, титруют раствором тиосульфата натрия, добавляя вблизи конечной точки 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Приготовление 0,1 н. раствора бромид-бромата и его стандартизация

Растворяют в воде 2,7835 г бромата калия KBrO_3 и добавляют 10 г бромида калия KBr . После растворения солей раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят водой до метки.

Титр раствора устанавливают иодометрически. Отбирают 25,0 мл раствора бромид-бромата в колбу для титрования и прибавляют 25 мл концентрированной HCl . Прибавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия KI и через 3 мин оттитровывают выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Для определения Al в магниевых сплавах с применением 8-оксихинолина применяют 0,5 н. раствор бромид-бромата. Для приготовления такого раствора ~14 г KBrO_3 и 50 г KBr растворяют в воде, раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 л.

Для стандартизации раствора отбирают калиброванной пипеткой 5,00 мл раствора бромид-бромата в колбу для титрования, добавляют 40 мл воды, 10 мл 10 %-ного раствора KI и 20 мл разбавленной HCl

(1:1). Закрыв колбу резиновой пробкой, хорошо перемешивают, дают постоять 3 мин, разбавляют водой до ~150 мл и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, до тех пор, пока бурая окраска иода не станет светло-желтой. Затем добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

ВАНДАТОМЕТРИЯ

В ванадатометрии титрованным рабочим раствором является раствор ванадата аммония (ванадиевокислого аммония) NH_4VO_3 .

Ванадат аммония NH_4VO_3

Белые или светло-желтые кристаллы; мало растворим в воде, этаноле, ацетоне и эфире. $M=116,98$. Растворимость ванадата аммония в воде: 0,65 г при 18 °С; 6,7 г при 70 °С в 100 мл (наибольшая растворимость). Аммиак повышает растворимость ванадата, соли аммония понижают ее; в насыщенном растворе хлорида аммония ванадат не растворяется. Водные растворы ванадата разлагаются вследствие гидролиза и желтеют. При температуре выше 135 °С в вакууме ванадат начинает терять NH_3 . При прокаливании на воздухе разлагается на NH_3 , H_2O и V_2O_5 .

Технический препарат ванадата аммония содержит K^+ , Na^+ , Al^{3+} , Sr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и катионы других металлов, от которых он очищается перекристаллизацией. Для этого растворяют 100 г ванадата в смеси 1500 мл воды и 60 мл концентрированного аммиака при нагревании до 70 °С (не выше), дают раствору постоять 40 мин и фильтруют через складчатый фильтр, предварительно добавив к смеси 2 г активированного угля.

К фильтрату добавляют 20 г сухого хлорида аммония NH_4Cl (или 150 г NH_4NO_3), охлаждают до 0 °С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 2 %-ным раствором NH_4Cl (или дистиллированной водой), а затем этанолом и сушат при 20—25 °С (не выше); выход ~70 г препарата ч. д. а.

В продажных реактивах марки ч. д. а. содержится не менее 99 %, а в чистых — не менее 98 % NH_4VO_3 . Грамм-эквивалент ванадата аммония равен его молекулярной массе, так как ион VO_3^- при окислении принимает 1 электрон и пятивалентный ванадий при этом восстанавливается до четырехвалентного.

Приготовление растворов ванадата аммония

Чаще всего в аналитической практике применяют 0,1; 0,05; 0,01 и 0,001 н. растворы ванадата аммония. Для приготовления 0,1 н. раствора ~11,7 г ванадата аммония помещают в чистый литровый стакан и приливают 150—200 мл воды. Затем добавляют небольшими порциями 150 мл концентрированной H_2SO_4 при непрерывном энергичном помешивании; при этом вначале выпадает пентаоксид ванадия — бурый осадок, который в дальнейшем растворяется в H_2SO_4 при перемешивании. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и, тщательно обмыв стенки стакана, в котором производилось растворение, доводят объем водой до метки и перемешивают. Кислотность полученного раствора составляет ~6 н.

Растворы ванадата меньшей концентрации готовят растворением меньшей навески в 6 н. H_2SO_4 . Растворы ванадата хранят на рассеянном свете в склянке с хорошо закрытой пробкой. Титр ванадата устойчив в течение нескольких лет.

Стандартизация растворов ванадата аммония

Растворы ванадата аммония стандартизуют по соли Мора, фортепианной проволоке, серноокислому гидразину, а также по оксиду железа или стандартному образцу железной руды; стандартизуют и по оксалату натрия.

Стандартизация по соли Мора

Для стандартизации 0,1 н. раствора ванадата аммония берут несколько навесок соли Мора по 1 г, предварительно растертых в ступке, и растворяют каждую из них в 25—30 мл воды, к которой добавлено 5 мл концентрированной H_2SO_4 . Прибавляют 3—5 капель 0,1 %-ного раствора фенилантрахиловой кислоты и титруют Fe^{2+} раствором ванадата до изменения цвета раствора от бледно-голубого к вишнево-красному.

В качестве индикатора применяют также дифениламин или дифениламиносульфонат натрия. К титруемому раствору добавляют 5 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют до перехода бесцветной окраски в сине-фиолетовую. После добавления 3—5 капель 1 %-ного водного раствора дифениламиносульфоната натрия титруют до появления красно-фиолетового окрашивания. Такие же навески соли Мора оттитровывают раствором дихромата известной нормальности, применяя тот же индикатор, с которым титровали раствором ванадата.

Нормальность раствора ванадата вычисляют по формуле:

$$N = vN_{K_2Cr_2O_7} a_1 / (v_1 a),$$

где N — нормальность раствора ванадата; $N_{K_2Cr_2O_7}$ — нормальность раствора дихромата; v — израсходованный объем раствора дихромата; a_1 — навеска соли Мора, взятая для титрования раствором ванадата; v_1 — израсходованный объем раствора ванадата; a — навеска соли Мора, взятая для титрования раствором дихромата.

Если навески соли Мора были взяты одинаковыми, то множители a_1 и a сокращаются и формула принимает вид:

$$N = vN_{K_2Cr_2O_7} / v_1.$$

Удобно устанавливать нормальность раствора ванадата по 0,1 н. раствору соли Мора. Для этого оттитровывают растворами ванадата и дихромата одинаковые объемы (25,0 мл) раствора соли Мора с одним и тем же индикатором и вычисляют нормальность по выше указанной формуле.

Стандартизация по раствору дихромата калия через соль Мора

Отбирают 25,0 мл титрованного раствора (0,1 н.) $K_2Cr_2O_7$, добавляют 25 мл смеси Кнопа, воду до ~150 мл, 5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантрахиловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до перехода фиолетовой окраски в зеленую.

Отбирают 25,0 мл стандартизируемого раствора ванадата, добавляют 25 мл смеси Кнопа, 40 мл разбавленной H_2SO_4 (1:3), воду до ~150 мл, 5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантрахиловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до перехода окраски из фиолетовой в зеленую.

Если объемы растворов $K_2Cr_2O_7$ и NH_4VO_3 отбирают одной и той же пипеткой, то нормальность вычисляют по формуле:

$$N_{NH_4VO_3} = N_{K_2Cr_2O_7} v_2 / v_1,$$

где v_2 — объем соли Мора, пошедшей на титрование раствора ванадата, мл; v_1 — объем соли Мора, пошедшей на титрование раствора дихромата, мл.

Стандартизация по фортепианной проволоке

Помещают в колбу 0,15 г обрезков фортепианной проволоки, добавляют 0,5—1,0 г бикарбоната натрия NaHCO_3 , 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1:5) и сразу же закрывают колбу пробкой с клапаном Бунзена или с трубкой, дважды согнутой под прямым углом. Внутри колбы эта трубка оканчивается непосредственно под пробкой, а наружный длинный конец ее погружают в стакан или колбу с насыщенным раствором бикарбоната натрия.

Колбу с навеской нагревают на песчаной бане до полного растворения железа (проволоки), затем охлаждают. Конец трубки должен все время находиться в растворе бикарбоната. При охлаждении происходит периодическое засасывание раствора бикарбоната в колбу и в результате взаимодействия его с кислотой выделяется CO_2 , который вытесняет воздух из колбы, чем предохраняет двухвалентное железо от окисления. К остывшему раствору добавляют 3 капли 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют раствором ванадата аммония до появления вишнево-красного окрашивания. Можно титровать также с дифениламиноом или дифениламиносульфонатом натрия.

Титр раствора ванадата аммония по железу вычисляют по формуле:

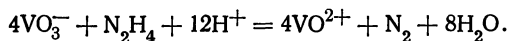
$$T_{\text{Fe}} = na / (100 \cdot v),$$

где n — навеска фортепианной проволоки, г; a — содержание железа в фортепианной проволоке, %; v — объем раствора ванадата аммония, израсходованный при титровании, мл.

Стандартизация по серноокислому гидразину

Точную навеску дважды перекристаллизованного и высушенного над H_2SO_4 серноокислого гидразина $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (М. 130,12) растворяют в избытке 0,1 н. раствора ванадата аммония, и избыток его оттитровывают 0,1 н. раствором соли Мора.

В кислой среде ванадат аммония окисляет гидразин по уравнению:



На 1 моль гидразина затрачивается 4 экв. ванадата.

Помещают 0,15—0,30 г серноокислого гидразина в колбу для титрования и прибавляют соответственно 25,0 или 50,0 мл 0,1 н. раствора ванадата аммония, отмеренные бюреткой или пипеткой. Нагревают раствор до 60—80 °С, хорошо перемешивая, до прекращения выделения пузырьков азота. Раствор охлаждают и, добавив к нему 3—5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты, титруют избыток ванадата аммония 0,1 н. раствором соли Мора до исчезновения вишнево-красного окрашивания. Затем устанавливают соотношение нормальностей растворов ванадата аммония и соли Мора (K) путем титрования такого же объема раствора ванадата аммония раствором соли Мора в присутствии 3 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты.

Нормальность раствора ванадата вычисляют по формуле:

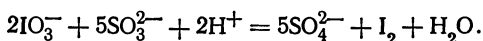
$$N = a \cdot 1000 / [32,53 (v_1 - v_2) K],$$

где N — нормальность раствора ванадата аммония; a — навеска гидразина, г; 32,53 — экв. гидразина; v_1 — объем раствора ванадата, добавленный к гидразину, мл; v_2 — объем раствора соли Мора, израсходо-

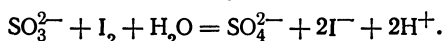
ванный на титрование избытка ванадата аммония, мл; K — коэффициент пересчета соли Мора на ванадат аммония.

