

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Южно-Уральский государственный университет  
Химический факультет

543(07)

Д182

**Е.И. Данилина, И.В. Иняев**

**РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ  
АНАЛИЗЕ**

**Учебное пособие**

Челябинск  
Издательский центр ЮУрГУ  
2014

УДК 543(075.8)+[544.34:543](075.8)  
Д182

*Одобрено*  
*учебно-методической комиссией химического факультета*

*Рецензенты:*

Тюрин А.Г., д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической и аналитической химии Челябинского государственного университета;

Толчев А.В., д-р хим. наук, профессор кафедры химической технологии и вычислительной химии Челябинского государственного университета;

**Данилина, Е.И.**

Д182      Расчеты в титриметрическом анализе: учебное пособие / Е.И. Данилина, И.В. Иняев. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 72 с.

Учебное пособие предназначено для использования при изучении базовой дисциплины "Аналитическая химия". В нем даны правила расчета результатов химического анализа по титриметрическому методу, стандартизации и приготовления растворов. Основное внимание обращено на алгоритмы и пошаговое описание расчетов. Приведены задачи для самостоятельного решения.

УДК 543(075.8)+[544.34:543](075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2014

## 1. КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ И ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Титрование – процесс прибавления небольшими порциями стандартного раствора реагента, называемого *титрантом*, к анализируемому раствору до того момента, когда определяемое вещество и титрант взаимодействуют в *эквивалентных количествах*.

Систематизируем некоторые термины и понятия, принятые в Международной системе единиц (СИ) и необходимые при вычислениях в количественном анализе.

Моль – количество вещества, содержащее столько определенных условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг (или в 12 г) изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Под условными частицами понимаются как реально существующие частицы (молекулы, ионы, электроны и т.д.), так и доли таких частиц (например, 1/2 часть молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или их группы. Вместо термина "условная частица" используют также термины "структурный элемент", "элементарный фрагмент", "структурная единица" и др.

Применяя термин "моль", необходимо указывать, о каких именно условных частицах идет речь. Например, следует говорить: 1 моль молекул хлорида серебра, 0,1 моль ионов железа(III), 0,5 моль эквивалента перманганата калия и т.д. Количество вещества обозначают буквой  $n$  и записывают следующим образом:  $n(\text{AgCl}) = 1$  моль,  $n(\text{Fe}^{3+}) = 0,1$  моль,  $n(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,5$  моль и т.д. (Слово "моль" после числа не склоняется.)

Молярная масса вещества  $X$  – масса 1 моль вещества. Она равна отношению массы  $m(X)$  вещества к его количеству в молях, т.е.

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}.$$

Основной единицей молярной массы является *кг/моль*, но на практике чаще пользуются единицей *г/моль*. Например, молярные массы атомов меди, ионов водорода, молекул хлора, 1/2 молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равны:  $M(\text{Cu}) = 63,54$  г/моль;  $M(\text{H}^+) = 1,014$  г/моль;  $M(\text{Cl}_2) = 70,916$  г/моль;  $M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 49,10$  г/моль.

Для проведения расчетов в титриметрии вводят понятия эквивалента и фактора эквивалентности.

Эквивалент – некая реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Фактор эквивалентности  $f_{\text{экв}}(X)$  – число, обозначающее, какая доля условной частицы вещества  $X$  реагирует (эквивалентна) с одним ионом водорода в данной кислотно-основной реакции или с одним электроном в данной окислительно-восстановительной реакции.

Таким образом, при характеристике этих понятий наиболее существенным является то, что они не являются постоянными, а зависят от типа и стехиометрии конкретной реакции. Примеры определения эквивалента и фактора эквивалентности в реакциях того или иного типа приведены далее, в разделах 2-5.

Молярная масса эквивалента вещества  $M_{\text{экв}}(X)$  – масса одного моля эквивалентов этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности  $f_{\text{экв}}$  на молярную массу вещества  $X$ . Поскольку фактор эквивалентности – безразмерная величина, то единицей измерения молярной массы эквивалентов является *г/моль*:

$$M_{\text{экв}}(X) = f_{\text{экв}}(X) \cdot M(X).$$

Необходимо различать понятия "моль" и "эквивалент" и, соответственно, молярную массу вещества  $M(X)$  и молярную массу эквивалента вещества  $M_{\text{экв}}(X)$  для правильного выражения концентрации растворов.

Концентрацией называется величина, показывающая, сколько растворенного вещества содержится в определенной массе раствора (или растворено в определенном объеме растворителя).

Концентрация раствора может быть выражена различными способами. Приведем только самые распространенные, используемые для расчета результатов (а также при вспомогательных расчетах) в аналитических определениях.

В практике аналитической химии концентрацию растворов часто выражают через молярность, или молярную концентрацию; она выражается числом *молей* растворенного вещества в 1 л раствора (моль/л, допускается обозначение "М": например,  $C(X) = 0,02$  моль/л = 0,02 М). Раствор, содержащий 1 моль вещества  $X$  в 1 л, называется одномолярным; соответственно 0,1 М раствор называется децимолярным, 0,01 М раствор – сантимольярным, 0,001 М раствор – миллимольярным. Таким образом, выше приведен пример двусантимольярного раствора. С количеством вещества в молях эта концентрация связана соотношением:

$$C = \frac{n}{V} \text{ моль / л.}$$

Отношение количества вещества *эквивалента* в растворе к объему раствора выражает молярную концентрацию эквивалента. Выражается эта концентрация также в *моль/л*, но в записи концентрации необходимо представлять очевидным образом, что речь идет о количестве молей эквивалента на литр раствора. Например:  $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_3) = 0,1000$  М или 0,1000 М ( $1/2 \text{ H}_2\text{SO}_3$ );  $C(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0500$  М или 0,0500 М ( $1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )\*.

Если  $f_{\text{экв}}(X) = 1$ , проще употреблять понятие молярной концентрации вместо молярной концентрации эквивалента, так как никаких преимуществ количество молей эквивалента перед количеством молей в этом случае не имеет.

---

\* Более старый термин – *нормальность*; он в настоящее время не рекомендуется к употреблению. В качестве единицы измерения использовали количество грамм-эквивалентов вещества в 1 л раствора (г-экв/л); по смыслу то же самое, что число молей эквивалентов. Допускалось вместо этого обозначения сокращение "н." (с точкой). Например: нормальность серной кислоты  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$  г-экв/л = 1 н.; это означало 1 моль эквивалентов ( $1/2$  молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в 1 л. Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества в 1 л, называли *однонормальным* раствором этого вещества; для выражения меньших концентраций использовали термины: *децинормальный*, *сантинормальный*, *миллинормальный*. Эти обозначения можно еще встретить в учебной и научной литературе, следует иметь о них представление.

Поскольку довольно часто приходится выражать результаты анализа не в молях эквивалента, а в единицах массы (граммах или миллиграммах), используют и другие способы выражения концентрации.

Так, при количественном определении вещества методом титриметрического анализа часто используют растворы определенной концентрации, которую можно выразить в числе граммов этого вещества, содержащихся в 1 миллилитре данного раствора. Такую концентрацию называют титром.

$$T(X) = \frac{m(X)}{V} \text{ (г/мл)}.$$

В серийных анализах для расчета массы определяемого вещества традиционно используют такой способ выражения концентрации, как условный титр рабочего раствора, или титр раствора по определяемому веществу. Это отношение массы определяемого вещества ( $m_X$ ) к эквивалентному объему рабочего раствора реагента А ( $V_A$ ):

$$T(A/X) = \frac{m(X)}{V_A} \text{ (г/мл)}.$$

Другими словами,  $T_{A/X}$  показывает, какая масса (в граммах) анализируемого вещества X реагирует с 1 миллилитром рабочего раствора вещества А.

Взаимосвязь молярной концентрации эквивалента (моль/л) произвольно взятого раствора с титром (г/мл) того же раствора можно установить, учитывая молярную массу эквивалента определяемого вещества:

$$T(X) = \frac{C(X) \cdot M_{\text{экв}}(X)}{1000}; T(A/X) = \frac{C(A) \cdot M_{\text{экв}}(X)}{1000}.$$

Представим себе обыденную работу в аналитической лаборатории, где используется титриметрический метод анализа, например, для определения окисляемости воды. Методика определения не меняется день ото дня, и аналитики давно запомнили, какой массе кислорода в миллиграммах эквивалентен 1 мл рабочего раствора 0,0100 М (1/5  $\text{KMnO}_4$ ). Именно эта (округленная) молярная концентрация эквивалента записана в аналитической прописи. Однако раствор перманганата калия неустойчив, и его необходимо стандартизовать; таким образом, его концентрация в различные дни несколько отличается от округленной. Для удобства расчетов раствор титранта характеризуют молярной концентрацией эквивалента с поправочным коэффициентом. Поправочный коэффициент К равен отношению истинной молярной концентрации эквивалента  $C_{\text{ист}}$  рабочего раствора к округленной табличной молярной концентрации эквивалента  $C_{\text{табл}}$ , для которой можно заранее рассчитать, какой массе определяемого вещества соответствует 1 мл рабочего раствора. При расчете достаточно эту теоретически известную массу умножить на поправочный коэффициент, найденный при стандартизации. Этот способ очень удобен для серийных определений и широко используется в цеховых и заводских лабораториях.

$$K = \frac{C_{\text{ист}}}{C_{\text{табл}}}.$$

На практике при определении различных веществ часто возникает необходимость добавлять в систему различные вспомогательные растворы для создания необходимой среды, проведения реакции замещения, предшествующей реакции титрования и т.п. Как правило, нет необходимости готовить эти растворы с высокой точностью, как стандартные растворы, и довольно часто их концентрация выражается в виде массовой доли (процентной концентрации).

Массовая доля растворенного вещества ( $\omega$ ) – отношение массы данного вещества к общей массе раствора. Это отношение может выражаться в долях, но чаще умножается на 100%, что представляет собой процентную концентрацию вещества в растворе:

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%.$$

В справочниках, например, "Справочнике по аналитической химии" Ю.Ю. Лурье [3] приводятся формулы для перехода от одних выражений концентрации к другим, однако, помня химический смысл каждого способа выражения концентрации, легко произвести соответствующий пересчет.

Точная концентрация необходима в титриметрическом анализе для определения содержания анализируемых веществ. Если точно измерить объемы растворов двух взаимодействующих веществ, то, зная концентрацию одного из них, можно найти концентрацию другого. Раствор, с помощью которого определяют концентрацию или количество другого вещества, называется титрованным, т.е. раствором с известным титром, или стандартным.

Определение концентрации растворов основано на законе эквивалентов: по окончании реакции число эквивалентов одного реагента равно числу эквивалентов другого реагента:

$$n_1 = n_2.$$

Обязательно следует помнить, что равенство касается не числа молей, а именно *эквивалентов*. Величина эквивалента (фактор эквивалентности) зависит от конкретной химической реакции, в которую вступает вещество, а число эквивалентов определяется условиями задачи. Число эквивалентов можно найти, во-первых, по массе реагента:  $n = m / M_{\text{экв}}$ , а во-вторых, из определения молярной концентрации эквивалента:  $n = CV$ .

Чаще всего при титриметрических определениях раствор определяемого вещества неизвестной молярной концентрации эквивалента  $C_1$ , взятый в объеме  $V_1$ , титруют рабочим раствором известной молярной концентрации эквивалента  $C_{\text{раб}}$ . Обозначим объем рабочего раствора титранта, израсходованного на титрование,  $V_{\text{раб}}$ . Из сказанного можно заключить, что между молярными концентрациями эквивалента и объемами этих растворов существует соотношение:

$$\frac{C_1}{C_{\text{раб}}} = \frac{V_{\text{раб}}}{V_1},$$

или в другой форме:

$$C_1 V_1 = C_{\text{раб}} \cdot V_{\text{раб}}.$$

Из этого соотношения можно найти неизвестную концентрацию  $C_1$  определяемого вещества:

$$C_1 = \frac{C_{\text{раб}} V_{\text{раб}}}{V_1}.$$

Чаще необходимо найти на основе данных титрования массу вещества в граммах, содержащуюся в некотором объеме анализируемого раствора неизвестной концентрации. Тогда, выражая число эквивалентов определяемого вещества через его массу и молярную массу эквивалента и используя закон эквивалентов, получим:

$$\frac{m(X)}{M_{\text{эkv}}(X)} = C_{\text{раб}} V_{\text{раб}}.$$

И поскольку объем, пошедший на титрование, измерен в миллилитрах, масса определяемого вещества в граммах составляет

$$m(X) = \frac{V_{\text{раб}} C_{\text{раб}} M_{\text{эkv}}(X)}{1000} = \frac{V_{\text{раб}} C_{\text{раб}} f_{\text{эkv}} M(X)}{1000}.$$

Следует различать между собой описанный подход, при котором навеску анализируемого вещества растворяют непосредственно в колбе для титрования, а затем *полностью* оттитровывают рабочим (титрованным) раствором – этот способ называется титрованием по методу отдельных навесок, и титрование по методу пипетирования. В данном случае навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе известного объема, отбирают с помощью пипетки *часть* этого раствора (она называется аликвотной частью, или просто аликвотой), и уже эту аликвоту титруют рабочим раствором. Тогда общая масса определяемого вещества больше, чем его же масса, находящаяся в аликвоте, в некоторое число раз; оно называется фактором аликвотирования.

$$f_a = \frac{V_{\text{общ}}}{V_a};$$

$$m(X) = \frac{V_{\text{раб}} C_{\text{раб}} f_{\text{эkv}} M(X)}{1000} \times f_a.$$

Можно по-разному выражать концентрацию титрованного раствора, чтобы обеспечить наиболее рациональный ход расчета в задаче. Например, вычислениями посредством титра удобно пользоваться в лабораториях, где выполняют много однотипных анализов. Если известно, какой массе определяемого вещества эквивалентен 1 мл рабочего раствора, то достаточно помножить титр рабочего раствора по определяемому веществу на объем рабочего раствора, израсходованного на титрование.

$$m(X) = T(A/X) \cdot V_A.$$

Если рабочий раствор используется для разнообразных определений, целесообразно пользоваться молярными концентрациями эквивалентов. И любую концентрацию можно умножать на безразмерный поправочный коэффициент.