ИОДАТОМЕТРИЯ

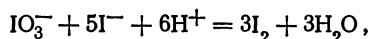
В иодатометрии рабочим титрованным раствором служит раствор иодата калия KIO_3 или раствор смеси иодата калия KIO_3 с иодидом калия KI . Окисление иодатом в зависимости от условий протекает различно. Сернистая кислота (при определении серы в чугунах и сталях) в кислой среде окисляется сначала с восстановлением иодата до свободного иода:



Выделившийся иод восстанавливается далее до иодида (I^-) находящимся в избытке сульфитом:

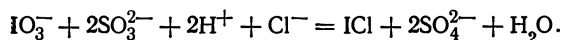


После того как ионы сульфита будут полностью окислены, избыточная капля раствора KIO_3 вызовет выделение свободного иода:

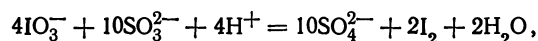


вследствие чего появляется синее окрашивание раствора, содержащего крахмал. В этой реакции эквивалент KIO_3 $\mathcal{E} = M:6 = 35,667$.

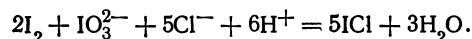
При титровании в сильнокислой среде (3,5—4,0 н. HCl) иодид восстанавливается до однохлористого иода:



Индикатором в этом случае служит хлороформ или четыреххлористый углерод. Окисление протекает в две стадии: сначала выделяется свободный иод:



а затем иод вступает в реакцию с иодидом:



Таким образом, элементарный иод, выделившийся вначале, затем переходит в однохлористый иод ICl . Поэтому окраска хлороформа или четыреххлористого углерода во время титрования (при сильном избытке) постепенно становится интенсивной, а затем начинает слабеть и совсем исчезает. Эквивалент KIO_3 в этом случае $\mathcal{E} = M:4 = 53,50$.

Иодат калия KIO_3

Белое кристаллическое вещество; $M = 214,00$; $\rho = 3,89$. При $560^\circ C$ плавится, при дальнейшем нагревании разлагается. Растворимость в 100 мл воды: 4,7 г при $0^\circ C$; 8,13 г при $20^\circ C$; 32,3 г при $100^\circ C$. Нерастворим в этаноле. При хранении на воздухе влагу не поглощает. Хранят в банках оранжевого стекла. Реактивы х. ч. или ч. д. а. содержат не менее 99,8 % KIO_3 , марки ч. — не менее 99,5 %.

Для перекристаллизации растворяют 150 г соли в 1 л нагретой до $70-80^\circ C$ воды, фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и промывают на воронке 50 мл воды, сушат на воздухе при $30-40^\circ C$ и хранят в хорошо закрытой склянке

оранжевого стекла. Перед взятием навески препарат высушивают в сушильном шкафу при 150—180 °С.

Приготовление растворов и их стандартизация

Из иодата калия х. ч. или перекристаллизованного и высушенного при 180 °С можно готовить растворы по точной навеске. Для приготовления 0,1 н. раствора 3,5667 г KIO_3 для титрования в кислой среде или 5,3500 г для титрования в сильносолянокислой среде растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе вместимостью 1 л до метки.

Для определения серы в чугунах и сталях при сжигании навески в токе кислорода применяют 0,0025 н. раствора иодид-иодатной смеси. Растворяют 0,0892 г KIO_3 , 17 г KI и 0,4 г KOH в воде и разбавляют раствором до 1 л в мерной колбе. Титр раствора устанавливают по стандартному образцу чугуна или стали в условиях ведения анализа.

Растворы иодата (а также иодид-иодата) очень устойчивы.

Стандартизация 0,1 н. раствора по олову

Титрование проводят в сильносолянокислой среде в присутствии органического растворителя. Растворяют 0,15 г чистого металлического олова в 20 мл концентрированной HCl в колбе для титрования с притертой пробкой. Раствор разбавляют водой до 50 мл, добавляют 50 мл концентрированной HCl , 5 мл хлороформа или четыреххлористого углерода и титруют 0,1 н. раствором KIO_3 , прибавляя его небольшими порциями. После прибавления каждой порции раствора KIO_3 колбу закрывают притертой пробкой и сильно взбалтывают. Окраска хлороформа сначала становится фиолетовой, затем темнеет, после чего начинает светлеть и в точке эквивалентности полностью исчезает.

Титр раствора по олову находят делением массы навески олова на число миллилитров раствора KIO_3 , затраченное на ее титрование.

Стандартизация раствора по сульфату гидразина

Берут 3—4 навески высушенного при 120 °С сульфата гидразина $H_2N-NH_2 \cdot H_2SO_4$ ($M=130,12$) в колбы для титрования с притертыми пробками. Прибавляют к навескам по 50 мл воды и растворяют их. Добавляют в одну из них 45 мл концентрированной HCl , закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 мин в темноте. Затем добавляют 5—6 мл хлороформа или четыреххлористого углерода и быстро титруют 0,1 н. раствором KIO_3 , энергично встряхивая содержимое колбы. Органический растворитель, окрашенный в фиолетовый цвет, постепенно обесцвечивается. В конце титрование замедляют и тщательно наблюдают окраску органического растворителя. Переход окраски через темно-красную в желтую.

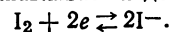
Нормальность вычисляют по формуле:

$$N = a \cdot 1000 / (130,13 \cdot v),$$

где a — навеска сульфата гидразина, г; 130,13 — эквивалент сульфата гидразина; v — объем раствора KIO_3 , израсходованный на титрование, мл.

ИОДОМЕТРИЯ

В иодометрии используется превращение элементарного иода в ионы I^- , или наоборот. Рабочими титрованными растворами служат раствор иода и тиосульфата натрия. Иод является слабым окислителем, он восстанавливается до I^- -иона:



Эта реакция обратима. $E_0 = +0,53$ В.

Иодом окисляются только те вещества, которые имеют меньший потенциал. Ионы иода сильными окислителями окисляются до свободного иода. При этом каждый ион или атом иода теряет или принимает один электрон. Следовательно, эквивалент иода равен его атомной массе: $\mathcal{E} = A = 126,904$.

Иод

Блестящие темно-серые кристаллы с металлическим блеском. Легко сублимируется. Пары иода имеют фиолетовую окраску. $M = 126,904$. Растворимость иода в 100 мл воды: 0,016 г при 0 °С; 0,096 г при 60 °С; 0,33 г при 90 °С. Хорошо растворим в растворах KI и KBr, а также в этаноле (20,5 г при 15 °С). Растворы иода в водных растворах KI и KBr, этаноле и эфире бурого цвета; в хлороформе, сероуглероде, четыреххлористом углероде — фиолетовые. Иод хранят в банках из темного стекла с притертой пробкой. Улетучивается при обыкновенной температуре, пары его ядовиты и действуют на слизистые оболочки: по запаху напоминает бром.

Препарат ч. д. а. содержит не менее 99,8 % I_2 , чистый — не менее 99,5 %. Имеющийся в продаже иод может содержать примеси ICl, IBr, ICl_3 , а также воду. Очищают иод от примесей возгонкой (сублимацией).

Приготовление 0,1 н. раствора иода

Иод растворяют в растворе иодида калия. Закрытый бюкс с возогнанным иодом взвешивают на аналитических весах и затем иод осторожно пересыпают через воронку с короткой трубкой в мерную колбу. Бюкс закрывают крышкой, а воронку быстро смывают приготовленным раствором иодида калия и затем промывают водой из промывалки, колбу закрывают пробкой. После этого взвешивают бюкс второй раз, чтобы найти по разности массу иода.

Иод легко растворяется в растворе иодида калия. Иодида калия должно быть в 2—3 раза больше навески иода. Если, например, навеска иода была 12,7 г, то иодида калия нужно взять ~30 г. Это количество KI растворяют в 250—300 мл воды. Раствор иода не разбавляют водой до тех пор, пока не убедятся в том, что весь иод растворился. Так как растворы иода интенсивно окрашены в буро-красный цвет, то для того чтобы установить весь ли иод растворился, раствор необходимо рассматривать на свет. Нерастворившийся иод собирается на дне колбы в виде черных частичек или иногда образует пленку, плавающую на поверхности раствора, с характерным металлическим блеском. Если через 15—20 мин остался еще нерастворенный иод, следует добавить в колбу еще ~2 г кристаллического иодида калия. Закрыв колбу, но не взбалтывая содержимое, ее наклоняют так, чтобы кристаллы иода и иодида калия оказались в одном месте. Вокруг кристаллов иода образуется зона концентрированного раствора иодида калия, и они быстро растворяются.

После полного растворения иода раствор разбавляют водой до метки и вычисляют его титр делением навески иода на объем раствора. Защищенный от действия света и закрытый притертой пробкой раствор иода сохраняется длительное время без изменений титра. 0,1 н. раствор иода, содержащий не менее 4 % иодида калия, весьма устойчив.

Чаще готовят растворы иода приблизительной нормальности, а затем устанавливают их титр. Для приготовления 0,1 н. раствора 12,7 г иода растворяют в 300 мл водного раствора 40 г иодида калия и раз-

бавляют раствор водой до 1 л. После 2—3 дней выстаивания устанавливают нормальность раствора. Для приготовления 0,05 н. раствора 6,4 г иода растворяют в 150 мл водного раствора 20 г иодида калия и разбавляют водой до 1 л. После выстаивания в течение 2—3 дней устанавливают его нормальность.

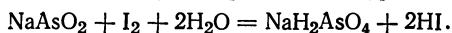
0,02 и 0,01 н. растворы готовят разбавлением 0,1 н. раствора в 5 или 10 раз. Отбирают пипеткой 100 мл 0,1 н. раствора в мерную колбу вместимостью 0,5 или 1 л и разбавляют водой до метки. Эти растворы иода мало устойчивы, их концентрацию контролируют ежедневно.

Стандартизация раствора иода

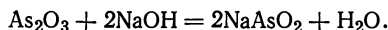
Раствор иода стандартизируют по мышьяковистому ангидриду As_2O_3 , по раствору тиосульфата натрия или по подходящему серосодержащему стандартному образцу. Наиболее точные результаты получают при стандартизации по мышьяковистому ангидриду.

Стандартизация раствора иода по мышьяковистому ангидриду

Иод взаимодействует с арсеником по уравнению:



Арсенит натрия получают растворением мышьяковистого ангидрида в растворе гидроксида натрия:



Для установки титра раствора иода готовят титрованный раствор арсенита натрия. Растворяют 1,2365 г As_2O_3 в 10—15 мл 1 н. раствора $NaOH$ при слабом нагревании. Прибавляют 1 н. раствор HCl или H_2SO_4 до нейтральной или слабощелочной реакции по лакмусу. Добавляют 100—150 мл 4 %-ного раствора бикарбоната натрия $NaHCO_3$ и доводят объем раствора в мерной колбе до 250 мл. Раствор бикарбоната натрия готовят без подогревания. Он не должен окрашивать фенолфталеин, в противном случае к нему добавляют по каплям кислоту до обесцвечивания.

Отбирают 25,0 мл раствора иода и титруют его приготовленным раствором арсенита натрия. Сначала титрование ведут без индикатора до тех пор, пока цвет раствора иода не станет светло-желтым, после чего добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титровать до полного обесцвечивания.

Можно поступать и наоборот — титровать раствором иода раствор арсенита или отдельные навески арсенита.

Взвешивают на аналитических весах ~0,15 г As_2O_3 , растворяют их в 10 мл 1 н. раствора $NaOH$ и добавляют 15 мл 1 н. раствора H_2SO_4 (она должна быть в избытке). Вливают 50 мл воды, содержащей 2 г бикарбоната натрия, добавляют раствор крахмала и титруют раствором иода до появления синего окрашивания.

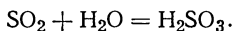
Стандартизация раствора иода по стандартному раствору тиосульфата натрия

Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора иода в колбу для титрования, добавляют 20—30 мл воды и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до желтой окраски. Затем добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титровать синий раствор до полного обесцвечивания. Раствор крахмала добавляют вблизи конечной точки титрования, когда иода в растворе останется очень мало. Если крахмал прибавить

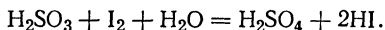
раньше, когда иода в растворе еще много, то образуется соединение иода с крахмалом, которое медленно реагирует с тиосульфатом, поэтому легко перетитровать.

Стандартизация раствора иода по серусодержащим стандартным образцам

При определении серы в металлах и сплавах иодометрическим способом титр раствора иода устанавливают по стандартному образцу металла или сплава с известным содержанием серы. Навеску образца сжигают в электрической печи в токе кислорода (в фарфоровой трубке), причем сера окисляется до SO_2 . Выделяющиеся при сжигании газы (вместе с SO_2) пропускают через поглотитель с водой. Образуется сернистая кислота:



Сернистую кислоту титруют раствором иода в присутствии крахмала до слабого посинения (со «свидетелем»):



Титр раствора иода (обычно 0,01 или 0,005 н.) рассчитывают на серу. Титруют три отдельные навески стандартного образца (по 0,5—1,0 г), если результаты близко сходятся, берут среднее из них и вычисляют титр раствора по сере.

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Бесцветное кристаллическое вещество. $M = 248,18$; $\rho = 1,75$. Хорошо растворим в воде, плохо — в этаноле. При 56°C плавится в своей кристаллизационной воде, при 100°C теряет воду; при прокаливании распадается на Na_2S и Na_2SO_4 . Кислотами разлагается с выделением S и SO_2 . Имеющийся в продаже препарат ч. д. а. содержит не менее 99,0 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чистый — не менее 98 %.

Технический тиосульфат (гипосульфит), применяемый в фотографии, загрязнен примесями, поэтому его очищают перекристаллизацией. Даже ч. д. тиосульфат не соответствует формуле $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, поэтому сначала готовят 0,1 н. раствор, затем устанавливают его титр.

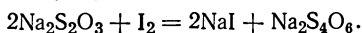
Для очистки 700 г технического тиосульфата натрия растворяют в 300 мл воды при нагревании. Горячий раствор фильтруют и охлаждают снегом или льдом до 0°C при непрерывном помешивании. При этом выделяются довольно мелкие кристаллы, их отфильтровывают и еще раз перекристаллизовывают.

Для получения препарата, содержащего 99,99 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ очищенную перекристаллизацией соль растирают в ступке с этанолом. Полученную жидкую массу сливают в воронку с фильтром, дают этанолу стечь, промывают соль абсолютированным этанолом и затем эфиром. Препарат оставляют на фильтре в воронке на сутки, прикрыв его фильтровальной бумагой. Готовый препарат хранят в сухой банке с притертой пробкой.

Тиосульфат натрия можно приготовить из сульфита натрия. Растворяют 100 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл воды, добавляют 14 г тонкостертой и смоченной этанолом черенковой серы или серного порошка. Без смачивания этанолом порошок серы плавает на поверхности раствора. В колбе с обратным холодильником смесь кипятят до тех пор, пока сера не перестанет растворяться. Нерастворившийся остаток серы отфильтровывают. Раствор выпаривают до появления кристаллической пленки

и охлаждают. Выделившиеся кристаллы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отсасывают и сушат на воздухе.

Тиосульфат взаимодействует с иодом по уравнению:

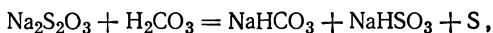


Эквивалент тиосульфата натрия равен его молекулярной массе:
 $E = 248,18$.

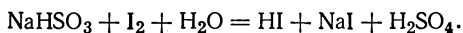
Приготовление раствора ^и тиосульфата натрия

Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора тиосульфата натрия взвешивают ~24,8 г реактива на часовом стекле или в стакане на техникохимических весах и всыпают в чистую мерную колбу или литровую склянку. Разбавляют водой до 1 л и перемешивают. Дистиллированную воду для приготовления раствора употребляют свежепрокипяченную (или предварительно прокипяченную и охлажденную). Склянка для раствора должна быть тщательно вымыта: если она мылась хромовой смесью или какой-либо кислотой, то ее следует после этого промыть водой, а затем раствором карбоната или бикарбоната натрия для удаления остатков кислоты. В противном случае следы кислоты будут способствовать разложению тиосульфата — образованию мути.

Нормальность раствора тиосульфата натрия в течение первых 10 дней после приготовления несколько увеличивается, поскольку тиосульфат реагирует с угольной кислотой, растворенной в воде, с образованием бисульфита натрия:



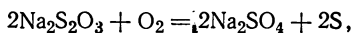
который реагирует с иодом по уравнению:



Следовательно, из 1 экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ получается 2 экв NaHSO_3 , так как 1 экв $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равен 1 молю, а 1 экв NaHSO_3 равен $1/2$ моля. Поэтому устанавливать титр раствора тиосульфата натрия следует не раньше, чем через 10 сут после его приготовления. Если же раствор приготовлен на свежепрокипяченной дистиллированной воде, то установку титра можно производить через день после его приготовления.

Для повышения устойчивости раствора тиосульфата натрия к нему прибавляют 0,1 г карбоната натрия на 1 л раствора. Растворы тиосульфата натрия хранят в бутылках, закрытых пробкой с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью или аскаритом, для защиты от CO_2 воздуха.

При длительном хранении титр раствора тиосульфата натрия медленно уменьшается вследствие окисления тиосульфата натрия кислородом воздуха:

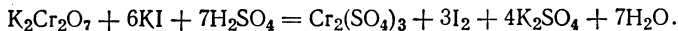


а также из-за разложения его тиобактериями. В качестве антисептика на 1 л раствора добавляют 10 мг иодида ртути HgI_2 и, кроме того, защищают от действия света, так как он благоприятствует развитию тиобактерий.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату

Дихромат в кислой среде выделяет из иодида калия свободный иод в эквивалентном количестве. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата:



Эквивалент дихромата калия $\mathcal{E} = M : 6 = 49,032$.

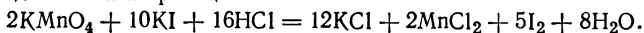
Для установления нормальности 0,1 н. раствора тиосульфата натрия в три колбы вместимостью 250 мл берут точные навески дихромата калия по $\sim 0,125$ г. В колбы приливают по 10 мл воды и после растворения навески, непосредственно перед титрованием, добавляют иодид калия в четырехкратном количестве по отношению к навеске дихромата ($\sim 0,5$ г), взвешивая его на теххимических весах. Затем добавляют 15 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4 (по объему), закрывают колбу часовым стеклом для предотвращения улетучивания иода и выдерживают 10 мин, для того чтобы закончилась реакция между дихроматом и иодидом калия. Колбу ставят в темное место, чтобы избежать частичного окисления иодида калия кислородом воздуха.

К раствору с выделившимся иодом добавляют 100—150 мл воды и титруют раствором тиосульфата. Раствор при этом постепенно светлеет; после того, как он станет светло-желтым, добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дальше продолжают титровать по каплям, перемешивая после добавления каждой капли. Титруют до исчезновения синей окраски раствора. Так как образуется ион Cr^{3+} , то раствор приобретает зеленоватую окраску, которая затрудняет наблюдение за исчезновением синего окрашивания. Если зеленая окраска очень интенсивна, раствор разбавляют водой.

Нормальность раствора тиосульфата можно установить также по 0,1 н. раствору дихромата. Для этого отбирают пипеткой или бюреткой 3—4 порции по 25,0 мл 0,1 н. раствора дихромата в колбы для титрования, в которых находится по 10—12 мл 10 %-ного (по объему) раствора H_2SO_4 и по 5—7 мл 20 %-ного свежеприготовленного раствора иодида калия KI . Дихромат вводят сначала в одну колбу, выдерживают ее 5—10 мин в темном месте для завершения реакции, затем разбавляют водой до ~ 200 мл и титруют раствором тиосульфата. По достижении светло-желтого окрашивания добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование тиосульфатом, добавляя его по каплям, каждый раз хорошо перемешивая раствор до перехода синей окраски в светло-зеленую. Чтобы проверить, не перетитрован ли раствор, к нему добавляют одну каплю (не больше!) 0,1 н. раствора дихромата, при этом должна вновь появиться синяя окраска.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия по раствору перманганата калия

Метод основан на реакции:



Тиосульфатом оттитровывают иод, выделившийся в эквивалентном количестве при окислении иодида калия перманганатом.