Определение в титриметрическом анализе можно проводить несколькими способами (прямое, обратное, заместительное титрование).

Прямое титрование, при котором определяемый компонент непосредственно титруют подходящим титрантом, применимо при выполнении следующих требований: реакция титрования стехиометрична, протекает количественно и быстро, существует способ фиксации точки эквивалентности.

Определение по методу замещения применяют тогда, когда определяемое вещество с титрантом не взаимодействует или их взаимодействие протекает нестехиометрично. Если добавить к определяемому веществу достаточное, часто избыточное, количество вспомогательного реагента, происходит химическая реакция, а с титрантом реагирует продукт этой вспомогательной реакции, количество которого эквивалентно количеству определяемого вещества (находящегося в недостатке). Поскольку закон эквивалентов соблюдается, то вместо полного соотношения  $n_1 = n_2 = n_3$  можно использовать только равенство числа эквивалентов определяемого вещества и титранта:  $n_1 = n_3$ .

Обратное титрование (метод титрования по остатку) подразумевает, что к раствору определяемого вещества добавляют *точно* отмеренное количество раствора реагента, взятого в определенном избытке. После этого титруют избыток реагента подходящим рабочим раствором. Например, раствор искомого основания обрабатывают кислотой, а избыток кислоты оттитровывают стандартным раствором щелочи; или окислитель обрабатывают восстановителем, а непрореагировавший остаток восстановителя вступает в реакцию с рабочим раствором другого окислителя.

Результаты титрования находят следующим образом. Предположим, что число эквивалентов определяемого вещества  $n_1$ . К нему добавили определенный объем реагента точно известной концентрации  $C_2 \cdot V_2 = n_2$ , причем  $n_2 > n_1$ . Когда остаток этого реагента ( $n_2 - n_1$ ) оттитровывают соответствующим рабочим раствором  $C_3 \cdot V_3 = n_3$ , в точке эквивалентности справедливо соотношение

$$n_2 - n_1 = n_3.$$

Тогда число эквивалентов определяемого вещества

$$n_1 = n_2 - n_3.$$

Его массу определяем по уравнению:

$$m = \frac{(C_2 V_2 - C_3 V_3) f_{\text{экр}} M(X)}{1000} \times f_a.$$

Конкретное аналитическое определение может быть довольно сложным. Когда определяют несколько веществ, находящихся в одном растворе, проводят вспомогательные операции по их разделению или выделению. В таких случаях надо проанализировать условие задачи и определить, что именно титруется в каждом отдельном случае, смесь веществ или индивидуальное вещество, и какое конкретно; а также каким методом – прямым или обратным. Таким образом, задача разбивается на ряд элементарных заданий, каждое из которых решается типичным способом.

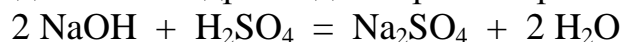


## 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

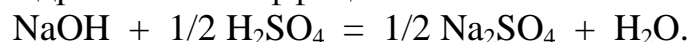
### 1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ

Эквивалент кислоты или основания – такая условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции высвобождает один ион водорода, или соединяется с ним, или каким-либо образом эквивалентна ему. Соответственно, фактор эквивалентности – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества (молекулы, иона) эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции.

Например, взаимодействие гидроксида натрия с серной кислотой



можно переписать с дробными коэффициентами



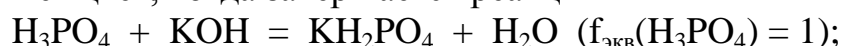
В этом случае легче заметить, что одна молекула гидроксида натрия NaOH эквивалентна одному иону водорода, поскольку один гидроксил-ион взаимодействует именно с одним ионом  $\text{H}^+$  с образованием воды:



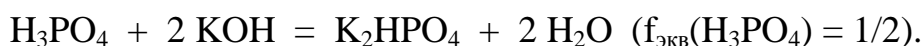
Соответственно, фактор эквивалентности гидроксида натрия  $f_{\text{эКВ}}(\text{NaOH}) = 1$ .

В то время как для описанной реакции эквивалент (условная частица) серной кислоты будет соответствовать половине реальной молекулы ( $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ); и фактор эквивалентности серной кислоты  $f_{\text{эКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ .

Следует обращать особое внимание на то, при какой стехиометрии реагирующих кислот и оснований достигнута точка эквивалентности, поскольку и эквивалент, и фактор эквивалентности зависят от конкретной реакции. Например, при титровании фосфорной кислоты щелочью по метиловому оранжевому индикатору меняет цвет, когда завершается реакция



а при титровании по фенолфталеину смена окраски индикатора соответствует реакции

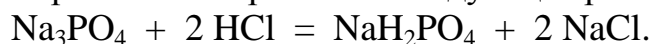


В то время как при бездумном применении понятия эквивалента студенты делают элементарную ошибку, считая за эквивалент фосфорной кислоты условную частицу  $1/3 \text{H}_3\text{PO}_4$  всегда и при любых условиях, только на том основании, что в ее молекуле три атома водорода, независимо от того, сколько из них реально участвуют в реакции кислотно-основного взаимодействия.

Зная формулу эквивалента, можно рассчитать его молярную массу.

**Пример 2.1.** Определить молярную массу эквивалента  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  при титровании стандартным раствором HCl с индикатором метиловым оранжевым.

**Решение.** При титровании соли  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  стандартным раствором HCl в присутствии метилового оранжевого протекает следующая реакция:



Как можно видеть, 1 моль  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  соответствует 2 ионам водорода в данной реакции, следовательно,  $1/2 \text{Na}_3\text{PO}_4$  – условная частица, химически эквивалент-

ная 1 иону  $H^+$ , тогда  $f_{\text{экв}}(Na_3PO_4) = 1/2$ , а молярная масса эквивалента фосфата натрия в данном случае равна:

$$M(1/2 Na_3PO_4) = \frac{M(Na_3PO_4)}{2} = \frac{163,941}{2} = 81,971 \text{ г/моль.}$$

Пользуясь понятием эквивалента, можно рассчитывать молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора по массе навески вещества, либо решать обратную задачу: определение навески, необходимой для приготовления рабочего раствора заданной концентрации для использования в том или ином методе титрования. Концентрацию можно задавать любым удобным для работы способом.

**Пример 2.2.** Рассчитать молярную концентрацию эквивалента щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  и титр  $H_2C_2O_4$  по NaOH для раствора, приготовленного растворением 3,122 г  $H_2C_2O_4$  в мерной колбе вместимостью 250,0 мл.

**Решение.** Щавелевая кислота титруется как двухосновная, дифференцировать ступени диссоциации в водной среде невозможно, т.к. ступенчатые константы диссоциации близки. Таким образом, эквивалент щавелевой кислоты представляет собой  $1/2 H_2C_2O_4$ , с молярной массой эквивалента 63,033 г/моль.

Число молей эквивалента щавелевой кислоты:

$$n(1/2 H_2C_2O_4) = m / M(1/2 H_2C_2O_4) = 3,122 / 63,033 = 0,04953 \text{ (моль).}$$

Определяем молярную концентрацию эквивалента  $H_2C_2O_4$ :

$$C(1/2 H_2C_2O_4) = \frac{n(1/2 H_2C_2O_4)}{V} = \frac{0,04953}{0,2500} = 0,1981 \text{ (моль/л).}$$

Найдем титр  $H_2C_2O_4$  по NaOH; с учетом того, что  $f_{\text{экв}}(NaOH) = 1$ , и справочных данных  $M(NaOH) = 39,998$  г/моль, тогда 1 мл раствора щавелевой кислоты соответствует массе едкого натра:

$$T(H_2C_2O_4 / NaOH) = \frac{C(1/2 H_2C_2O_4) \cdot M_{\text{экв}}(NaOH)}{1000} = \frac{0,1981 \cdot 39,998}{1000} = 0,007924 \text{ (г/мл).}$$

Если известна концентрация раствора в одном каком-либо выражении, можно пересчитать ее на любое другое выражение концентрации. Например, очень легко перейти от титра вещества (г/мл) к его молярной концентрации (моль/л) или молярной концентрации эквивалента, соответствующей числу молей эквивалента в 1 л раствора.

**Пример 2.3.** Найти молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора карбоната натрия  $Na_2CO_3$ , титр которого равен 0,00530 г/мл. Раствор предполагается использовать для установления концентрации HCl по метилоранжу.

**Решение.** Масса карбоната натрия в 1 л раствора:

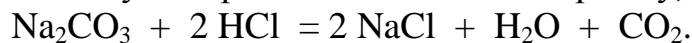
$$m(Na_2CO_3) = 0,00530 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 5,30 \text{ г.}$$

Число молей карбоната натрия находится, исходя из справочных данных по его молярной массе:  $M(Na_2CO_3) = 106,00$  г/моль.

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,30 / 106,00 = 0,0500 \text{ (моль)}.$$

Это количество молей в 1 л раствора, т.е.  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0500$  моль/л.

Прежде, чем найти молярную концентрацию эквивалента, следует представлять себе, каков эквивалент и фактор эквивалентности вещества. Поскольку сказано, что титрование будет происходить по метилоранжу, то реакция:



Соответственно, с одним ионом водорода взаимодействует условная частица  $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Определяем число молей эквивалента в найденной массе вещества, находящейся в 1 л раствора:

$$n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,30 / 53,00 = 0,100 \text{ (моль)}.$$

Таким образом, в 1 л раствора 0,100 моль эквивалента карбоната натрия; молярная концентрация эквивалента  $C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,100$  моль/л.

При приготовлении растворов кислот довольно частым случаем является использование процентной концентрации растворов (массовой доли). Следует помнить, что для пересчета от массы раствора к его объему или наоборот необходимо знать плотность раствора. Плотности растворов наиболее распространенных кислот при различных концентрациях можно найти в "Справочнике по аналитической химии" Ю.Ю. Лурье [3].

**Пример 2.4.** Какова молярная концентрация 10%-го раствора HCl (плотность  $\rho = 1,05$  г/мл)?

**Решение.** Поскольку молярная концентрация – это число молей в 1 л раствора, найдем массу 1 л 10%-го раствора HCl:

$$m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,05 \text{ г/мл} = 1050 \text{ г}.$$

Рассчитаем массу HCl в 1050 г 10%-го раствора:

$$m_{\text{в}} = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega / 100\% = 1050 \cdot 10\% / 100\% = 105 \text{ г}.$$

Тогда количество вещества :  $n(\text{HCl}) = m / M(\text{HCl}) = 105 / 36,5 = 2,88$  моль. Таким образом,  $C(\text{HCl}) = 2,88$  моль/л. Кстати, она же и молярная концентрация эквивалента, т.к. в молекуле HCl только один ион водорода.

**Пример 2.5.** Какой объем 30%-го раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,18$  г/мл) необходимо взять для приготовления 5,00 л раствора 2,00 моль/л  $f_{\text{эКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$ ?

**Решение.** Рассчитаем, сколько граммов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  находится в 5,00 л 2,00 М раствора, помня, что по условию задачи молярная масса эквивалента составляет  $1/3$  молярной массы фосфорной кислоты,  $M_{\text{эКВ}} = 32,66$  г/моль.

$$m_{\text{р.в.}} = M_{\text{эКВ}} \cdot n \cdot V = 32,66 \cdot 2 \cdot 5 = 326,6 \text{ г}.$$

Из определения массовой доли находим, сколько граммов 30%-го раствора кислоты следует взять, чтобы там содержалось 326,6 г вещества  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р.в.}} \cdot 100\% / \omega = 326,6 \cdot 100\% / 30\% = 1088 \text{ г}.$$

Отсюда находим объем 30%-ной кислоты:  $V = m/\rho = 1088 / 1,18 = 922$  мл.

Нередко в аналитической лаборатории возникает необходимость приготовить более разбавленный раствор из имеющегося раствора большей концентрации. Ничего сложного в такой задаче нет. Поскольку при разбавлении водой количество вещества А не меняется, можно записать:

$$n_1(A) = n_2(A); C_1(A) \cdot V_1(A) = C_2(A) \cdot V_2(A).$$

Это справедливо и для молярной концентрации, и для молярной концентрации эквивалента.

**Пример 2.6.** Приготовить 500 мл раствора серной кислоты с приблизительной молярной концентрацией эквивалента 0,10 моль/л из раствора концентрированной кислоты с плотностью 1,835 г/мл.