В стакан всыпают 2—3 г иодида калия KI , растворяют в небольшом количестве воды и прибавляют 5 мл разбавленной HCl (1 : 5). Приливают (точно!) 20,0 или 25,0 мл 0,1н. раствора перманганата и перемешивают. При этом раствор приобретает коричневую окраску от выделившегося иода. Прибавляют воду до ~ 100 мл и титруют раствором тиосульфата до слабо-желтого окрашивания, затем добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до полного обесцвечивания.

Стандартизация по оксиду меди CuO

Для получения оксида меди CuO прокаливают нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 300—400 °С до постоянной массы.

Растворяют при нагревании на водяной бане 7,954 г приготовленной CuO в 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и разбавляют после охлаждения в мерной колбе водой до 1 л; получают 0,1 н. раствор меди. Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора в колбу для титрования, разбавляют до ~100 мл водой, добавляют 10 мл 20 %-ного раствора иодида калия и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Применять для этой цели сульфат меди не следует из-за нестабильности содержания кристаллизационной воды в составе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Индикаторы

Крахмал растворимый ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_x. Белый или желтоватый порошок без вкуса и запаха; $M = (162)_x$. Нерастворим в холодной воде, в этаноле и в эфире; растворим в кипящей воде. Растворимый крахмал представляет собой продукт неполного кислотного гидролиза крахмала.

Раствор 0,5 %- или 1 %-ный. Растирают в фарфоровой ступке 5 или 10 г растворимого крахмала со 100 мл горячей воды. Растертую кашку вливают при помешивании в 900 мл кипящей воды, прибавляют 2 капли концентрированной HCl и кипятят 3—5 мин. По охлаждении и отстаивании в течение суток, если в нем окажутся сгустки, фильтруют. Раствор представляет собой прозрачную или слабоопалесцирующую жидкость. Растворы крахмала сохраняются в прохладном месте 10—12 сут. Растворы крахмала годны к употреблению до тех пор, пока они дают с иодом синее окрашивание. Если окраска раствора получается бурая, раствор следует заменить свежеприготовленным. С крахмалом нельзя титровать горячие растворы, так как при нагревании синяя окраска исчезает.

Стабильный раствор крахмала. Для приготовления раствора, устойчивого при длительном хранении, в качестве растворителя применяют этиленгликоль или глицерин. Готовят 2—3 %-ные растворы. В колбу из жаропрочного стекла помещают растворитель и навеску крахмала, нагревают смесь на песчаной бане при 180—190 °С до полного растворения крахмала, непрерывно взбалтывая. Охлажденный раствор применяют в качестве индикатора, добавляя две капли на 10 мл титруемого раствора. Раствор крахмала в этиленгликоле дает более точный переход окраски, чем в глицерине.

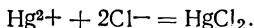
Сухой препарат крахмала. Смешивают крахмал и мочевину (1 : 19), смачивают смесь кислотом ($t_{\text{кип}} = 132$ °С) и кипятят в колбе с обратным холодильником. После охлаждения сухую твердую массу измельчают в порошок. При титровании сухой порошок добавляют на кончике шпателя. Мочевина растворяется, а крахмал дает суспензию и ведет себя, как обычно.

Органические растворители. Кроме крахмала, в иодометрии (особенно в микроанализе) применяют органические растворители, нерастворимые в воде, например, четыреххлористый углерод CCl_4 , хлороформ CHCl_3 , сероуглерод CS_2 , бензол C_6H_6 . Они растворяют иод с очень интенсивной окраской, позволяющей обнаружить иод в очень малых количествах. Так, бензол представляет собой в три раза более чувствительный индикатор, чем крахмал. Титрование в этом случае ведут в небольших склянках с хорошо притертыми пробками. После добавления порции титрованного раствора склянку закрывают, смесь энергично взбалтывают и дают отстояться. Титрование продолжают до появления или исчезновения окрашивания в слое органического растворителя.

МЕРКУРИМЕТРИЯ

Для меркуриметрических определений готовят титрованные растворы нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Определение галогенидов, цианидов и роданидов основано на образовании малодиссоциирующего соединения, например, хлорида ртути HgCl_2 :



Эквивалент $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\mathcal{E} = M:2 = 171,31$.

Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Бесцветное кристаллическое вещество с запахом азотной кислоты. Расплавляется на воздухе. $M=342,62$; $t_{\text{пл}}$ безводной соли 79°C . Хорошо растворим в воде, но при этом гидролизует. Ядовит!

Для получения соли к нагретой до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ смеси 100 мл концентрированной HNO_3 и 60 мл воды добавляют 100 мл металлической ртути марки P1 или P2, перемешивают и нагревают, добавляя через каждые 20—30 мин по 10 мл разбавленной HNO_3 (1:1) до полного растворения ртути и окисления ее до Hg^{2+} (проба не должна давать мути от добавления разбавленной HCl).

Раствор упаривают на водяной бане при 70°C до образования небольшой пленки, которую разбивают стеклянной палочкой, добавляют 7 мл HNO_3 (1:1) и переводят пленку в раствор нагреванием до 80°C ; раствор оставляют на ночь при $5\text{--}10^\circ\text{C}$ ниже нуля. При таких условиях получают кристаллы, легко отделяющиеся от раствора. Соль отфильтровывают с отсасыванием, промывают 20 мл HNO_3 (1:1) и помещают в банку с притертой пробкой. Маточный раствор упаривают и получают новую порцию кристаллов; выход ~ 150 г.

Приготовление раствора и его стандартизация

Для приготовления 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют 17 г соли в воде, к которой добавлено 20 мл 6 н. HNO_3 (403 мл концентрированной HNO_3 разбавлены водой до 1 л). Раствор разбавляют водой до 1 л и перемешивают.

Раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 н.) можно приготовить из металлической ртути. Растворяют при слабом нагревании 10,03 г очищенной ртути в 50 мл 50 %-ного раствора HNO_3 . После растворения кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для приготовления 0,1 н. раствора из оксида ртути (II) растворяют 10,83 г HgO в 50 мл 50 %-ной HNO_3 и разбавляют водой до 1 л.

Титр раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ устанавливают по 0,1 н. раствору хлорида натрия (приготовление 0,1 н. раствора NaCl см. выше). Отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора NaCl в колбу для титрования, добавляют воду до 100 мл, 5 капель раствора индикатора и 4 мл 0,2 н. раствора HNO_3 . В качестве индикатора применяют 2 %-ный этанольный раствор дифенилкарбазона или насыщенный этанольный раствор дифенилкарбазида. Титруют 0,1 н. раствором нитрата ртути (II) до появления синефиолетового окрашивания. Необходимо точно соблюдать кислотность раствора, рН его должен быть в пределах 1,5—2,0; при излишней кислотности окраска появляется после достижения точки эквивалентности, а при недостаточной кислотности появляется слишком рано.

Стандартизацию 0,1 н. раствора нитрата ртути (II) можно проводить также по 0,1 н. раствору роданида калия или аммония. Отбирают в колбу для титрования 25,0 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.

Титрование можно проводить также в обратном порядке, т. е. раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ после добавления 5 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов титруют раствором роданида аммония до появления устойчивого красного окрашивания раствора.

МЕРКУРОМЕТРИЯ

Для меркурометрических определений применяют раствор нитрата ртути (I). Меркурометрические определения основываются на реакциях двух типов:

1) Одновалентная ртуть восстанавливает трехвалентное железо до двухвалентного в присутствии избытка роданида аммония, при этом исчезает характерная для роданидного комплексного соединения трехвалентного железа кроваво-красная окраска. Таким путем определяют железо, в том числе трехвалентное железо в присутствии ионов двухвалентного железа;

2) Одновалентная ртуть дает с ионами хлора малорастворимый хлорид, выпадающий в осадок (Произведение растворимости равно $5,42 \cdot 10^{-19}$). Это позволяет определить хлориды. В качестве индикатора применяют раствор роданида железа, который обесцвечивается по окончании осаждения хлоридов.

В качестве адсорбционного индикатора можно применять также раствор дифенилкарбазона. Индикатор добавляют вблизи конечной точки титрования. Меркурометрия позволяет определять хлориды в кислой среде.

Эквивалент нитрата ртути (I) в обоих случаях один и тот же: $\text{Э} = \text{М} : 2 = 280,61$.

Нитрат ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Белое кристаллическое вещество со слабым запахом $\text{M} = 561,22$; $\rho = 4,79$. На воздухе выветривается; при 70°C плавится и теряет кристаллизационную воду; при более высокой температуре разлагается на HgO и NO_2 . Ядовит. Растворяется в воде, но при этом гидролизует, образуя основные соли; хорошо растворяется в воде, содержащей HNO_3 . При действии аммиака и щелочей чернеет.

Препарат х. ч. содержит не менее 99 % $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ч. д. а. — не менее 98 %, чистый — не менее 97 %.

Реактив хранят в склянке из темного стекла. При плохой упаковке и длительном хранении (годами) нитрат ртути (I) поглощает воду, частично окисляется кислородом воздуха и разлагается, выделяя оксиды азота; постепенно желтеет вследствие образования основных солей. Частично разложившаяся соль может оказаться совершенно непригодной к употреблению, так как оксиды азота мешают устанавливать окончание титрования — обесцвечивание не наступает.

Нитрат ртути (I) можно получить в лаборатории растворением избытка ртути в 30 %-ной HNO_3 на холоду. К 150 г металлической ртути приливают 150 мл 30 %-ной HNO_3 ($\rho = 1,18$) и оставляют стоять на несколько дней на холоду ($10-15^\circ\text{C}$), изредка перемешивая. Смесь

кислоты с выделившимися кристаллами сливают с остатка ртути и нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане до полного растворения кристаллов и затем медленно охлаждают раствор до 0°C. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и промывают небольшим количеством 2 %-ного раствора HNO₃. Кристаллы высушивают на пергаментной бумаге 3 ч и еще слегка влажными помещают в банку с притертой пробкой, получают ~150 г препарата квалификации ч.д.а. Маточный раствор упаривают до 1/3 объема и выкристаллизовывают еще некоторое количество нитрата ртути (I).

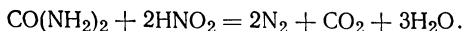
Приготовление растворов

Нитрат ртути (I) при растворении в воде гидролизуеться с образованием основных солей, дающих помутнение. Для предупреждения образования осадка навеску соли растворяют в небольшом объеме 6 н. раствора HNO₃, а затем разбавляют раствор до необходимого объема водой. В присутствии оксидов азота ртуть (I) окисляется до ртути (II), в результате чего титр раствора непрерывно изменяется. Для предотвращения окисления оксиды азота устраняют из раствора добавлением мочевины. Добавление металлической ртути к раствору в качестве восстановителя неоправдано. Кислотность приготовленного раствора должна быть ~0,2 н. HNO₃.

Титр раствора следует устанавливать через сутки после его приготовления, а еще лучше через неделю. Старые растворы имеют более устойчивый титр. Растворы хранят в склянках из темного стекла.

Приготовление раствора из кристаллического нитрата ртути (I)

Растворяют 28,1 г Hg₂(NO₃)₂·2H₂O в 33,5 мл 6 н. раствора HNO₃ и разбавляют водой до 1 л. Если соль имеет запах оксидов азота и желтоватую окраску, то после ее растворения в 6 н. HNO₃ и разбавлении водой примерно до 1/3 л к раствору добавляют порциями по 3—5 мл 25 %-ного раствора мочевины [карбамид CO(NH₂)₂] и сильно взбалтывают. При этом наблюдается обильное выделение газов:



Когда выделение их станет незначительным, раствор разбавляют водой до 1 л. Избыток мочевины, оставшийся в растворе, титрованию не мешает.

Для приготовления 0,05 н. раствора 14,0 г соли растворяют в 33,5 мл 6 н. раствора HNO₃, как описано выше, и разбавляют до 1 л водой.

Раствор в темной склянке хорошо сохраняет свой титр без изменений длительное время. При этом необходимо соблюдать, чтобы кислотность раствора была ~0,2 н. 0,01 н. раствор готовят разбавлением 100,0 мл 0,1 н. раствора 0,2 н. раствором HNO₃ до 1 л в мерной колбе.

Стандартизация растворов

Стандартизация по железной руде

Помещают 0,2—0,25 г стандартного образца железной руды (например, № 1 а, содержащего 54,93 % железа) в колбу вместимостью 150 мл; смачивают руду несколькими каплями воды, приливают 20 мл концентрированной HCl, и осторожно взбалтывают содержимое колбы до полного смачивания руды.

Колбу накрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до кипения раствора, периодически взбалтывая.

После разложения навески руды кипящий раствор добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до полного окисления железа, что узнается по окрашиванию раствора в красно-бурый цвет. Для уверенности в полноте окисления добавляют еще несколько капель концентрированной HNO_3 . После окисления к раствору, обмывая стенки колбы, добавляют из промывалки 20—30 мл воды и кипятят 2—3 мин, не закрывая стеклом, для удаления оксидов азота.

Сняв колбу с бани (или плитки), раствор разбавляют водой до 100 мл, охлаждают, добавляют 20 мл 40 %-ного раствора роданида аммония (избыток роданида аммония необходим для предотвращения образования белой мути Hg_2Cl_2) и сразу же титруют раствором нитрата ртути (I).

При добавлении раствора роданида аммония появляется очень интенсивное кроваво-красное окрашивание. При титровании раствор нитрата ртути (I) приливают сначала небольшими струйками, а затем по каплям, все время взбалтывая и наблюдая за тем, чтобы муть, образующаяся в месте падения капли титранта, полностью исчезала. Титрование прекращают при полном исчезновении розовой окраски. Появление темной мути в титруемом растворе — признак перетитрования.

Стандартизация по титрованному раствору железоаммонийных квасцов

Готовят 0,1 н. раствор железоаммонийных квасцов и устанавливают его титр гравиметрическим методом. Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора железоаммонийных квасцов в колбу для титрования и прибавляют воду до 150 мл, 20 мл 25 %-ного раствора роданида аммония и титруют кроваво-красный раствор 0,1 н. раствором нитрата ртути (I) до обесцвечивания, как описано выше.

Стандартизация по 0,1 н. раствору хлорида натрия

В коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия, добавляют 25 мл воды, 1 мл 0,05 н. раствора роданида аммония и 3 мл насыщенного раствора нитрата железа (III). Титрование ведут 0,1 н. раствором нитрата ртути (I) до полного обесцвечивания. В растворе образуется белый осадок хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 и изменение окраски раствора хорошо заметно.

Для определения индикаторной поправки берут 50 мл воды в такую же колбу, добавляют 1 мл 0,05 н. раствора роданида аммония и 3 мл насыщенного раствора нитрата железа (III), титруют раствором нитрата ртути (I) до обесцвечивания. Расход раствора нитрата ртути (I) дает индикаторную поправку, которую вычитают из отсчетов по бюретке при титровании проб.

ПЕРМАНГАНОМЕТРИЯ

В перманганометрии в качестве рабочего раствора применяют титрованный раствор перманганата калия KMnO_4 . Всегда готовят приблизительно 0,1 или 0,05 н. растворы перманганата калия, а затем устанавливают их титр.

Перманганат калия KMnO_4

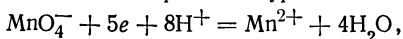
Темно-фиолетовые, почти черные кристаллы, с металлическим блеском; $M=158,036$; $\rho=2,71$. Устойчив в воздухе, разлагается при нагревании выше 240°C с выделением O_2 . Растворим в воде с фиолетовым окрашиванием; сильно разбавленные водные растворы имеют розовый

цвет. Растворимость в 100 мл воды: 2,83 г при 0 °С; 32,3 г при 75 °С. Растворим также в метаноле, ацетоне и уксусной кислоте. Разлагается этанолом.

Перманганат калия — сильный окислитель. При соприкосновении с веществами, способными окисляться, перманганат разлагается с выделением бурого осадка диоксида марганца MnO_2 . Хранят в банках темного стекла с притертой пробкой. Имеющиеся в продаже препараты х. ч. содержат не менее 99,5 % $KMnO_4$, чистые — не менее 99 %.

Для перекристаллизации растворяют 250 г перманганата калия в 800 мл горячей (80 °С) воды. Горячий раствор фильтруют с отсасыванием через стеклянную фильтрующую воронку № 2 или 3, фильтрат быстро переливают в фарфоровую чашку и охлаждают при непрерывном помешивании. Выделившиеся мелкие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на пористом стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на стекле в сушильном шкафу при 80—90 °С или на воздухе при комнатной температуре.

Растворы перманганата хранят в бутылках из темного стекла. Не сильно разбавленные растворы перманганата в темноте не изменяются сравнительно долго. Разбавленные растворы (0,01 н.) разлагаются гораздо быстрее, чем концентрированные (0,1 н.). Органические вещества способствуют быстрому разложению растворов перманганата, поэтому при хранении или во время работы необходимо избегать соприкосновения раствора с каучуком, фильтровальной бумагой и т. п. Фильтруют растворы перманганата только через волокнистый асбест или стеклянную вату. В кислой среде реакция с перманганатом протекает с присоединением пяти электронов по уравнению:



при этом образуются бесцветные ионы марганца Mn^{2+} . Титрование проводят с некоторым избытком кислоты по сравнению с требуемым стехиометрически. Избыток кислоты не мешает реакции.

Эквивалент перманганата для реакции окисления в кислой среде: $\Sigma = M:5 = 31,607$. Окислительно-восстановительный потенциал $E = +1,51$ В.

Приготовление раствора перманганата калия

Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора перманганата калия требуется растворить 3,1607 г $KMnO_4$ в 1 л воды. Кристаллический перманганат калия обычно содержит ряд примесей, особенно диоксида марганца. Кроме того, в первые дни после приготовления раствора происходит окисление случайных органических веществ, содержащихся в дистиллированной воде, вследствие чего концентрация раствора перманганата калия постепенно изменяется. Поэтому сначала готовят раствор перманганата приблизительно требуемой концентрации.

Навеску перманганата калия (х. ч. или ч. д. а.) из расчета ~3,2 г на 1 л, взвешивают на часовом стекле или в бюксе. Крупнокристаллический препарат предварительно растирают в фарфоровой ступке.

Взятую навеску перманганата пересыпают в стакан вместимостью 0,5 или 1 л, в зависимости от ее величины, и приливают 250—500 мл прокипяченной и охлажденной воды, перемешивают стеклянной палочкой, дают раствору отстояться 10 мин и сливают (декантируют) раствор в приготовленную для него посуду из темного стекла, чисто вымытую и сполоснутую дистиллированной водой.

В стакан снова приливают порцию воды, перемешивают, снова декантируют раствор в склянку после отстаивания. Этот процесс про-

должают повторять до полного растворения перманганата. На дне стакана обычно остается некоторое количество нерастворимых примесей (главным образом, бурый осадок дисоксида марганца MnO_2), который выбрасывают.

После каждой декантации содержимое склянки взбалтывают, а после вливания последней порции раствора и оставшегося количества воды раствор перемешивают, закрыв бутылку стеклянной притертой пробкой, и затем оставляют на 7—10 сут в темноте. За это время окислятся все случайные органические примеси в воде, а образовавшийся диоксид марганца осаждается на дно. По прошествии указанного времени раствор осторожно сливают при помощи стеклянного сифона или фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель с пористой пластинкой (или через волокнистый асбест или стеклянную вату). Через бумажный фильтр раствор перманганата фильтровать нельзя. Титр выстоявшегося и профильтрованного раствора, защищенного от пыли и испарения, практически не изменяется длительное время. За 4 мес он понижается на 0,5 %; если раствор не фильтровался, то за это же время титр его может уменьшиться на 5 %.

Титр перманганата уменьшается вследствие окисления органических загрязнений, находящихся в воде, а также вследствие того, что перманганат постепенно разлагается с выделением кислорода. В нейтральных растворах скорость разложения очень мала, но она увеличивается при подкислении раствора. Разложение перманганата ускоряется также действием света, а особенно каталитически — присутствием MnO_2 и ионов Mn^{2+} .

Для быстрого приготовления 0,1 н. раствора перманганата ~3,2 г $KMnO_4$ (х. ч.) растворяют, как описано выше, в 1 л воды; нагревают раствор до кипения и выдерживают его при этой температуре на водяной бане в течение 1 ч. Затем раствор фильтруют через асбест, стеклянную вату или фильтрующую воронку в склянку с притертой пробкой. После охлаждения раствора до комнатной температуры устанавливают его титр.

Если титр раствора перманганата уменьшился на 1 %, то необходимо через несколько дней его снова проверить; если титр раствора прогрессивно убывает, то таким раствором пользоваться нельзя. Препарат, из которого готовился раствор, следует очистить перекристаллизацией или изъять из употребления.