**Решение.** В задаче не дана молярная концентрация эквивалента исходного раствора серной кислоты. Однако, пользуясь "Справочником по аналитической химии" [3], можно найти молярную концентрацию раствора серной кислоты с заданной плотностью 1,835 г/мл; эта величина  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17,91$  моль/л.

Серная кислота – двухосновная, сильная по обоим ступеням, которые в водном растворе не дифференцируются. Другими словами, эквивалент серной кислоты соответствует условной частице  $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ . Отсюда молярная концентрация эквивалента серной кислоты в исходном растворе равна:

$$C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 17,91 = 35,82 \text{ моль/л.}$$

В соответствии с приведенным выше выражением можно записать:

$$C_1(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_2(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_2(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Отсюда рассчитываем:

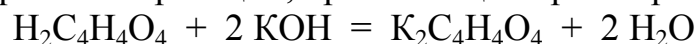
$$V_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,10 \cdot 500}{35,82} = 1,4 \text{ мл.}$$

Если титрант не относится к первичным стандартам (а если долго хранился – то и в этом случае) приготовленный раствор необходимо стандартизовать по другому веществу, вступающему с ним в химическую реакцию, если есть способ зафиксировать точку эквивалентности.

Рассмотрим пример стандартизации титранта методом отдельных навесок.

**Пример 2.7.** На титрование навески янтарной кислоты массой 0,1560 г израсходовано 26,00 мл раствора гидроксида калия. Определить молярную концентрацию и титр раствора гидроксида калия.

**Решение.** Из уравнения реакции, протекающей при титровании:



следует, что фактор эквивалентности янтарной кислоты равен  $1/2$ , а молярная масса эквивалента  $M(1/2 \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 1/2 M(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = 59,05$  г/моль.

Тогда, в соответствии с законом эквивалентов,

$$n(1/2 \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = n(\text{KOH}).$$

Число молей эквивалента янтарной кислоты находим, поделив ее известную массу на молярную массу эквивалента, и приравниваем числу молей эквивален-

та гидроксида калия, которое соответствует произведению молярной концентрации эквивалента на объем (в литрах).

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

Находим молярную концентрацию эквивалента (она же молярная концентрация) KOH, поскольку все прочие величины известны:

$$C(\text{KOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)}{M(1/2 \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot V(\text{KOH})} = \frac{0,1560}{59,05 \cdot 26,00 \cdot 10^{-3}} = 0,1016 \text{ моль / л.}$$

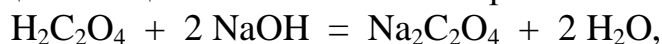
Титр раствора гидроксида калия можно найти, зная его молярную массу эквивалента (в данном случае, поскольку  $f_{\text{экв}} = 1$ , равную молярной массе):

$$T(\text{KOH}) = \frac{C(\text{KOH}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{KOH})}{1000} = \frac{0,1016 \cdot 56,11}{1000} = 0,005701 \text{ г / мл.}$$

При стандартизации растворов по методу пипетирования следует помнить, что непосредственное титрование проводится лишь с частью (аликвотой) раствора, приготовленного по навеске, т.е. с массой вещества, меньшей, чем масса навески, на фактор аликвотирования.

**Пример 2.8.** Навеску свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  массой 0,6000 г растворили в мерной колбе емкостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора пошло 18,34 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH.

**Решение.** Поскольку 1 моль щавелевой кислоты содержит 2 иона водорода, вступающих в реакцию со щелочью по стехиометрии



то  $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2$ .

В соответствии с законом эквивалентов число молей эквивалента титранта равно числу молей эквивалента определяемого вещества:

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}).$$

Из условий задачи следует, что щелочью оттитровано только 20,00 мл щавелевой кислоты (объем аликвоты  $V_a$ ). Приведенную в условии задачи навеску щавелевой кислоты растворили в 100,0 мл (объем колбы  $V_k$ ). Таким образом, число молей эквивалента кислоты в аликвоте меньше их общего количества во всем растворе в 5 раз:

$$f_a = \frac{V_k}{V_a} = \frac{100,0}{20,00} = 5.$$

Тогда в выражение для закона эквивалентов необходимо подставить

$$n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot f_a} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_a}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k}$$

Количество вещества NaOH можно выразить как:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000},$$

поскольку в условии задачи объем гидроксида натрия приведен в миллилитрах, а молярная концентрация эквивалента соответствует, по определению, числу молей эквивалента в 1 л раствора.

Подставляя эти два выражения в закон эквивалентов, получаем после несложного преобразования:

$$\begin{aligned} C(\text{NaOH}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 \cdot V_a}{M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot V_k} = \\ &= \frac{0,6000 \cdot 20,00 \cdot 1000}{63,033 \cdot 100,0 \cdot 18,34} = 0,1038 \text{ моль / л.} \end{aligned}$$

При серийных анализах для ускорения расчетов используют поправочные коэффициенты. Если известен результат анализа при одной концентрации титранта (как правило, округленной), в любых единицах, например, в граммах, то результат титриметрического анализа при другой концентрации титранта, выраженный в тех же единицах, пропорционален ему. Коэффициент пропорциональности равен поправочному коэффициенту.

**Пример 2.9.** В стандартной таблице для точно 0,1000 М раствора NaOH показано, что 22,52 мл щелочи нейтрализуют 0,08211 г HCl. Если истинная молярная концентрация эквивалента используемого раствора NaOH составляет 0,1048 моль/л, надо найти массу кислоты, которая нейтрализуется тем же объемом щелочи.

**Решение.** По данным условия, поправочный коэффициент равен:

$$K = \frac{C_{\text{ист}}}{C_{\text{табл}}} = \frac{0,1048}{0,1000} = 1,048.$$

При расчете результатов титрования табличный результат умножают на поправочный коэффициент. Если израсходовано 22,52 мл щелочи, табличный результат равен 0,08211 г кислоты, но для данного коэффициента истинная масса кислоты составит

$$m(\text{HCl}) = m_{\text{табл}} K = 0,08211 \cdot 1,048 = 0,08605 \text{ г.}$$

Помимо молярной концентрации эквивалента, аналитические расчеты могут проводиться аналогичным образом и в тех случаях, когда концентрация титранта выражена другим способом. Приведем пример расчета результата прямого титрования по методу пипетирования.

**Пример 2.10.** Сколько граммов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержится в 250,0 мл раствора, если на нейтрализацию 25,00 мл его требуется 24,17 мл NaOH, имеющего титр 0,004085 г/мл?

**Решение.** Вычисляем молярную концентрацию эквивалента раствора NaOH:

$$C(\text{NaOH}) = 1000 T(\text{NaOH}) / M_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = \\ = 1000 \cdot 0,004085 / 39,998 = 0,1021 \text{ моль/л.}$$

По закону эквивалентов определяем молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , учитывая, что можно использовать выражение  $n = C \cdot V$  для обоих участников реакции:

$$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}); \\ C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1021 \cdot 24,17 / 25,00 = 0,09873 \text{ моль/л.}$$

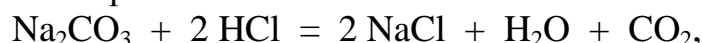
Аликвота серной кислоты составляла 25,00 мл, но количество кислоты надо найти в 250,0 мл. С учетом того, что для серной кислоты  $f_{\text{экв}} = 1/2$ , а молярная масса эквивалента  $M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 / 2 = 49,04$  г/моль, искомая масса серной кислоты равна

$$m = C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_{\text{общ}} = 0,09873 \cdot 49,04 \cdot 0,250 = 1,209 \text{ г.}$$

В методе обратного титрования (титрования по остатку) используют два титранта: сначала обрабатывают анализируемое вещество одним из них, взятым в заведомом избытке, а затем непрореагировавший избыток оттитровывают другим титрантом. Пример расчета результата обратного титрования по методу отдельных навесок.

**Пример 2.11.** Навеску карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  обработали 50,00 мл 0,09496 М раствора  $\text{HCl}$ , избыток кислоты оттитровали 24,90 мл 0,1298 М раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислить массу карбоната натрия.

**Решение.** Мы видим, что в данном случае образец соли со щелочными свойствами обработан кислотой, причем кислота осталась в избытке, раз при последующем титровании щелочью был израсходован определенный объем второго титранта, т.е. осуществлено титрование по остатку. Поскольку карбонат натрия был обработан заведомым избытком кислоты, химическая реакция соответствует стехиометрии:



значит, фактор эквивалентности карбоната натрия  $f_{\text{экв}} = 1/2$ .

Закон эквивалентов следует записать как

$$n(\text{HCl}) = n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) + n(\text{NaOH}); \\ n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}) = \\ = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = \\ = 50,00 \cdot 0,09496 - 24,90 \cdot 0,1298 = 4,748 - 3,232 = 1,516 \text{ (ммоль).}$$

Вычисляем массу карбоната натрия:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ = 1,516 \cdot 53,00 = 80,35 \text{ (мг)} = 0,08035 \text{ (г).}$$

Пример расчета результата обратного титрования по методу пипетирования.

**Пример 2.12.** Навеску хлорида аммония обработали избытком щелочи. Выделившийся аммиак поглотили 50,00 мл 0,5120 М  $\text{HCl}$  и раствор разбавили до

250,0 мл. На титрование 50,00 мл полученного раствора израсходовали 23,73 мл 0,05 М КОН ( $K = 0,974$ ). Сколько граммов  $\text{NH}_3$  содержал хлорид аммония?

**Решение.** Число молей эквивалента  $\text{HCl}$  в исходном растворе кислоты составляет:

$$n = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000}$$

С учетом разбавления этого раствора до 250,0 мл ( $V_{\text{общ}}$ ) найдем число молей эквивалента  $\text{HCl}$ , взятое на анализ ( $n_1$ ), с учетом объема аликвоты ( $V_a$ ):

$$n_1 = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_a}{V_{\text{общ}}}$$

Число молей эквивалента  $\text{KOH}$  ( $n_2$ ), израсходованного на титрование избытка кислоты, определим по формуле:

$$n_2 = \frac{C(\text{KOH}) \cdot K \cdot V(\text{KOH})}{1000}$$

Тогда число молей эквивалента аммиака ( $n_3$ ), содержащееся в аликвотной части раствора (50,00 мл), определяется по разности  $n_3 = n_1 - n_2$ ; но во всем объеме раствора (250 мл), его количество пропорционально больше. Отсюда:

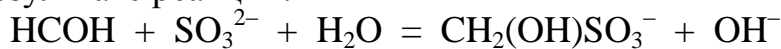
$$m(\text{NH}_3) = \left( \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_a}{V_{\text{общ}}} - \frac{C(\text{KOH}) \cdot K \cdot V(\text{KOH})}{1000} \right) \cdot \frac{V_{\text{общ}}}{V_a} \cdot M(\text{NH}_3)$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$m(\text{NH}_3) = \left( \frac{0,5120 \cdot 50,00}{1000} \cdot \frac{50,00}{250} - \frac{0,05 \cdot 0,9740 \cdot 23,73}{1000} \right) \cdot \frac{250,0}{50,00} \cdot 17,03 = 0,3375 \text{ г.}$$

Кислотно-основное определение веществ, которые сами не являются достаточно сильными кислотами или основаниями, можно провести по методу замещения (косвенное титрование). В этом случае определяемое вещество предварительно обрабатывают дополнительным реагентом, который подбирают так, чтобы продукт реакции можно было оттитровать. В точке эквивалентности число молей эквивалента титранта равно числу молей эквивалента продукта вспомогательной реакции, которое, в свою очередь, равно числу молей эквивалента определяемого вещества. Пример описывает расчет по методу пипетирования, т.к. титруется аликвота исходного раствора.

**Пример 2.13.** Пробу раствора формальдегида объемом 5,00 мл разбавили до 100,0 мл. К аликвоте раствора объемом 5,00 мл добавили сульфит натрия; образовавшиеся в результате реакции:



ионы гидроксида оттитровали 22,45 мл 0,1000 М ( $f_{\text{эkv}} = 1/2$ ) раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . вычислить концентрацию формальдегида (г/л) в исходном растворе.

**Решение.** При титровании по методу замещения



$$n(\text{НСОН}) = n(\text{ОН}^-) = n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4),$$

следовательно, расчетная формула не отличается от таковой для прямого титрования и имеет вид:

$$C(\text{НСОН}) = \frac{C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} \cdot M(\text{НСОН}) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} \cdot \frac{1000}{V_{\text{ан}}},$$

где  $V_{\text{ан}}$  – объем анализируемого (исходного) раствора формальдегида;

$V_{\text{к}}$  – объем мерной колбы, в которую перенесли пробу анализируемого раствора формальдегида;

$V_{\text{а}}$  – объем аликвотной части раствора, который отобрали пипеткой для титрования кислотой;

$M(\text{НСОН})$  – молярная масса эквивалента формальдегида, которая в данном случае равна молярной массе, поскольку по уравнению реакции из одной молекулы формальдегида образуется один ион  $\text{ОН}^-$ , эквивалентный  $\text{H}^+$  ( $f_{\text{экр}} = 1$ ).

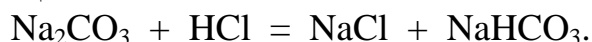
Подставляя в формулу численные значения из условия задачи, получаем:

$$C(\text{НСОН}) = \frac{0,1000 \cdot 22,45}{1000} \cdot 30,026 \cdot \frac{100,0}{5,00} \cdot \frac{1000}{5,00} = 269,6 \text{ г/л.}$$

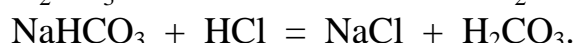
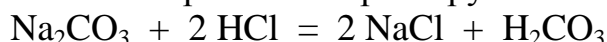
Если в ходе титриметрического анализа определяют несколько веществ из одной пробы, необходимо анализировать химизм происходящих в системе процессов, для того, чтобы не ошибиться, какие продукты образуются в точке (точках) эквивалентности, и как записать закон эквивалентов для каждой из реакций. В примере используется прямое титрование по методу отдельных навесок. Раздельное определения смеси веществ возможно за счет титрования по двум различным индикаторам, что дает две точки эквивалентности.

**Пример 2.14.** На титрование с фенолфталеином навески массой 0,4478 г, состоящей из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ , потребовалось 18,80 мл 0,1998 М раствора  $\text{HCl}$ . При титровании с метиловым оранжевым на ту же навеску израсходовали 40,00 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  в смеси.

**Решение.** Поскольку  $\text{NaCl}$  с соляной кислотой не взаимодействует, в данной смеси это – индифферентный компонент. При титровании смеси с фенолфталеином протекает реакция:



В присутствии метилового оранжевого реагируют обе формы карбоната:



Следовательно, при титровании смеси в присутствии фенолфталеина с раствором титранта взаимодействует только один компонент смеси, и его количество (массовую долю) легко определить по обычной формуле:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3), \% = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_{\text{фф}}}{1000} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{100\%}{m_{\text{нав}}}.$$

При этом  $f_{\text{эКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ , ведь он реагирует лишь с одним ионом водорода. Подставляя численные значения, получаем:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3), \% = \frac{0,1998 \cdot 18,80}{1000} \cdot 105,989 \cdot \frac{100\%}{0,4478} = 88,91\%.$$

Раствор HCl, пошедший на титрование в присутствии метилового оранжевого, расходовался на карбонат натрия в смеси, причем в объеме, вдвое большем, чем на титрование того же вещества с фенолфталеином. Остальной объем титранта эквивалентен бикарбонату натрия. Следовательно, число молей эквивалента бикарбоната натрия можно рассчитать, как произведение этой разности объемов на концентрацию титранта:

$$n(\text{NaHCO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot [V(\text{HCl})_{\text{МО}} - 2V(\text{HCl})_{\text{ФФ}}].$$

После чего массовая доля бикарбоната натрия рассчитывается по обычной формуле:

$$\omega(\text{NaHCO}_3), \% = \frac{C(\text{HCl}) \cdot [V(\text{HCl})_{\text{МО}} - 2V(\text{HCl})_{\text{ФФ}}]}{1000} \cdot M(\text{NaHCO}_3) \cdot \frac{100\%}{m_{\text{нав}}}.$$

Молярная масса эквивалента равна молярной массе, как следует из уравнения реакции взаимодействия. Численное решение:

$$\omega(\text{NaHCO}_3), \% = \frac{0,1998 \cdot (40,00 - 2 \cdot 18,80)}{1000} \cdot 84,007 \cdot \frac{100\%}{0,4478} = 9,00\%.$$

Поскольку в условии задачи указано, что оставшийся компонент смеси – хлорид натрия, его процентное содержание находим по разности:

$$\omega(\text{NaCl}), \% = 100\% - 88,91\% - 9,00\% = 2,09\%.$$

Таким образом, в анализируемой смеси находится 88,91%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 9,00%  $\text{NaHCO}_3$  и 2,09%  $\text{NaCl}$ .

## 2.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. В 500,0 мл раствора содержится 2,658 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Рассчитайте  $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ,  $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})$ , и  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  при нейтрализации этого раствора: а) до  $\text{CO}_2$ ; б) до  $\text{NaHCO}_3$ .
2. В воде растворили 28 г «х.ч.» КОН и 40,20 г NaOH и разбавили водой до 1500 мл. Вычислить молярную концентрацию эквивалента щелочи в полученном растворе.
3. К 550,0 мл 0,1925 М HCl прибавили 50,00 мл раствора HCl с титром 0,02370. Вычислить молярную концентрацию и титр полученного раствора.
4. Какой объем 4,0 М HCl надо прибавить к 500,0 мл раствора HCl с титром по CaO 0,08400, чтобы получить раствор с титром по CaO, равным 0,09000?
5. Какой объем HCl ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) необходим для приготовления 1,0 л 0,1 М раствора?
6. Из навески гидроксида натрия массой 8,50 г, содержащего кроме NaOH 4,00%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 8,00%  $\text{H}_2\text{O}$ , приготовили 1 л раствора. Определить молярную

концентрацию эквивалента полученного раствора, если  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  нейтрализуется до  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

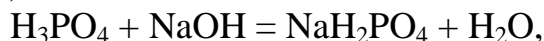
7. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 9,3% ( $\rho=1,05 \text{ г/см}^3$ ) потребуется для приготовления 40 мл 0,35 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
8. Какой объем раствора карбоната натрия с массовой долей 15% ( $\rho=1,16 \text{ г/см}^3$ ) потребуется для приготовления 120 мл 0,45 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $f_{\text{экв}}=1/2$ )?
9. Для приготовления 500 мл раствора было взято 20,00 мл соляной кислоты ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ ). Вычислить молярную концентрацию эквивалента полученного раствора.
10. Вычислить молярную концентрацию и титр раствора  $\text{HCl}$ , если на титрование 0,4217 г буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  израсходовано 17,50 мл этой кислоты.
11. Определить  $T(\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5)$  раствора гидроксида калия, используемого при определении  $\text{P}_2\text{O}_5$  в суперфосфате, если на титрование 18,00 мл 0,1 М  $\text{HCl}$  ( $K=0,9064$ ) израсходовано 19,32 мл  $\text{KOH}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  титруется до  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).
12. Навеску щелочи массой 0,5341 г, содержащей 92,00%  $\text{NaOH}$  и 8,00% индифферентных примесей, растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Определить молярную концентрацию кислоты,  $T(\text{HCl})$  и  $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$ , если на титрование 15,00 мл раствора  $\text{NaOH}$  израсходовали 19,50 мл кислоты.
13. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{KOH}$ , если на титрование 15,00 мл его израсходовали 18,70 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $T(\text{HCl}) = 0,002864$ ).
14. До какого объема нужно довести раствор, в котором содержится 1,532 г  $\text{NaOH}$ , чтобы на титрование его аликвоты в 20,00 мл израсходовать 14,70 мл  $\text{HCl}$  ( $T(\text{HCl}) = 0,003800$ ).
15. Какую массу щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  нужно взять, чтобы на ее титрование расходовалось 20,00 мл 0,1000 М  $\text{NaOH}$ ?
16. Какую навеску янтарной кислоты для установки титра  $\sim 0,4 \text{ М NaOH}$  методом отдельных навесок, чтобы на титрование приготовленных из них растворов расходовалось не более 25 мл устанавливаемого раствора?
17. Навеску фосфорной кислоты массой 2,604 г ( $\rho = 1,68 \text{ г/см}^3$ ) перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 18,00 мл  $\text{NaOH}$ . Определить молярную концентрацию раствора  $\text{NaOH}$ .
18. Содержимое ампулы «фиксанал»  $C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$  перенесено в мерную колбу вместимостью 500,0 мл и разбавлено до метки водой. На титрование 20,00 мл полученного раствора расходуются 18,82 мл раствора  $\text{KOH}$ . Определить: а)  $K(\text{KOH})$  к 0,1 М; б)  $T(\text{KOH}/\text{HCl})$ .
19. Из навески  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,5500 г приготовили 100,0 мл раствора. На титрование аликвоты 10,00 мл этого раствора с фенолфталеином израсходовали 9,17 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Найдите концентрацию раствора  $\text{NaOH}$ .
20. На титрование навески  $\text{NaOH}$  массой 0,09978 г израсходовали 22,00 мл кислоты  $\text{HCl}$ . Определить титр раствора  $\text{HCl}$  по  $\text{Na}_2\text{O}$ .

21. Навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,6000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл  $\text{NaOH}$ . Определить молярную концентрацию раствора  $\text{NaOH}$  и его титр по  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
22. Какую массу дигидрофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  нужно взять на анализ, чтобы на титрование ее с фенолфталеином потребовалось 20,00 мл 0,1000 М  $\text{KOH}$ ?
23. Какую массу вещества, содержащего 90%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и индифферентные примеси, нужно взять, чтобы на ее титрование с метиловым оранжевым израсходовать 20,00 мл 0,1000 М  $\text{HCl}$ ?
24. На титрование раствора, содержащего 3,158 г технического  $\text{KOH}$ , израсходовали 27,45 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,07862$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{KOH}$  в образце.
25. Проба для анализа представляет собой смесь чистых солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Для нейтрализации 0,1000 г этой смеси до  $\text{CO}_2$  израсходовали 22,00 мл раствора  $\text{HCl}$ . Определить молярную концентрацию кислоты, если содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси 37,00%.
26. Растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$  имеют титры, выраженные одним и тем же ( $T(\text{NaOH}) = T(\text{HCl})$ ). В каком отношении должны находиться их объемы, нейтрализующие друга друга
27. На нейтрализацию 0,2140 г смеси, состоящей из карбонатов кальция и бария, израсходовали 15,00 мл 0,2000 М раствора  $\text{HCl}$ . Вычислить массовые доли (%)  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  в смеси.
28. Навеску неизвестного вещества массой 2,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 20,00 мл 0,4455 М раствора  $\text{HCl}$ . Определить, что входило в состав анализируемого вещества:  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ .
29. Навеску технического гидроксида натрия массой 0,3251 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора с фенолфталеином израсходовали 18,40 мл 0,1000 М  $\text{HCl}$ , а на титрование такой же аликвоты с метиловым оранжевым – 18,80 мл кислоты. Вычислить массовую долю (%)  $\text{NaOH}$  в образце.
30. На титрование с фенолфталеином смеси, состоящей из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$  массой 0,4478 г, потребовалось 18,80 мл 0,1998 М раствора  $\text{HCl}$ . При титровании с метиловым оранжевым на ту же навеску израсходовали 40,00 мл раствора кислоты. Вычислить массовую долю (%)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  в образце.
31. Навеску технического гидроксида натрия массой 0,4000 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора с метиловым оранжевым израсходовали 19,20 мл раствора  $\text{HCl}$  ( $T(\text{HCl}) = 0,003600$ ). Такую же пробу раствора обработали 2 М  $\text{BaCl}_2$  до полного осаждения карбонатов и при титровании с фенолфталеином израсходовали 18,00 мл раствора  $\text{HCl}$ . Определить массовую долю (%)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в препарате.

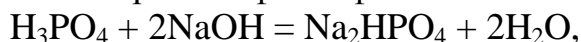
32. На титрование раствора NaOH, содержащего 4% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в присутствии метилового оранжевого израсходовали 25,00 мл стандартного раствора HCl. Какой объем титранта пойдет на титрование этого же раствора NaOH в присутствии фенолфталеина?
33. Из навески технического гидроксида натрия массой 4,1200 г приготовили 1,0 л раствора. На титрование 25,00 мл этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали 22,65 мл 0,1030 М раствора HCl. В другой аликвоте осадили карбонат-ион в виде BaCO<sub>3</sub> и на титрование с фенолфталеином израсходовали 21,95 мл раствора HCl. Найдите массовые доли (%) NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в образце.
34. Раствор NaOH загрязнен примесью Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При титровании 50,00 мл 0,5010 М раствора HCl с фенолфталеином израсходовали 30,50 мл этой щелочи. Для титрования того же количества кислоты в присутствии метилового оранжевого потребовалось 30,00 мл щелочи. Рассчитайте количество молей NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 1,0 л раствора.
35. Вычислить концентрацию N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в г/л раствора HNO<sub>3</sub>, если на титрование 20,00 мл раствора кислоты израсходовано 21,12 мл 0,1120 М NaOH.
36. На титрование раствора, полученного из навески щавелевой кислоты массой 0,1371 г, израсходовано 22,10 мл 0,09842 М NaOH. Сколько молекул кристаллизационной воды содержалось в исходном препарате кислоты?
37. Навеску фосфорной кислоты массой 0,1182 г растворили в воде и на ее титрование по фенолфталеину израсходовали 22,18 мл 0,1 М NaOH (K = 0,9519). Определить массовую долю (%) фосфорной кислоты в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
38. Вычислить массовую долю (%) свободного SO<sub>3</sub> (молярная масса 80,06) в олеуме, если на титрование 1,200 г олеума в присутствии метилового оранжевого израсходовали 49,25 мл 0,5202 М NaOH.
39. При анализе смеси HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> пробу объемом 10,00 мл разбавили до 200,0 мл. На титрование 15,00 мл этого раствора с метиловым оранжевым израсходовали 13,90 мл 0,1015 М раствора NaOH. На титрование такого же объема раствора с фенолфталеином израсходовали 26,20 мл раствора NaOH. Какая масса HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> содержится в 50,00 мл смеси?
40. Пробу объемом 5,00 мл смеси соляной и фосфорной кислот разбавили до 200,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора с метиловым оранжевым израсходовали 18,20 мл 0,1012 М NaOH; при титровании такой же пробы раствора с фенолфталеином израсходовали 34,70 мл раствора NaOH. Какая масса HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> содержится в 100,0 мл смеси?
41. Пробу суперфосфатной пульпы объемом 5,00 мл разбавили до 250,0 мл, 25,00 мл фильтрата оттитровали 13,00 мл 0,1020 М КОН в присутствии метилового оранжевого. Затем продолжили титрование с фенолфталеином до розовой окраски, затратив 14,80 мл раствора КОН. Вычислить концентрацию H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в пульпе.
42. При получении экстракционной фосфорной кислоты пробу реакционной массы объемом 10,00 мл разбавили до 500,0 мл. На титрование 25,00 мл по-

лученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 20,12 мл раствора NaOH ( $T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004901$ ), а на титрование такого же объема с фенолфталеином – 32,01 мл NaOH. Вычислить концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (г/л).