Для приготовления 0,01 н. раствора перманганата отбирают пипеткой 100,0 мл 0,1 н. раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют до метки бидистиллированной водой, перегнанной с несколькими кристалликами перманганата. 0,01 н. раствор довольно быстро разлагается и изменяет свой титр; его следует готовить незадолго перед использованием.

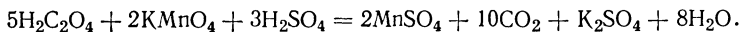
Устойчивый длительное время 0,01 н. раствор перманганата готовят растворением 0,32 г $KMnO_4$ (х. ч.) в 1 л дистиллированной воды. Раствор сначала выдерживают 1 ч на кипящей водяной бане, затем кипятят несколько минут. После охлаждения раствор фильтруют через стеклянную фильтрующую воронку в темную склянку. Титр такого раствора не изменяется 2—3 мес.

Стандартизация раствора перманганата калия

Лучшими веществами для стандартизации растворов перманганата являются щавелевая кислота, оксалат натрия и оксалат аммония. Устанавливают титр также по мышьяковистому ангидриду, металлическому железу и соли Мора.

Свойства щавелевой кислоты $\text{COOH}\cdot\text{COOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $M=126,066$. При 189°C плавится и разлагается с образованием CO , CO_2 и H_2O . При температуре выше 30°C начинается потеря кристаллизационной воды, при 100°C происходит полное обезвоживание. Безводная щавелевая кислота сильно гигроскопична и снова поглощает влагу из воздуха. Препараты х. ч. содержат не менее 99,8 % $\text{COOH}\cdot\text{COOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Перманганат калия взаимодействует со щавелевой кислотой по уравнению:



Применяемая щавелевая кислота должна быть химически чистой, ее состав должен строго соответствовать формуле $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Щавелевую кислоту подвергают очистке путем перекристаллизации и для установки нормальности раствора перманганата применяют только свежеперекристаллизованную щавелевую кислоту, так как она при хранении может терять часть кристаллизационной воды.

Эквивалент щавелевой кислоты $E=M:2=63,033$ г.

Перекристаллизация щавелевой кислоты. Отвешивают 100 г щавелевой кислоты в стакан вместимостью 300 мл, приливают 150 мл горячей воды и нагревают до полного ее растворения, непрерывно перемешивая стеклянной палочкой. Горячий раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр. Воронку и фильтр берут таких размеров, чтобы вместился сразу весь горячий раствор. Воронку следует употреблять с укороченной трубкой, так как длинная трубка забивается кристаллами. Большие количества раствора необходимо фильтровать через воронку горячего фильтрования.

Чтобы ускорить кристаллизацию, стакан с фильтратом помещают для охлаждения в кристаллизатор вместимостью 2—3 л, наполненный холодной водой, и перемешивают; при появлении кристаллов перемешивание ускоряют. По охлаждению раствора перемешивание продолжают еще 10 мин; при этом получают мелкие кристаллы щавелевой кислоты.

Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием с отсасыванием. Весь раствор с кристаллами сразу выливают в воронку. Кристаллы, оставшиеся на стенках стакана, счищают в воронку стеклянной палочкой. Отсасывание производят до тех пор, пока из трубки воронки не прекратится стекание капель раствора, а кристаллы не станут белоснежными.

Кристаллическую щавелевую кислоту вместе с фильтрами извлекают из воронки и помещают на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги. Кристаллы равномерно распределяют по бумаге, накрывают их вторым листом фильтровальной бумаги и тщательно отжимают. Когда бумага станет влажной, ее заменяют новой и снова отжимают; этот процесс продолжают до тех пор, пока бумага не перестанет увлажняться. При каждой смене бумаги кристаллы разрыхляют и перемешивают стеклянной палочкой. Их сушат до тех пор, пока они не перестанут прилипать к палочке и не будут отставать от нее при легком постукивании. После этого их оставляют на воздухе еще 30 мин, распределив тонким слоем на листе фильтровальной бумаги; выход ~ 70 г. Полученную таким образом кристаллическую щавелевую кислоту хранят в плотно закрытой банке или бюксе.

Приготовление 0,1 н. раствора щавелевой кислоты. Для стандартизации 0,1 н. раствора KMnO_4 готовят 250—500 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, но не более, так как щавелевая кислота в растворе постепенно разлагается и долго храниться не может. Растворы щавелевой кислоты хранят в темноте.

Для приготовления 0,5 л 0,1 н. раствора щавелевой кислоты взвешивают 3,1516 г на часовом стекле или в бюксе. Навеску переводят в мерную колбу вместимостью 0,5 л, растворяют ее в 150—200 мл воды, затем объем колбы доводят водой до метки и хорошо перемешивают.

Щавелевую кислоту во время хранения в растворе разлагают плесневые грибки. Если к раствору во время приготовления прибавить 300 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 5) на 1 л раствора, то получают раствор, устойчивый несколько месяцев.

Титрование. Отбирают пипеткой 3—4 порции по 25,0 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты в колбы для титрования. В каждую прибавляют по 15 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и нагревают до 80—90 °С (но не до кипения!), затем медленно титруют 0,1 н. раствором перманганата, подложив под колбу лист белой бумаги для лучшего наблюдения изменений окраски. Титруют быстро падающими каплями при хорошем перемешивании. Под конец титрования колбу подогревают и дотитровывают раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, добавляя раствор перманганата по каплям до появления устойчивого бледно-розового окрашивания. Отсчет по бюретке с перманганатом производят по верхнему краю мениска.

Для установки титра перманганата методом отдельных навесок берут 3—4 отдельные точные навески по 0,16 г свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты в колбы для титрования и растворяют их в 50—100 мл воды, добавляя по 10 мл 2 н. H_2SO_4 , нагревают до 80—90 °С и титруют, как описано выше.

Стандартизация по оксалату аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Белое кристаллическое вещество. $M = 142,112$; $\rho = 1,50$. Реактив устойчив на воздухе, при нагревании от 68 до 133 °С теряет молекулу воды, при нагревании выше 182 °С разлагается. Растворим в воде, мало растворим в этаноле. Очистка производится перекристаллизацией. Продажные препараты х. ч. или ч. д. а. содержат не менее 99,8 % $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Оксалат аммония можно приготовить из щавелевой кислоты и аммиака. Растворяют 104 г щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 160 мл воды при нагревании до 60 °С и раствор фильтруют через складчатый фильтр или воронку горячего фильтрования. Фильтрат собирают в фарфоровую чашку, в которой находится 142 мл концентрированного аммиака. Раствор охлаждают холодной водой при непрерывном помешивании. Выпавшие кристаллы сразу же отфильтровывают и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Эквивалент оксалата аммония $\mathcal{E} = M : 2 = 71,055$.

Для стандартизации 0,1 н. раствора перманганата берут 3—4 точные навески по 0,18 г, помещают в колбы для титрования, растворяют в 25 мл воды, добавляют по 20 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и нагревают до 70—80 °С, не доводя до кипения. Горячий раствор титруют 0,1 н. раствором перманганата до появления слабо-розового окрашивания. Первые капли прибавленного перманганата обесцвечиваются медленно, затем реакция ускоряется.

Для титрования методом пипетирования готовят 250—500 мл 0,1 н. раствора оксалата аммония. Для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора требуется 3,5528 г.

Отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора оксалата аммония в колбу для титрования, добавляют 20 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , нагревают до 70—80 °С и титруют 0,1 н. раствором перманганата до появления устойчивого слабо-розового окрашивания. Вблизи конечной точки титрования раствор подогревают и дотитровывают.

Стандартизация по оксалату натрия $Na_2C_2O_4$

Белый кристаллический порошок; кристаллизуется без воды. $M = 134,00$. Растворимость в 100 мл воды: 2,77 г при 10 °С; 3,30 г при 20 °С; 5,54 г при 80 °С; нерастворим в этаноле. Начинает разлагаться при температуре выше 240 °С на Na_2CO_3 и CO. Негигроскопичен. После перекристаллизации его высушивают в сушильном шкафу при 105—110 °С. Продажные препараты х. ч. содержат не менее 99,8 % $Na_2C_2O_4$, ч. д. а. — не менее 99,6 %.

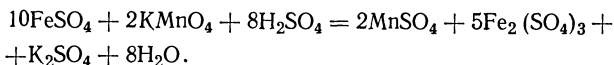
Эквивалент оксалата натрия $\mathcal{E} = M : 2 = 67,00$.

Из перекристаллизованного и высушенного препарата готовят раствор необходимой нормальности. Берут 3—4 аликвотные части по 25,0 мл пипеткой в колбы для титрования. К каждому раствору в колбе добавляют по 15 мл 2 н. раствора H_2SO_4 ; нагревают до 80—90 °С и титруют, как и щавелевую кислоту, до появления слабого розового окрашивания.

Для стандартизации 0,1 н. раствора $KMnO_4$ методом отдельных навесок берут несколько точных навесок оксалата натрия по 0,17 г, растворяют каждую из них в 50—100 мл воды, добавляют по 15 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , нагревают до 80—90 °С и титруют до появления слабо-розового окрашивания.

Стандартизация по металлическому железу

Пользуются фортепианной проволокой, содержание железа в которой точно известно (по паспорту) и не ниже 99,5 %. Ион Fe^{2+} окисляется перманганатом по уравнению:



Эквивалент металлического железа $\mathcal{E} = M = A = 55,847$.

Для стандартизации 0,1 н. раствора перманганата готовят 250 мл 0,1 н. раствора соли железа, растворяя ~1,4 г (точная навеска) фортепианной проволоки в 80—100 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 9). В колбу с навеской предварительно добавляют 0,3—0,5 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$ (или карбоната магния $MgCO_3$). Колбу закрывают пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на песчаной бане до полного растворения железа. После полного растворения навески раствор слабо кипятят еще несколько минут, затем охлаждают (не открывая пробки!) и быстро переливают в мерную колбу на 250 мл. Споласкивают колбу, в которой производилось растворение навески, несколько раз свежeproкипяченной и охлажденной водой, сливая смывные воды в ту же мерную колбу. Содержимое колбы доводят водой до метки, колбу плотно закрывают пробкой и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора соли железа в колбу для титрования, добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют раствором перманганата при комнатной температуре до появления слабо-розового окрашивания.