43. Пробу экстракционной фосфорной кислоты объемом 5,00 мл разбавили до 250,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого израсходовали 11,20 мл раствора NaOH ( $T(\text{NaOH}) = 0,004014$ ):

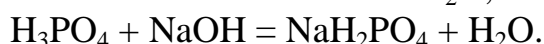
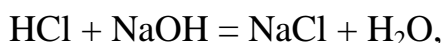


а на титрование такой же пробы с фенолфталеином

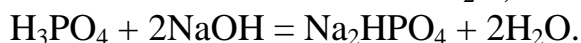
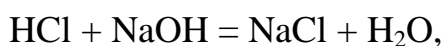


23,60 мл NaOH. Вычислить концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в реакционной массе (г/л).

44. Навеску фосфорного удобрения массой 2,500 г после соответствующей обработки разбавили водой до 250,0 мл. Порцию раствора объемом 100,0 мл пропустили через катионит в  $\text{H}^+$ -форме. Фильтрат и промывные воды собрали в мерную колбу вместимостью 500,0 мл. На титрование 100,0 мл этого раствора с бромкрезоловым зеленым израсходовали 12,87 мл 0,1 М NaOH ( $K = 1,017$ ):



Такую же пробу оттитровали со смешанным индикатором, затратив 24,85 мл NaOH:



Вычислить массовую долю (%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  в удобрении.

45. Из навески фторапатита массой 1,000 г выделили фтор дистилляцией. Дистиллят нейтрализовали раствором NaOH до pH 3,5. Затем горячий раствор  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  оттитровали 9,85 мл 0,1 М NaOH ( $K = 1,023$ ) с фенолфталеином:



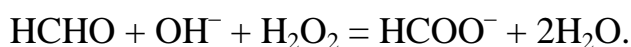
Вычислить массовую долю (%) фтора в образце.

46. Какую массу фенола, содержащего около 3% индифферентных примесей, нужно взять для анализа, чтобы на титрование ее в среде метилэтилкетона израсходовать 5,00 мл 0,1000 М бензольно-метанольного раствора гидроксида тетраэтиламмония?

47. Навеску анилина массой 1,300 г растворили в 100,0 мл безводной уксусной кислоты. На титрование 5,0 мл раствора израсходовали 6,80 мл 0,1 М  $\text{HClO}_4$  в диоксане. Вычислить массовую долю (%) индифферентных примесей в образце.

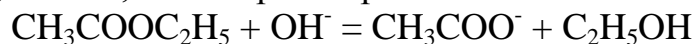
48. Навеску биохимического лигнина массой 0,0500 г растворили в диметилформамиде и оттитровали 5,20 мл 0,0300 М бензольного раствора метилата калия. Определить массовую долю (%) фенольных OH-групп в образце.

49. К навеске гвоздичного масла массой 0,0997 г добавили этилендиамин и оттитровали ее 9,50 мл 0,1000 М бензольно-метанольного раствора метилата натрия. Определить массовую долю (%) фенола в навеске.
50. Какую массу гидрофталата калия нужно растворить в мерной колбе вместимостью 100,00 мл, чтобы на титрование 10,00 мл полученного раствора израсходовать 10,00 мл 0,1 М ( $K = 1,082$ ) раствора  $\text{HClO}_4$  в ледяной уксусной кислоте?
51. На титрование 0,1758 г салициловокислого натрия ( $M = 176,21$  г/моль), содержащего индифферентные примеси, в среде ледяной уксусной кислоты израсходовали 9,87 мл 0,1 М ( $K = 1,1008$ ) раствора  $\text{HClO}_4$  в ледяной уксусной кислоте. Определить массовую долю (%) основного вещества в препарате.
52. Какой объем 0,1063 М  $\text{HClO}_4$  потребуется для титрования 0,3636 г глицина,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  ( $M = 75,067$  г/моль), в ледяной уксусной кислоте?
53. Навеску смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  массой 0,9560 г обработали 50,00 мл 0,2255 М раствора  $\text{NaOH}$  и при кипячении удалили аммиак. На титрование избытка  $\text{NaOH}$  пошло 12,60 мл 0,2153 М раствора  $\text{HCl}$ . Найдите массовую долю (%)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в смеси.
54. Навеску апатитовой муки массой 5,000 г после кипячения с царской водкой перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и раствор в колбе довели водой до метки. Из мерной колбы взяли 5,00 мл фильтрата и осадили  $\text{PO}_4^{3-}$  в виде молибдофосфата аммония. Полученный осадок растворили в 50,00 мл 0,2000 М  $\text{KOH}$ , избыток которого оттитровали 30,00 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ) до обесцвечивания фенолфталеина. Вычислить массовую долю  $\text{P}_2\text{O}_5$  в образце.
55. К навеске известняка массой 0,1500 г прибавили 20,00 мл 0,2150 М раствора  $\text{HCl}$ , затем избыток кислоты оттитровали 7,60 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Найдите массовую долю (%)  $\text{CO}_2$  в известняке, если  $C(\text{NaOH}):C(\text{HCl}) = 0,983$ .
56. К навеске химически чистого  $\text{CaCO}_3$  массой 0,1011 г добавили 25,00 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На титрование избытка кислоты пошло 9,25 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Найдите концентрации растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ , если отношение эквивалентных объемов  $V(\text{NaOH}):V(\text{HCl}) = 0,995$ .
57. Навеску чугуна массой 3,458 г после соответствующей обработки перенесли в мерную колбу вместимостью 200,0 мл. Из 25,00 мл полученного раствора фосфор осадили в виде молибдофосфата аммония. Осадок растворили в 50,00 мл 0,1075 М раствора  $\text{NaOH}$ . На титрование избытка щелочи в присутствии фенолфталеина израсходовали 20,45 мл 0,1 М  $\text{HNO}_3$  ( $K = 0,9817$ ). Вычислить массовую долю (%) фосфора в анализируемом чугуне.
58. Навеску пестицида, содержащего 20,86% формальдегида, массой 3,017 г, обработали 50,00 мл 1,0 М  $\text{NaOH}$  ( $K = 0,9022$ ) в присутствии пероксида водорода:



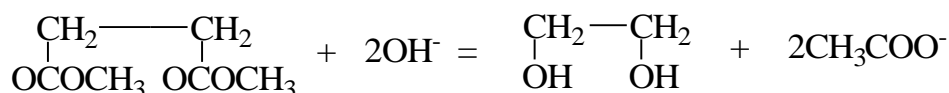
Избыток щелочи оттитровали раствором  $\text{HCl}$  ( $T(\text{HCl}) = 0,03798$ ). Какой объем  $\text{HCl}$  затратили на титрование?

59. Спиртовой раствор этилацетата объемом 10,00 мл разбавили до 100,0 мл. Аликвоту раствора объемом 20,00 мл прокипятили в колбе с обратным холодильником с 40,00 мл 0,0546 М раствора KOH:



По охлаждении раствора избыток щелочи оттитровали 12,43 мл 0,0467 М раствора HCl. Какая масса этилацетата ( $M = 88,107$  г/моль) содержалась в 100,0 мл исходного раствора?

60. К спиртовому раствору винилацетата объемом 1,00 мл добавили 15,00 мл 0,02000 М NaOH. Смесь нагрели и после охлаждения оттитровали избыток щелочи 12,85 мл 0,02000 М раствора HCl. Вычислить содержание (г/л) винилацетата ( $M = 86,09$  г/моль) в растворе.
61. К навеске раствора массой 1,000 г, содержащего этиленгликоль, добавили уксусный ангидрид и нейтрализовали раствором NaOH по фенолфталеину. Для омыления образовавшегося эфира ввели 25,00 мл раствора NaOH ( $T(\text{NaOH}) = 0,04020$ ):



Смесь прокипятили и после охлаждения избыток щелочи оттитровали 10,20 мл раствора HCl ( $T(\text{HCl}) = 0,03798$ ). Вычислить массовую долю (%) этиленгликоля (молекулярная масса 62,07) в растворе.

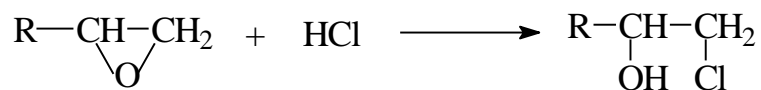
62. Какую массу 2,5-динитрофенола  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$  следует взять для определения азота по Кьельдалю, чтобы выделившийся аммиак мог быть поглощен 50,0 мл 0,2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ) и избыток кислоты оттитрован 20,0 мл 0,2 М NaOH?
63. Навеску образца, содержащего CaO, массой 1,3000 г растворили в 50,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Избыток непрореагировавшей кислоты оттитровали раствором NaOH, израсходовали 3,50 мл. Вычислите массовую долю (%) CaO в образце, если 1,00 мл раствора HCl соответствует 1,25 мл раствора NaOH.
64. Навеску смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  массой 0,1032 г обработали 50,00 мл 0,09496 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 24,90 мл 0,1298 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси.
65. Навеску мрамора массой 0,2834 г растворили в 30,00 мл 0,3933 М раствора HCl. На титрование избытка кислоты пошло 14,10 мл 0,4400 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) примесей в образце.
66. Какую массу  $\text{NaNO}_3$  следует взять для анализа, чтобы после восстановления  $\text{NO}_3^-$  выделившийся аммиак мог быть поглощен 40,0 мл 0,1000 М HCl и избыток кислоты оттитрован 20,00 мл 0,1000 М NaOH?
67. Навеску соли аммония массой 0,7200 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 25,00 мл 0,2040 М раствора HCl и избыток кислоты оттитровали 12,70 мл 0,1030 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%)  $\text{NH}_3$  в образце.



68. Навеску соли аммония массой 1,000 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 50,00 мл 1,072 М HCl и избыток кислоты оттитровали 25,40 мл раствора NaOH ( $T(\text{NaOH}) = 0,004120$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{NH}_3$  в образце.
69. Для определения аммонийного азота навеску удобрения массой 2,635 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид, выделившуюся кислоту оттитровали 18,72 мл раствора NaOH ( $T(\text{NaOH}) = 0,003987$ ). На титрование формальдегида в холостом опыте израсходовали 0,50 мл NaOH. Вычислить массовую долю (%) азота в удобрении.
70. В каком объеме соляной кислоты ( $T(\text{HCl}) = 0,003638$ ) нужно растворить навеску  $\text{CaCO}_3$  массой 0,1234 г, чтобы на титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовать 19,50 мл раствора NaOH ( $T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,002910$ )?
71. К навеске  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  массой 0,1032 г прилили 50,00 мл 0,09496 М HCl, избыток кислоты оттитровали 24,80 мл 0,1 М NaOH ( $K = 1,298$ ) по метиловому оранжевому. Вычислить массовую долю (%) индифферентных примесей в образце.
72. К смеси солей  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  массой 0,4789 г добавили 40,00 мл 0,5100 М HCl. Избыток кислоты оттитровали 20,00 мл NaOH ( $T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,01825$ ) по метиловому оранжевому. Вычислить массовую долю (%)  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .
73. Навеску сплава массой 0,1938 г растворили в соляной кислоте, и магний осадили гидрофосфатом натрия в среде аммонийного буфера. Осадок растворили в 50,00 мл 0,1 М HCl ( $K = 0,9981$ ); на обратное титрование с метиловым оранжевым израсходовали 18,00 мл раствора NaOH ( $T(\text{NaOH}) = 0,004000$ ). Определить массовую долю (%) Mg в сплаве.
74. К раствору соли лантана объемом 20,00 мл прилили избыток раствора аммиака. Осадок гидроксида лантана растворили в 40,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 19,55 мл 0,1108 М NaOH. Определить концентрацию лантана (г/л) в исходном растворе.
75. Калий из навески карналлита массой 0,8372 г осадили в виде калиевой соли дипикриламина. Осадок растворили в ацетоне, прибавили 50,00 мл 0,1046 М HCl и после удаления ацетона избыток HCl оттитровали 22,34 мл 0,1124 М раствора NaOH. Вычислить массовую долю (%) KCl в карналлите, пересчитать это содержание на  $\text{K}_2\text{O}$ .
76. К навеске  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  массой 0,1000 г прибавили 25,00 мл 0,2000 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На обратное титрование избытка кислоты с метиловым оранжевым израсходовали 15,00 мл раствора NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH.
77. Какой объем 0,1012 М HCl прибавили к навеске  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  массой 0,2000 г, если на титрование полученного раствора с фенолфталеином затратили 25,00 мл раствора NaOH ( $T(\text{NaOH}) = 0,003400$ )?
78. Навеску смеси чистых солей  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  массой 2,506 г обработали 21,60 мл 0,2500 М раствора HCl; избыток кислоты оттитровали

18,50 мл 0,1500 М раствора NaOH с фенолфталеином. Вычислить массовую долю (%) компонентов смеси.

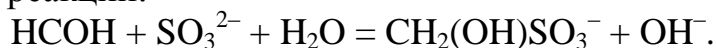
79. Навеску эпоксидной смолы массой 0,5248 г растворили в ацетоне и добавили 50,00 мл 0,1 М раствора HCl ( $K = 0,9816$ ):



На титрование избытка кислоты израсходовали 18,45 мл NaOH ( $T(\text{NaOH}) = 0,004060$ ). Вычислить массовую долю (%) эпоксидных групп в смоле.

80. Из навески бензанилида массой 0,8842 г аммиак отогнали в колбу, содержащую 50,00 мл 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ,  $K = 1,071$ ). На титрование избытка кислоты израсходовали 18,05 мл NaOH ( $T(\text{NaOH}) = 0,004020$ ). Вычислить массовую долю (%) азота и основного компонента  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}_6\text{H}_5$  ( $M = 197,24$  г/моль) в образце.

81. Пробу раствора формальдегида объемом 5,00 мл разбавили до 100,0 мл. К аликвоте раствора объемом 5,00 мл добавили сульфит натрия, образовавшиеся в результате реакции:



$\text{OH}^-$  ионы оттитровали 22,45 мл 0,1000 М ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ) раствора серной кислоты. Вычислить концентрацию  $\text{CH}_2\text{O}$  (г/л) в исходном растворе.

82. После сжигания навески колчедана массой 0,1400 г выделившийся сернистый газ поглотили раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , на титрование образовавшейся серной кислоты израсходовали 24,86 мл 0,1500 М NaOH. Вычислить массовую долю (%) серы в колчедане.

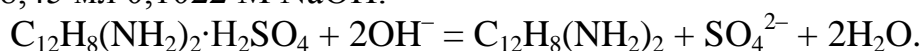
83. Воздух со скоростью 30 л/мин барботировали через ловушку, содержащую 75 мл 1%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Через 10 мин образовавшуюся  $\text{H}_2\text{SO}_4$  оттитровали, израсходовав 11,10 мл 0,00204 М раствора NaOH. Рассчитайте содержание  $\text{SO}_2$  в объемных процентах, если плотность  $\text{SO}_2$  равна 0,00285 г/мл.

84. К образцу хлорида аммония, добавили избыток раствора формальдегида и полученный раствор оттитровали 0,1 М раствором гидроксида калия ( $K=0,9580$ ). Вычислить массу хлорида аммония в образце, если на титрование раствора было затрачено 16,05 мл титранта.

85. Образец загрязненного нитрата аммония массой 2,500 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. К аликвоте объемом 10,00 мл добавили избыток раствора формальдегида и затем оттитровали раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1015 моль/л. Объем титранта равен 12,05 мл. Вычислить массовую долю аммония нитрата аммония в образце в %.

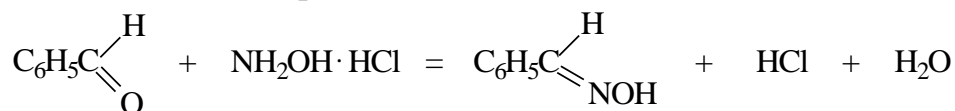
86. Навеску удобрения, содержащего 26,05% аммонийного азота, массой 1,290 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид и выделившуюся кислоту оттитровали 24,22 мл раствора NaOH. На титрование формальдегида в холостом опыте израсходовали 0,50 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH.

87. Из раствора объемом 20,00 мл, содержащего  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , получили в кислой среде осадок бензидинсульфата. Осадок растворили в горячей воде и оттитровали 18,45 мл 0,1022 М  $\text{NaOH}$ :



Определить концентрацию сульфата натрия в исходном растворе (г/л).

88. Для определения бензальдегида навеску массой 0,4728 г обработали раствором солянокислого гидроксиламина:



и выделившуюся соляную кислоту оттитровали 19,45 мл 0,25 М  $\text{NaOH}$  ( $K = 0,9845$ ). На титрование солянокислого гидроксиламина в холостом опыте израсходовали 1,75 мл того же раствора  $\text{NaOH}$ . Вычислить массовую долю (%) бензальдегида ( $M = 106,13$  г/моль) в исходном продукте.

89. Какую массу продукта, содержащего 98% *m*-нитробензальдегида ( $M = 151,13$  г/моль), нужно взять на анализ, чтобы после добавления к ней солянокислого гидроксиламина выделившуюся в эквимольном количестве соляную кислоту можно было оттитровать 20,00 мл 0,1 М  $\text{NaOH}$  ( $K = 1,048$ ).

90. Активным ингредиентом антабуса (применяется для лечения хронического алкоголизма) является дисульфид тетраэтилтиурама



( $M = 296$  г/моль). Серу, содержащуюся в 0,4320 г препарата, окислили до  $\text{SO}_2$ , который поглотили раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ . На титрование образовавшейся серной кислоты затратили 22,1 мл 0,0373 М раствора  $\text{NaOH}$ . Рассчитайте процентное содержание активного ингредиента.

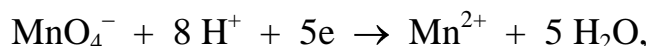
91. Неогетрамин  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_4$  ( $M = 285$  г/моль) является обычным антигистаминным препаратом, 0,1240 г пробы, содержащей это соединение, проанализировали по методу Кьельдаля. Выделившийся аммиак поглотили раствором  $\text{HBO}_2$ ; на титрование образовавшегося  $\text{BO}_2^-$  потребовалось 26,10 мл 0,01470 М раствора  $\text{HCl}$ . Рассчитайте процентное содержание неогетрамина в пробе.

### 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

#### 3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ

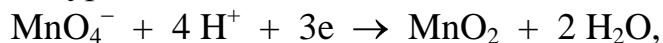
Эквивалент окисляющегося или восстанавливающегося вещества – такая условная частица вещества, которая в данной единичной химической реакции может присоединять или отдавать один электрон или быть каким-либо образом эквивалентной электрону. Фактор эквивалентности – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному электрону.

Например, перманганат-ион – типичный окислитель, но в зависимости от среды восстанавливается в различные продукты, соответственно, принимает разное число электронов. Так, в кислой среде для перманганат-иона характерна полуреакция восстановления:



исходя из которой  $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$ ; а эквивалент, т.е. условная частица, эквивалентная одному электрону – это  $1/5 \text{MnO}_4^-$ .

В нейтральной или слабощелочной среде перманганат-ион восстанавливается в соответствии с полуреакцией:



и в этом случае эквивалент представляет собой  $1/3 \text{MnO}_4^-$ ,  $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = 1/3$ .

**Пример 3.1.** Сколько граммов  $\text{KMnO}_4$  надо взять для приготовления 2,00 л раствора, содержащего 0,500 молей эквивалента в литре, если данный раствор предполагается использовать для титрования в кислой среде?

**Решение.** Фактор эквивалентности  $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$  (т.к. в кислой среде  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , принимая 5 электронов):

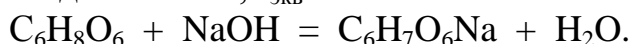


Рассчитаем  $M_{\text{экв}} = 1/5 \cdot 158,04 \text{ г/моль} = 36,61 \text{ г/моль}$ . По формуле выражения для молярной концентрации эквивалента количество молей эквивалента  $\text{KMnO}_4$  в 2,00 л раствора:

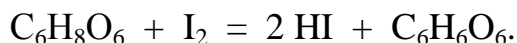
$$n(1/5 \text{KMnO}_4) = C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V = 0,500 \cdot 2,00 = 1,00 \text{ моль}.$$

$$\text{Масса } \text{KMnO}_4 \text{ составляет } m = n(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{экв}} = 36,6 \text{ (г)}.$$

Важно помнить, что эквивалент и фактор эквивалентности определяются в зависимости от конкретной реакции, и если вещество X способно вступать в реакции различных типов, то и эквивалент этого вещества будет определяться исходя из разных принципов подсчета. Так, аскорбиновая кислота титруется щелочью как одноосновная ( $\text{p}K_1 = 4,17$ ;  $\text{p}K_2 = 11,57$ , по второй ступени в водной среде не титруется), следовательно,  $f_{\text{экв}} = 1$ :



В то время как вступая в реакцию с окислителем, аскорбиновая кислота в качестве восстановителя отдает два электрона, следовательно,  $f_{\text{экв}} = 1/2$ . Соответствующая реакция:



**Пример 3.2.** Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ , если для приготовления 200,0 мл стандартного раствора взяли 3,9050 г вещества (молярная масса 389,8 моль/л) и оно вступает:

а) в кислотно-основную реакцию;

б) в окислительно-восстановительную реакцию, протекающую с образованием  $\Gamma$ ;

в) в окислительно-восстановительную реакцию в концентрированной  $\text{HCl}$ , протекающую с образованием  $\text{ICl}$ .

**Решение.** а) Напишем реакцию кислотно-основного взаимодействия:



Фактор эквивалентности  $f_{\text{эКВ}} = 1$ , следовательно:

$$C(\text{KH}(\text{IO}_3)_2) = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} = \frac{3,9050 \cdot 1000}{389,8 \cdot 200,0} = 0,05009 \text{ М}.$$

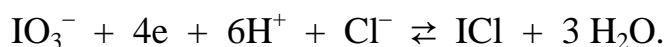
б) Для восстановления иодата в иодид иону необходимо принять 6 электронов, соответствующая полуреакция:



Поскольку молекула  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  содержит две частицы  $\text{IO}_3^-$ , то одна молекула принимает 12 электронов;  $f_{\text{эКВ}}(\text{KH}(\text{IO}_3)_2) = 1/12$ . При расчете:

$$C(1/12 \text{ KH}(\text{IO}_3)_2) = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{эКВ}} \cdot V} = \frac{3,9050 \cdot 1000}{389,8 \cdot 1/12 \cdot 200,0} = 0,6011 \text{ М}.$$

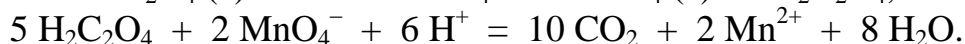
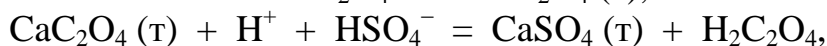
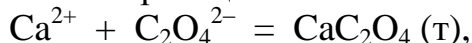
в) В то время как в полуреакции



иодат-ион принимает 4 электрона, и  $f_{\text{эКВ}}(\text{KH}(\text{IO}_3)_2) = 1/8$ . Тогда:

$$C(1/8 \text{ KH}(\text{IO}_3)_2) = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{эКВ}} \cdot V} = \frac{3,9050 \cdot 1000}{389,8 \cdot 1/8 \cdot 200,0} = 0,4007 \text{ М}.$$

Если необходимо определить фактор эквивалентности для вещества, которое определяют не по одной реакции, а по их последовательному ряду, следует учитывать суммарную стехиометрию. Например, при перманганатометрическом определении кальция сначала осаждают его оксалатом в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , фильтруют осадок, выделяют из него щавелевую кислоту и оттитровывают ее перманганатом калия. Уравнения реакций:

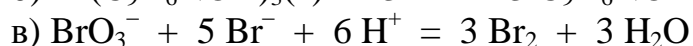
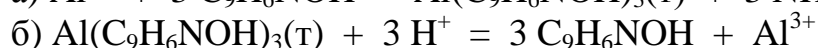


Очевидно, что в последней реакции  $f_{\text{эКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2$ , поскольку она отдает два электрона. Перед этим один моль щавелевой кислоты был выделен из одного моля оксалата кальция, а тот, в свою очередь, образовался из одного моля кальция. Следовательно, при перманганатометрическом определении  $f_{\text{эКВ}}(\text{Ca}) = 1/2$ .

Рассмотрим в качестве примера броматометрическое определение алюминия. Сначала проводят разделение: алюминий выделяют из раствора в виде осадка оксихинолината алюминия, затем выделенный осадок растворяют в ки-

слоте, в раствор переходят оксихинолин и ион алюминия, который в реакции, лежащей в основе определения, участия не принимает. Зато с оксихинолином (эквивалентным алюминию) взаимодействует бром, который получается из бромид-броматной смеси. По ее расходу на бромирование оксихинолина определяют число молей эквивалента алюминия.

**Пример 3.3.** Вычислить молярную массу эквивалента алюминия при броматометрическом определении его по схеме:



**Решение.** Начнем анализ схемы определения с конца. Как видно из уравнения (г), на 1 моль оксихинолина расходуется 2 моль  $\text{Br}_2$ , т.е. 4 электрона (поскольку при образовании бромида каждая молекула брома принимает 2 электрона). По реакциям образования (а) и растворения (б) осадка оксихинолината алюминия можно видеть, что 1 моль  $\text{Al}^{3+}$  взаимодействует с 3 моль оксихинолина, следовательно, на 1 моль оксихинолината алюминия  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH})_3$  приходится  $3 \cdot 4 = 12$  электронов. А из одного иона алюминия образуется одна молекула оксихинолината алюминия. Таким образом, фактор эквивалентности оксихинолината алюминия и алюминия в данном определении  $f_{\text{эв}}(\text{Al}) = 1/12$ .