Для стандартизации методом отдельных навесок берут 3—4 навески фортепианной проволоки по 0,15—0,20 г в отдельные конические колбы на 250 мл, растворяют их в 40—50 мл разбавленной H_2SO_4

(1:9) с добавкой 0,3—0,5 г NaHCO_3 с использованием клапана Бунзена, охлаждают, добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабого розового окрашивания.

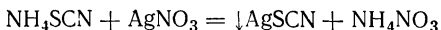
Стандартизация по 0,1 н. раствору тиосульфата натрия

В колбу для титрования вместимостью 500 мл помещают 2—3 г иодида калия KI и растворяют их в 20 мл воды, добавляют 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 5) и из бюретки 25,0—30,0 мл стандартизуемого раствора KMnO_4 (0,1 н.). Дают закрытой смеси постоять 10 мин в темноте, разбавляют до 200 мл водой и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до появления желтого окрашивания раствора. Добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют синий раствор до полного обесцвечивания.

РОДАНОМЕТРИЯ

В роданометрическом методе рабочим раствором служит титрованный раствор роданида аммония или роданида калия.

При взаимодействии роданида аммония и нитрата серебра



образуется малорастворимый в воде и в кислотах осадок роданида серебра AgSCN . Метод применяют для определения галогенидов и серебра.

Поскольку осадок AgSCN нерастворим в кислотах, то это дает возможность определять серебро в сплавах после их растворения в кислотах. Преимуществом метода является также возможность титровать галогениды в кислой среде, что невозможно по методам Мора и Фаянса.

Роданид аммония (тиоцианат аммония) NH_4SCN

Свойства

Белое кристаллическое вещество; $M=76,121$; $\rho=1,305$; $t_{\text{пл}}=149,7^\circ\text{C}$. Расплавляется во влажном воздухе; хорошо растворим в воде и в этаноле. При нагревании до 90°C частично переходит в тиомочевину, при нагревании выше 180°C разлагается. Имеющийся в продаже препарат любой квалификации содержит не менее 98 % NH_4SCN .

Несмотря на то, что роданид аммония бывает достаточно чистым, из-за его гигроскопичности нельзя приготовить титрованный раствор по точной навеске. Поэтому готовят растворы приблизительной концентрации, а затем устанавливают их титр. Растворы роданида аммония вполне устойчивы, их титр при длительном хранении не изменяется.

Приготовление 0,1 н. раствора

Растворяют 7,6—8,0 г роданида аммония (х.ч. или ч.д.а.) в воде и разбавляют до 1 л.

Роданид калия (тиоцианат калия) KSCN

Свойства

Белое кристаллическое вещество; $M=97,184$; $\rho=1,882$; $t_{\text{пл}}=176,8^\circ\text{C}$. Расплавляется во влажном воздухе.

При кристаллизации из растворов при низкой температуре получается кристаллогидрат $KSCN \cdot 0,5 H_2O$, устойчивый при температуре от $-29,5$ до $+16,8$ °С. При 430 °С он становится синим, при охлаждении снова обесцвечивается. Эта соль может быть получена химически чистой путем двукратной перекристаллизации из водного раствора. Кристаллы сначала высушивают в эксикаторе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при $120-150$ °С. Полученный препарат хранят в банке с притертой пробкой, защищая от действия света и паров кислоты. Он пригоден для приготовления титрованных растворов по точной навеске. Товарные препараты х. ч. или ч. д. а. содержат 99 % KSN.

Приготовление растворов

Для приготовления 0,1 н. раствора 9,7184 г роданида калия растворяют в воде и доводят до 1 л водой. 0,02 или 0,01 н. растворы готовят разбавлением 0,1 н. раствора соответственно в 5 или 10 раз.

Стандартизация растворов роданида

Стандартизация по раствору нитрата серебра

Отбирают пипеткой 25,0 мл 0,1 н. установленного по Мору или гравиметрически раствора нитрата серебра, добавляют 1 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов, 5 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1) и титруют приготовленным раствором роданида аммония или роданида калия до первого изменения окраски раствора. Затем медленно титруют, перемешивая, до появления исчезающей красноватой окраски.

Приготовление индикатора — насыщенного раствора железоаммонийных квасцов — см. гл. 2.

Стандартизация по раствору ртути

Готовят стандартный раствор ртути. Растворяют 2 г металлической ртути в 55 мл концентрированной HNO_3 . После полного растворения ртути к раствору для окисления Hg_2^{2+} до Hg^{2+} прибавляют по каплям 0,5 %-ный раствор перманганата калия до появления заметного розового окрашивания. Раствор количественно переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Для титрования отбирают 10,0—20,0 мл раствора соли ртути в колбу, добавляют несколько капель 5 %-ного раствора соли Мора до исчезновения розового окрашивания избытка перманганата, разбавляют водой до ~ 30 мл, прибавляют 0,5 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором роданида аммония (или калия) до появления розового окрашивания. По стандартному раствору ртути устанавливают 0,01—0,02 н. растворы роданида. Титр раствора роданида вычисляют на ртуть.

ТИТАНОМЕТРИЯ

В титанометрии рабочим раствором служит титрованный раствор трихлорида титана $TiCl_3$ или сульфата титана (III) $Ti_2(SO_4)_3$. Раствор трихлорида титана быстро окисляется на воздухе и изменяет свой титр, поэтому титрование возможно только в атмосфере CO_2 -или другого инертного газа. Растворы сульфата титана (III) в 4 н. H_2SO_4 более устойчивы на воздухе; в течение 20 ч титр раствора изменяется незначительно.

Приготовление и хранение 0,1 н. раствора

Приготовление раствора сульфата титана (III)

Имеющийся в продаже сульфат титана (III) содержит ~15% $Ti_2(SO_4)_3$, что соответствует примерно 1 н. $Ti_2(SO_4)_3$ ($M=383,98$; $\rho=191,99$). Разбавляют 100 мл такого раствора до 1 л 4 н. H_2SO_4 (112 мл концентрированной H_2SO_4 смешаны с водой и разбавлены до 1 л). Приготовленный раствор содержит много ионов $Ti(IV)$.

Приготовление из имеющегося в продаже раствора хлорида титана (III)

Препарат содержит ~15% $TiCl_3$ ($M=154,28$); $\rho=1,2$. Кипятят 1 мин 25 мл такого раствора с 50 мл 25%-ной HCl и после охлаждения разбавляют водой до 1 л.

Растворы сульфата и хлорида титана (III) имеют фиолетовый цвет, сохраняют их в склянках из темного стекла, защищенных от прямого солнечного света. Для восстановления 100 или 200 мл приготовленного раствора встряхивают с 200—300 мл жидкой амальгамы цинка в течение 1 мин и переливают в бутылку для хранения раствора. Так обрабатывают весь раствор.

Титрованные растворы $Ti(III)$ хранят в специальной установке; бюретка соединена с бутылкой сифоном и раствор находится в атмосфере химически инертного газа (рис. 16, см. рис. 9). Бюретку наполняют раствором через кран 2. Пространство над раствором в склянке и бюретке заполняют CO_2 или H_2 , поступающим из аппарата Киппа. Кран аппарата Киппа всегда открыт.

Установка должна быть собрана герметично и без применения каучука. После наполнения бутылки 1 раствором соли титана (III) открывают кран бюретки и пропускают медленный ток CO_2 из аппарата Киппа в течение 1 ч для вытеснения воздуха из всей установки. Кран бюретки закрывают и дают раствору стоять 2—3 сут. Перед титрованием снова пропускают CO_2 через бюретку 15 мин. Иногда пользуются для титрования раствором соли титана (IV), восстанавливая его до титана (III) непосредственно в бюретке в момент титрования. Для этого в бюретку помещают кусочки ваты, а поверх него слой электролитического кадмия высотой ~10 см. Налитый в бюретку титрованный раствор соли титана (IV), проходя через колонку с кадмием, полностью восстанавлива-

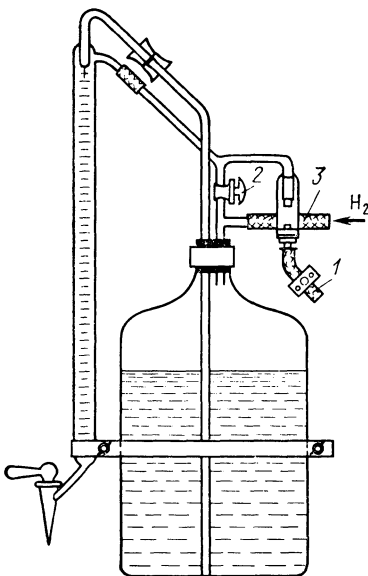


Рис. 16. Установка для хранения стандартного раствора солей титана (III):

1 и 3 — резиновые трубки; 2 — кран; 4 — притертые друг к другу шаровые поверхности. Бюретка с автоматической установкой нуля

ется до титана (III). Нормальность равна нормальности исходного раствора титана (IV).

Стандартизация растворов

Стандартизация по раствору дихромата калия

Отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора дихромата калия в колбу для титрования, добавляют воду до 50 мл, затем 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1), прибавляют 5 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0,1 н. раствором соли титана (III) до перехода фиолетового окрашивания в слабо-зеленое (Cr^{3+}).

Можно титровать раствором дихромата калия стандартизуемый раствор соли титана (III) при тех же условиях. При этом фиолетовый цвет титана будет переходить в зеленоватый, а в конечной точке появится фиолетовое окрашивание от дифениламина.

Стандартизация по 0,1 н. раствору железоммонийных квасцов

Железоммонийные квасцы перед употреблением перекристаллизовывают, так как они при хранении выветриваются.

Эквивалент железоммонийных квасцов $E = M : 2 = 482,193$.

Отбирают пипеткой 25,0 мл 0,1 н. раствора железоммонийных квасцов в колбу для титрования. Добавляют 10 мл 2 н. (или 5 %-ной по объему) H_2SO_4 и нагревают до 50—60 °С. Затем добавляют 1 мл 10 %-ного раствора роданида калия и 0,3 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$ для удаления воздуха из колбы. После этого красно-коричневый раствор немедленно титруют 0,1 н. раствором соли титана (III). Вблизи конечной точки титрования, когда окраска начнет бледнеть, раствор титранта добавляют по каплям при непрерывном перемешивании до полного обесцвечивания.

Стандартизация по титрованному 0,1 н. раствору перманганата калия

Отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора соли титана (III) в колбу для титрования, заполненную CO_2 , нагревают до 50 °С и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия, при этом фиолетовая окраска раствора титана (III) постепенно бледнеет, и вблизи конечной точки титрования раствор становится бесцветным. Титрование заканчивают при появлении слабо-розовой окраски от одной избыточной капли раствора перманганата. Во время титрования раствор непрерывно хорошо перемешивают.