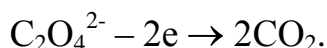
Молярная масса эквивалента алюминия:

$$M(1/12 \text{ Al}) = 1/12 \cdot M(\text{Al}) = 1/12 \cdot 26,9815 = 2,248 \text{ г/моль}.$$

Среди окислительно-восстановительных методов выделяется бихроматометрия, в которой титрант ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) является первичным стандартом, его концентрация определяется по точной навеске. Прочие распространенные титранты необходимо стандартизовать. Например, в перманганатометрии проводят предварительную стандартизацию прямым титрованием  $\text{KMnO}_4$  щавелевой кислоты или ее солей. В качестве примера приведено титрование по методу отдельных навесок.

**Пример 3.4.** Навеску химически чистого кристаллогидрата оксалата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  массой 0,3200 г растворили в произвольном объеме воды, оттитровали раствором перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ , затратив 10,26 мл. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия.

**Решение.** Находим молярную массу эквивалента оксалата аммония с учетом уравнения полуреакции:



$$M(1/2 (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 142,11 = 71,06 \text{ г/моль}.$$

Запишем закон эквивалентов  $n_1 = n_2$ ; с учетом данных условия задачи (известна навеска одного вещества и объем раствора другого):

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

Отсюда  $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 320,0 / (71,06 \cdot 10,26) = 0,4473$  моль/л.

По молярной концентрации эквивалента находим титр этого раствора:

$$T = C \cdot M(1/5 \text{ KMnO}_4) / 1000 = 0,4473 \cdot 31,61 / 1000 = 0,01411 \text{ г/мл.}$$

При серийном анализе широко применяют выражение концентрации титранта через его титр по определяемому веществу, т.е. рассчитывают, сколько грамм определяемого вещества эквивалентен 1 мл раствора титранта. После чего определение массы аналита легко произвести простым умножением этой величины на израсходованный объем титранта. Разумеется, если титруется аликвота анализируемой пробы, следует учесть фактор аликвотирования.

**Пример 3.5.** Определить массу железной проволоки, которую растворили в серной кислоте, после чего смесь ионов железа восстановили до  $\text{Fe}^{2+}$ , раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл, отобрали аликвотную часть раствора 25,00 мл и оттитровали 0,1000 М раствором  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экр}} = 1/5$ ), затратив 40,00 мл титранта.

**Решение.** Определим  $T$  ( $\text{KMnO}_4/\text{Fe}$ ) по известной молярной концентрации эквивалента. Помним, что вещества реагируют в эквивалентных отношениях, и 1 моль эквивалента  $\text{KMnO}_4$  взаимодействует с 1 моль эквивалента Fe. Поскольку при взаимодействии  $\text{Fe}^{2+}$  с окислителями образуется  $\text{Fe}^{3+}$  (передачей одного электрона), то молярная масса эквивалента железа равна его молярной массе.

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = \frac{C(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot M_{\text{экр}}(\text{Fe})}{1000} \text{ (г Fe / мл).}$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,1000 \cdot 55,85 / 1000 = 0,005585 \text{ г/мл.}$$

На титрование аликвотной части раствора израсходовано 40,00 мл  $\text{KMnO}_4$ . Вычисляем массу растворенной железной проволоки с учетом фактора аликвотирования  $f_a = 250 / 25,00 = 10$ .

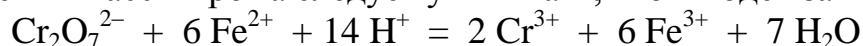
$$m(\text{Fe}) = T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot f_a = 0,005585 \cdot 40,00 \cdot 10 = 2,230 \text{ г.}$$

При анализе с помощью окислительно-восстановительных реакций нередко применяется обратное титрование, В примере показано перманганатометрическое определение хрома в сталях методом отдельных навесок.

**Пример 3.6.** Навеску стали массой 1,0000 г растворили в кислотах, содержащийся в стали хром окислили до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и к полученному раствору добавили 15,00 мл 0,2500 М раствора соли Мора ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , одна из наиболее устойчивых солей двухвалентного железа). Избыток соли Мора оттитровали 0,1000 М ( $1/5 \text{ KMnO}_4$ ) раствором перманганата калия, израсходовав 25,50 мл. Рассчитайте массовую долю (%) хрома в стали.

**Решение.** При взаимодействии восстановителя с двумя окислителями число молей эквивалента  $\text{Fe}^{2+}$  равно сумме числа молей эквивалента бихромат-иона и перманганат-иона. Соответственно, число молей эквивалента  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  находят

по разности. Это же будет и число молей эквивалентов хрома как элемента. При определении массы хрома следует учитывать, что в ходе взаимодействия



бихромат-ион принимает 6 электронов, и его эквивалент представляет собой условную частицу  $1/6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Однако число атомов хрома в ионе равно двум, и для атома хрома эквивалент – условная частица  $1/3 \text{Cr}$ . Именно из этих соображений находят молярную массу эквивалента хрома:

$$M_{\text{экв}}(1/3 \text{Cr}) = 1/3 \cdot M(\text{Cr}) = 1/3 \cdot 51,996 = 17,332 \text{ г/моль.}$$

Умножив молярную массу эквивалента на число молей эквивалента хрома (найденную по разности), определим его массу, а поделив на массу навески и умножив на 100% – массовую долю (%). Таким образом:

$$\omega(\text{Cr}),\% = \frac{[C(\text{Fe}) \cdot V(\text{Fe}) - C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)] \cdot M_{\text{экв}}(1/3\text{Cr}) \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{нав}}}$$

Подставив численные значения, получаем:

$$\omega(\text{Cr}),\% = \frac{(0,2500 \cdot 15,00 - 0,1000 \cdot 25,50) \cdot 17,332 \cdot 100\%}{1000 \cdot 1,0000} = 2,081\%$$

Титрование по методу замещения довольно часто применяется в окислительно-восстановительных определениях, поскольку случается, что слишком сильные окислители вступают в прямое взаимодействие с восстановителями по нестехиометрическим реакциям с образованием нескольких продуктов и т.п. Также бывает трудно подобрать редокс-индикатор для той или иной системы.

Распространенным вариантом иодометрического определения является действие анализируемого окислителя на иодид калия в кислой среде. В результате этой вспомогательной реакции выделяется эквивалентное количество иода, которое легко оттитровать по индикатору крахмалу восстановителем, вступающим с иодом в стехиометрическое взаимодействие, например, тиосульфатом натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В примере приведено определение железа(III) заместительным титрованием по методу пипетирования.

**Пример 3.7.** Определить массовую долю (%) хлорида железа(III) в техническом продукте, если навеску его массой 5,0000 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл, к 20,00 мл этого раствора добавили иодид калия и кислоту, а выделившийся иод оттитровали 0,1000 М раствором тиосульфата натрия ( $f_{\text{экв}} = 1$ ), затратив 30,50 мл.

**Решение.** Железо(III) окисляет KI с выделением иода, а иод взаимодействует с тиосульфатом. При этом число молей эквивалента железа, иода и тиосульфата равны между собой. Для решения задачи достаточно приравнять число молей эквивалента хлорида железа и тиосульфата.

$$\frac{m(\text{FeCl}_3)}{M_{\text{экв}}(\text{FeCl}_3)} = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000},$$

если масса хлорида железа(III) выражена в граммах.



Следует, однако, учесть, что титруется только аликвотная часть раствора. Фактор аликвотирования находим как соотношение объема мерной колбы, в которой растворили  $\text{FeCl}_3$ , и объема аликвоты:

$$f_a = \frac{V_k}{V_a} = \frac{200,0}{20,00} = 10.$$

Тогда масса  $\text{FeCl}_3$  по закону эквивалентов:

$$\begin{aligned} m(\text{FeCl}_3) &= C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{FeCl}_3) \cdot f_a = \\ &= 0,1000 \cdot 30,50 \cdot 162,2 \cdot 10 = 494,7 \text{ (мг)} = 0,4947 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Массовая доля (%) хлорида железа в навеске технического продукта:

$$\omega(\text{FeCl}_3), \% = 0,4947 / 0,5000 = 0,9894 = 98,94\%.$$

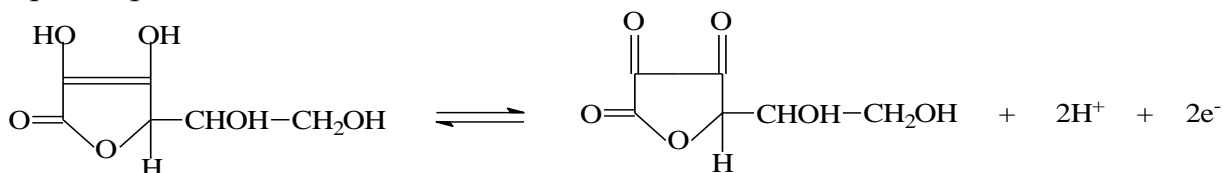
### 3.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- Какую массу  $\text{KMnO}_4$  надо взять для приготовления: а) 500,0 мл 0,0500 М раствора ( $f_{\text{ЭКВ}} = 1/5$ ); б) 500,0 мл раствора с  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,005932$ ; в) 250,0 мл раствора с  $T(\text{KMnO}_4/\text{CaO}) = 0,005246$ ? Во всех случаях предусматривается титрование в кислой среде.
- Какой объем 0,5000 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{ЭКВ}} = 1/5$ ) необходимо прибавить к 500,0 мл раствора с  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,00280$ , чтобы получить: а) раствор с  $T(\text{KMnO}_4) = 0,004250$ ; б) раствор с  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,00400$ .
- До какого объема следует разбавить 500,0 мл 0,1000 М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $f_{\text{ЭКВ}} = 1/6$ ), чтобы получить: а) раствор с  $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,003922$ ; б) раствор с  $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,00500$ ?
- Какую массу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  следует взять для приготовления: а) 500,0 мл 0,0200 М раствора ( $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1$ ); б) 200,0 мл раствора с  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) = 0,006432$ ; в) 250,0 мл раствора с  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,001345$ ?
- Азотная кислота плотностью 1,185 г/см<sup>3</sup> содержит 30,10% (масс.)  $\text{HNO}_3$ . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента азотной кислоты в реакции восстановления до  $\text{NO}$ .
- Вычислить  $T(\text{I}_2/\text{As}_2\text{O}_3)$ , если  $T(\text{I}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,003500$ .
- На титрование 20,00 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  в сернокислой среде израсходовали 22,50 мл 0,1000 М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $f_{\text{ЭКВ}} = 1/6$ ). Сколько воды нужно добавить к 200,0 мл раствора сульфата железа, чтобы сделать раствор точно 0,0500 М ( $f_{\text{ЭКВ}} = 1$ )?
- Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{I}_2$ , если на титрование 0,1008 г  $\text{As}_2\text{O}_3$  израсходовано 20,00 мл этого раствора?
- Вычислить массу  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которую следует перенести в мерную колбу вместимостью 500,0 мл, чтобы на титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовать 20,25 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 3,280 г/л.
- На титрование химически чистого оксалата натрия массой 0,1180 г в кислой среде израсходовано 19,55 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента ( $f_{\text{ЭКВ}} = 1/5\text{KMnO}_4$ ) этого раствора.

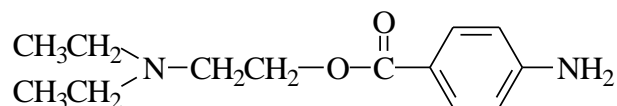
11. Навеску оксида мышьяка(III) массой 0,1100 г перевели в раствор и оттитровали 14,00 мл раствора перманганата калия. Вычислить титр титранта по пероксиду водорода ( $T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)$ ).
12. Навеску оксида мышьяка(III) массой 0,1100 г перевели в раствор, добавили натрия гидрокарбонат и затем оттитровали 14,00 мл раствора иода в иодиде калия. Вычислить молярную концентрацию эквивалента титранта в растворе.
13. Навеску дихромата аммония 0,1004 г обработали избытком иодида калия в кислой среде и на титрование полученного раствора иода было израсходовано 22,54 мл раствора натрия тиосульфата. Вычислить молярную концентрацию натрия тиосульфата в растворе.
14. Навеску бромата калия массой 0,2015 г обработали избытком калия иодида в кислой среде, и на титрование полученного раствора иода было израсходовано 24,93 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислить титр тиосульфата по иоду.
15. Навеску сульфата церия(IV) массой 0,0543 г обработали избытком иодида калия в кислой среде, и на титрование полученной смеси было израсходовано 14,94 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислить титр раствора тиосульфата натрия.
16. К 20,00 мл раствора бромата калия прибавили избыток иодида калия и на титрование выделившегося иода пошло 18,05 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,04825 моль/л. Рассчитать молярную концентрацию бромата калия в растворе и его титр.
17. Навеску сульфаниловой кислоты массой 2,2594 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. К аликвотной доле объемом 20,00 мл прибавили соляную кислоту, бромид калия и медленно оттитровали 17,35 мл раствора нитрита натрия. Рассчитать молярную концентрацию титранта и его титр по железу(II).
18. Навеску железа массой 0,5167 г растворили в разбавленной серной кислоте и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли объемом 20,00 мл пошло 11,65 мл сернокислого раствора сульфата церия(IV). Рассчитать молярную концентрацию титранта и его титр по пероксиду водорода.
19. Навеску натрия оксалата массой 0,1000 г растворили в хлороводородной кислоте. Нагретый до  $50^\circ\text{C}$  раствор оттитровали 12,00 мл сернокислого раствора сульфата церия(IV). Вычислить молярную концентрацию эквивалента титранта.
20. Сколько миллилитров 0,1050 М раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экр}} = 1/5$ ) израсходуется на титрование 0,1600 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , растворенных в 25,00 мл воды? изменится ли расход раствора  $\text{KMnO}_4$  для титрования навески, если растворить ее в другом объеме?
21. Для определения  $T(\text{KMnO}_4)$  использовали стандартный образец, содержащий 2,95% хрома. Рассчитать массу навески образца, чтобы на титрование полученного из нее раствора  $\text{Cr}^{3+}$  было затрачено 20,00 мл 0,02500 М раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экр}}=1/5$ ).