Стандартизация по железной руде

Берут 3—4 навески стандартного образца железной руды по 0,15—0,20 г в конические колбы вместимостью 200—250 мл и растворяют их при нагревании на плитке в 10 мл концентрированной HCl . После разложения руды на дне колбы остается только легкий белый осадок кремниевой кислоты, не содержащий крупинок неразложившейся руды. Колбу снимают с плитки и содержимое разбавляют холодной водой до ~ 100 мл, обмывая ею стенки колбы.

К полученному раствору прибавляют 2 мл 10 %-ного раствора роданида аммония и 3 раза по 0,3 г бикарбоната натрия для вытеснения из колбы воздуха и заполнения ее CO_2 . Затем сразу же титруют яркочерный раствор роданида железа 0,1 н. раствором соли титана (III) при непрерывном перемешивании. Когда окраска раствора начнет бледнеть, продолжают титровать по каплям до полного обесцвечивания. Раствор соли титана (III) стандартизируют в день его применения. Титр раствора рассчитывают по железу.

ТОРИМЕТРИЯ

Ториметрия — метод титриметрического анализа, в котором применяют титрованный раствор нитрата тория. Определение фтора основано на реакции осаждения фторида тория ThF_4 . Определяют небольшие количества фтора в слабокислой среде с индикатором — ализариновым красным С (при рН 2,5—3,0) или с пирокатехиновым фиолетовым (при рН 5,0—6,5).

Нитрат тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и в этаноле. $M=552,12$. Расплывается на воздухе; при 500°C полностью переходит в ThO_2 . В 100 мл воды при 20°C растворяется 191 г $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллизуется из холодного раствора (с несколькими каплями HNO_3) с 12 молекулами H_2O . При выпаривании при комнатной температуре образуется соль с $5\text{H}_2\text{O}$, которая при 80°C переходит в трехводную соль. При $125\text{—}150^\circ\text{C}$ остается $0,5\text{H}_2\text{O}$; выше 150°C происходит потеря оксидов азота и остатка воды.

Препарат ч. д. а. содержит не менее 48,0 % ThO_2 , чистый — не менее 46,5 %.

Для приготовления нитрата тория растворяют 100 г сульфата тория $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 1,5 л воды при нагревании до 60°C и осаждают $\text{Th}(\text{OH})_4$ действием аммиака. Жидкость кипятят несколько минут, осадок отфильтровывают с отсасыванием и промывают водой до отрицательной реакции фильтрата на ион SO_4^{2-} . Осадок растворяют в концентрированной HNO_3 и выпаривают на водяной бане досуха. Полученные кристаллы соответствуют составу $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Приготовление и стандартизация растворов нитрата тория

Для приготовления ~0,05 н. раствора нитрата тория растворяют 6,9—7,0 г $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды.

Стандартизация раствора нитрата тория гравиметрическим методом

Отбирают пипеткой 100,0 мл раствора в стакан, нагревают почти до кипения и добавляют по каплям аммиак разбавленный (1 : 1) до появления запаха. Раствор с осадком $\text{Th}(\text{OH})_4$ нагревают на песчаной бане 3 мин и фильтруют через фильтр белая лента. Декантируют жидкость и промывают осадок в стакане 2—3 раза 2 %-ным горячим раствором нитрата аммония NH_4NO_3 . Осадок промывают на фильтре 3 раза тем же раствором, а затем 3 раза горячей водой. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают в муфельной печи при $800\text{—}900^\circ\text{C}$. После охлаждения в эксикаторе взвешивают оксид тория ThO_2 .

Делением массы осадка ThO_2 на объем аликвотной части (100 мл) получают титр раствора по ThO_2 . Поскольку 1 экв ThO_2 (264,05) соответствует 4 экв фтора (18,998·4=75,99), то для вычисления титра раствора по фтору следует полученную массу ThO_2 умножить на коэффициент:

$$K = 75,99 : 264,05 = 0,2878.$$

1 мл точно 0,05 н. раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ соответствует 0,0009499 г F⁻.
Пример. Масса ThO_2 составляет 0,3262 г.

$$T_{\text{ThO}_2} = 0,3262 : 100 = 0,003262 \text{ г/мл};$$

$$T = 0,003262 \cdot 0,2878 = 0,0009388 \text{ г/мл фтора.}$$

Стандартизация раствора нитрата тория титрованием с ализарином С

Берут 3—4 точные навески по 0,1 г фторида натрия, предварительно высушенного при 150 °С до постоянной массы и помещают их в колбы для титрования. Приливают к ним по 25 мл воды и растворяют их. Прибавляют к раствору 0,4 мл 0,1 %-ного раствора ализаринового красного С и по каплям 0,1 н. раствор NaOH до перехода желтой окраски раствора в красно-фиолетовую, затем добавляют по каплям 0,1 н. раствор HCl (или HNO_3) до перехода окраски в лимонно-желтую. Переход окраски должен произойти от одной капли HCl или HNO_3 . Прибавляют 2,5 мл буферного раствора (рН 2,9—3,0), доливают объем раствора до ~50 мл водой и титруют 0,05 н. раствором нитрата тория до перехода желтой окраски раствора в слабо-розовую. Титрование нужно проводить при дневном освещении.

Для приготовления буферного раствора с рН 2,9—3,0 готовят 1 н. раствор монохлоруксусной кислоты. Нейтрализуют 200 мл 1 н. раствора CH_2ClCOOH 1 н. раствором NaOH по фенолфталеину, добавляют 200 мл 1 н. раствора CH_3ClCOOH и разбавляют водой до 1 л.

ЦЕРИМЕТРИЯ

В цериметрии рабочим титрованным раствором служит раствор сульфата церия (IV). Церий (IV) в кислой среде является сильным окислителем: он восстанавливается до церия (III). $E = +1,55$ В. Эквивалент сульфата церия (IV) равен его молекулярной массе.

Титрованию солью церия (IV) не мешает присутствие в титруемом растворе многих органических веществ (например, спиртов). Титрование возможно в серно- и серноокислых растворах. Им можно титровать горячие растворы. Титр растворов церия (IV) не изменяется при кипячении. Титрованию солями церия (IV) мешают ионы фосфата, образующие осадок фосфата церия (IV), этот недостаток устраняют увеличением кислотности выше 1 н.

Для приготовления титрованных растворов солей церия (IV) служит двойная соль сульфата церия и аммония $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также сульфат церия — кристаллогидрат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или безводный $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Сульфат церия (IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Желтые игольчатые или ромбические кристаллы; $M = 404,30$. При 155 °С обезвоживается, переходя в темно-желтый порошок $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, при 300 °С разлагается на CeO_2 и SO_3 . Водные растворы сульфата церия (IV) желтого цвета, гидролизуются. Хорошо растворим в разбавленных кислотах с образованием оранжевых растворов.

Для получения сульфата церия (IV) препарат сульфата, хлорида или карбоната церия (III) растворяют в 0,5 н. H_2SO_4 и осаждают церий избытком насыщенного на холоду раствора щавелевой кислоты. Осадок промывают декантацией в стакане, а затем на фильтре горячей

водой до полного удаления щавелевой кислоты. (Отдельные порции промывных вод проверяют аммиачным раствором хлорида кальция). Полученный осадок высушивают в фарфоровой чашке, затем помещают в муфельную печь и прокаливают сначала при невысокой температуре до сгорания органических веществ, а затем при 700—800 °С до превращения Ce_2O_3 (белый порошок) в CeO_2 (кристаллы светло-желтого цвета). При более высокой температуре осадок прокаливать не рекомендуется, так как полученный после этого диоксид церия почти нерастворим в H_2SO_4 . Из полученного диоксида церия готовят раствор сульфата церия путем растворения его в серной кислоте.

Препарат сульфата церия ч. д. а. содержит не менее 100 % действующего начала в пересчете на $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Приготовление растворов

Растворы солей церия всегда бывают загрязнены другими редкоземельными элементами. Для приготовления 0,1 н. раствора церия (IV) к 500 мл воды приливают 30 мл концентрированной H_2SO_4 , перемешивают и всыпают 64 г двойной соли сульфата церия и аммония ($\Sigma = 632,55$), хорошо перемешивают до полного растворения соли. После охлаждения, если раствор мутный, его фильтруют и разбавляют водой до 1 л.

Для приготовления раствора из сульфата церия (IV) поступают также: берут 41 г $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или 34 г $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ на 1 л раствора.

Для приготовления 0,02 н. раствора сульфата церия (IV) 3,5—4 г диоксида церия CeO_2 растворяют в стакане в 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1) при перемешивании и нагревании на песчаной бане. Нагревание продолжают 2—3 ч, пока почти вся CeO_2 не перейдет в раствор. Стакан при этом накрывают часовым стеклом для предупреждения испарения воды, затем раствор разбавляют водой до 600—700 мл, охлаждают и фильтруют через фильтр красная лента в мерную колбу вместимостью 1 л. После обмывания стакана и фильтра водой раствор доводят до метки.

Для приготовления 0,1 н. раствора берут 20 г CeO_2 , 200 мл H_2SO_4 (1:1) и далее поступают, как описано выше. В 0,1 н. растворе соли Ce (IV) должно содержаться ~1 н. свободной серной кислоты. При кислотности ниже 0,5 н. может образоваться осадок вследствие гидролиза.

Кислые растворы солей церия (IV) хорошо сохраняют свой титр без изменений длительное время. Титр раствора за год изменяется не более, чем на 0,02 %.

Стандартизация растворов

Стандартизация по оксалату натрия

Помещают 0,2 г оксалата натрия х. ч. в широкогорлую колбу для титрования и растворяют в 40—50 мл воды. Добавляют 10—20 мл концентрированной HCl и 5 мл раствора монохлорида иода. Раствор разбавляют водой до ~100 мл, добавляют 1—2 капли раствора ферро-о-фенантролина, нагревают до 50 °С и титруют 0,1 н. раствором соли церия (IV), следя, чтобы температура не снижалась ниже 45 °С. Раствор рекомендуется осторожно перемешивать термометром, чтобы можно было контролировать температуру. Если температура снизилась до 45 °С, то раствор подогревают снова до 50 °; но не более, так как индикатор при более высокой температуре разрушается. Раствор, окра-