22. После обработки навески руды, содержащей 65,50%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , получен раствор железа (II), на титрование которого затрачено 14,00 мл 0,1000 М ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ) раствора перманганата калия. Рассчитайте массу навески руды.
23. На титрование раствора марганца (II) в слабощелочной среде затрачено 15,10 мл 0,1240 М ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ) раствора перманганата калия. Рассчитайте содержание (мг) марганца (II) в анализируемом растворе.
24. Навеску стали массой 0,2548 г с содержанием марганца 1,09% растворили, окислили марганец до  $\text{MnO}_4^-$  и оттитровали 18,50 мл раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ . Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  и его титр по Mn.
25. Какую массу руды, содержащей около 60%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , следует взять для анализа, чтобы после соответствующей обработки на титрование полученной соли железа (II) израсходовать 20,00 мл 0,1000 М раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}}=1/5$ )?
26. В 20,00 мл раствора  $\text{FeCl}_3$  железо восстановили до  $\text{Fe}^{2+}$  с помощью  $\text{SnCl}_2$  (избыток последнего удалили действием  $\text{HgCl}_2$ ) и оттитровали 19,20 мл 0,1045 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ). Какая масса Fe содержалась в 100,0 мл исходного раствора?
27. Навеску железного купороса оттитровали в кислой среде 15,00 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,06000 моль/л ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ). Параллельно было проведено титрование такой же навески раствором дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,04500 моль/л ( $f_{\text{экв}}=1/6$ ). Вычислить массу навески железного купороса и объем затраченного в параллельном определении раствора титранта.
28. Навеску пергидроля массой 2,5000 г перенесли в мерную колбу вместимостью 500,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 18,72 мл 0,1 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ,  $K = 1,124$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{H}_2\text{O}_2$  в пергидроле.
29. Навеску пробы, состоящей только из Fe и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , массой 0,2250 г растворили, восстановили железо до  $\text{Fe}^{2+}$  и оттитровали 37,50 мл 0,0991 М раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ). Вычислить массовую долю (%) Fe и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в пробе.
30. После растворения навески оксида железа массой 0,1000 г и восстановления железа до  $\text{Fe}^{2+}$  на титрование израсходовали 12,61 мл 0,09931 М раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $f_{\text{экв}}=1/6$ ). Определить, какую формулу имел анализируемый оксид:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
31. После растворения цемента массой 0,5020 г и отделения кремниевой кислоты железо восстановили до  $\text{Fe}^{2+}$  и оттитровали 15,41 мл раствора дихромата калия ( $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,000500$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в цементе.
32. Из технического сульфита натрия массой 0,5600 г приготовили 200,0 мл раствора. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 16,20 мл раствора иода, имеющего  $T(\text{I}_2/\text{As}_2\text{O}_3) = 0,002473$ . Определить массовую долю (%)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в образце.

33. Определить массовую долю (%) Sn в бронзе, если на титрование раствора, полученного из 0,9122 г бронзы, израсходовали 15,73 мл 0,03523 М I<sub>2</sub> ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ).
34. Технический образец хлорида олова(II) массой 3,1000 г растворили и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли объемом 10,00 мл было затрачено 17,00 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ) 0,01500 моль/л. Вычислить массовую долю (%) олова(II) хлорида в образце.
35. Образец массой 0,4050 г, содержащий нитрит калия с примесью сульфата калия, растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. На титрование 10,00 мл 0,01 моль/л раствора перманганата калия ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ,  $K = 0,9875$ ) в сернокислой среде было затрачено 14,25 мл приготовленного раствора. Определить массовый состав (%) анализируемой смеси.
36. Серу из навески угля массой 0,1906 г перевели в SO<sub>2</sub>, который поглотили разбавленным раствором крахмала и оттитровали 20,45 мл 0,02088 н. раствора I<sub>2</sub> ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ). Рассчитать массовую долю серы (%) в угле.
37. Образец массой 1,0737 г, содержащий метаарсенит натрия и додекагидрат арсената натрия, растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. Аликвотную долю объемом 10,00 мл оттитровали 10,00 мл раствора иода с молярной концентрацией эквивалента ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ) 0,1000 моль/л. Найти массу мышьяка в образце.
38. Для определения аскорбиновой кислоты ( $M = 176,13$  г/моль) во фруктовом сиропе взяли пробу объемом 100,0 мл и оттитровали 15,25 мл 0,0100 М раствора хлорамина Т ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) в присутствии крахмала и иодид-ионов. Вычислить концентрацию аскорбиновой кислоты (мг/мл), если при титровании она окисляется по схеме:



39. Для определения воды в удобрении взяли навеску массой 1,500 г и оттитровали 9,82 мл иодпиридинового раствора (SO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N – реактив Фишера), титр которого установили по стандартному раствору воды в метаноле, с  $T(\text{H}_2\text{O}) = 0,0100$ . На титрование 2,00 мл стандартного раствора воды израсходовали 5,85 мл реактива Фишера. Вычислить массовую долю (%) воды в удобрении.
40. Образец новокаина гидрохлорида,



загрязненного примесями, массой 1,0350 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. На титрование аликвотной доли 10,00 мл в присутствии соляной кислоты и избытка бромида калия пошло 3,05 мл 0,04863 моль/л

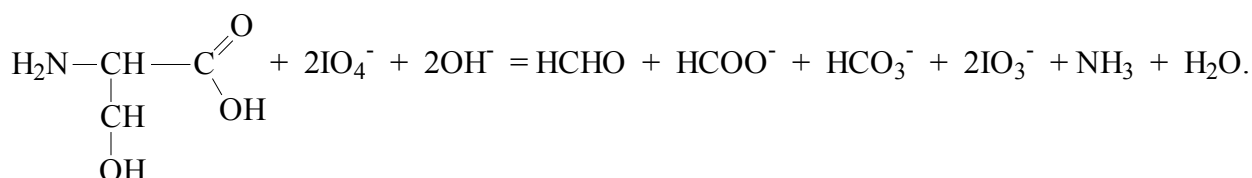
раствора натрия нитрита. Вычислить массовую долю новокаина гидрохлорида в образце.

41. К 2,50 мл раствора  $\text{KClO}_3$  прибавили 20,00 мл 0,1500 М раствора  $\text{FeSO}_4$ . На титрование избытка  $\text{FeSO}_4$  пошло 5,00 мл 0,1089 М ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ) раствора перманганата калия. Рассчитайте массовую долю (%)  $\text{KClO}_3$  в растворе (плотность 1,02 г/см<sup>3</sup>).
42. Навеску феррохрома растворили и окислили хром до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . К полученному раствору добавили 25,00 мл 0,1000 М раствора соли Мора, на титрование избытка которой пошло 3,50 мл 0,0500 М ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ) раствора перманганата калия. Найденное содержание хрома составляет 8,06%. Рассчитайте массу исходной навески сплава.
43. К раствору, содержащему 0,1510 г технического  $\text{KClO}_3$ , прилили 100,0 мл 0,09852 М раствора  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ), избыток которого оттитровали 22,60 мл 0,1146 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{KClO}_3$  в образце.
44. Рассчитать массовую долю (%)  $\text{MnO}_2$  в природном пиролюзите, если образец массой 0,4000 г обработали разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей 0,6000 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и избыток щавелевой кислоты оттитровали 23,26 мл 0,1129 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ ).
45. Рассчитать массу образца, содержащего около 65%  $\text{MnO}_2$ , чтобы после взаимодействия с 50,00 мл 0,1 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ) избыток ее оттитровывался 25,00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  (1,00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  эквивалентен 1,05 мл раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).
46. К раствору  $\text{KClO}_3$  прибавили 50,00 мл 0,1048 М раствора  $\text{FeSO}_4$ , избыток которого оттитровали 20,00 мл 0,09450 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ ). Какая масса  $\text{KClO}_3$  содержалась в растворе?
47. Какая масса кальция содержится в 250,0 мл раствора  $\text{CaCl}_2$ , если после прибавления к 25,00 мл его 40,00 мл 0,1000 М  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ) и отделения образовавшегося осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на титрование избытка  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  израсходовали 15,00 мл 0,02000 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ )?
48. После растворения навески стали массой 1,2430 г хром окислили до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . К раствору прибавили 35,00 мл раствора соли Мора и избыток  $\text{Fe}^{2+}$  оттитровали 16,12 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитать массовую долю (%) Cr в стали, если  $T(\text{KMnO}_4) = 0,001510$ , а 25,00 мл раствора соли Мора эквивалентны 24,10 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ .
49. Навеску нитрозы ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  с оксидами азота) массой 1,025 г взвесили в стеклянной ампуле и разбили ее в 25,00 мл 0,1000 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ ). После окончания реакции добавили 20,00 мл 0,1000 М  $\text{FeSO}_4$  и избыток железа (II) оттитровали 17,50 мл 0,1000 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{N}_2\text{O}_3$  в нитрозе.
50. Навеску технического  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  массой 0,4680 г растворили в 100,0 мл 0,1000 М раствора  $\text{I}_2$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ). Избыток иода оттитровали 42,40 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , имеющего  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,006215$ . Вычислить массовую долю (%)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в образце.

51. К 25,00 мл раствора  $H_2S$  прибавили 50,00 мл 0,01960 М раствора  $I_2$  ( $f_{эқв} = 1/2$ ) и избыток иода оттитровали 11,00 мл 0,02040 М  $Na_2S_2O_3$  ( $f_{эқв} = 1$ ). Вычислить концентрацию  $H_2S$  в растворе (г/л).
52. Для определения содержания формальдегида  $HCHO$  навеску технического препарата массой 0,2879 г растворили в воде, добавили  $NaOH$  и 50,00 мл 0,1004 М раствора  $I_2$  ( $f_{эқв} = 1/2$ ):

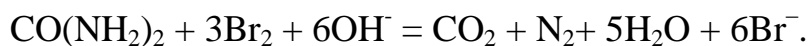


- После подкисления раствора на титрование избытка иода пошло 15,20 мл раствора тиосульфата с  $T(Na_2S_2O_3) = 0,01600$  г/мл. Вычислить массовую долю (%) формальдегида в препарате.
53. Для определения хрома (III) в присутствии ионов  $CrO_7^{2-}$  к 20,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,1032 М раствора  $NaBrO$  ( $f_{эқв} = 1/2$ ) и некоторое количество концентрированного раствора  $NaOH$ , а избыток гипобромита оттитровали 21,45 мл 0,1014 М раствора  $H_2O_2$  ( $f_{эқв} = 1/2$ ). Какая была концентрация  $Cr^{3+}$  (г/л) в анализируемом растворе?
54. К 20,00 мл раствора аминокислоты (серин,  $M = 105,09$  г/моль) прибавили 25,00 мл 0,0200 М раствора  $NaIO_4$  ( $f_{эқв} = 1/2$ ). В щелочной среде идет реакция:



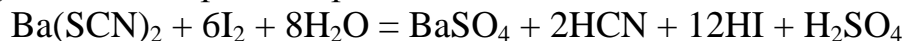
Раствор подкислили  $CH_3COOH$  и добавили  $NaHCO_3$  и  $KI$ . Иод, выделившийся в результате окисления иодида избытком периодата, оттитровали в присутствии крахмала 9,25 мл 0,0212 М  $NaAsO_2$  ( $f_{эқв} = 1/2$ ). Вычислить концентрацию серина (г/л) в исходном растворе.

55. Для определения содержания этилового спирта ( $M = 46,069$  г/моль) в крови пробу массой 1,00 г подкислили азотной кислотой и добавили 25,00 мл 0,0200 М раствора  $K_2Cr_2O_7$  ( $f_{эқв} = 1/6$ ) (при этом этанол окислился до уксусной кислоты). Избыток дихромата оттитровали иодометрически, затратив 22,25 мл 0,0200 М  $Na_2S_2O_3$  ( $f_{эқв} = 1$ ). Вычислить концентрацию  $C_2H_5OH$  в крови (мг/л).
56. Навеску иодоформа  $CHI_3$  ( $M = 393,73$  г/моль) сплавил с твердым  $KOH$ , плав растворили. К полученному раствору  $KI$  добавили кислоту и действием хлорной воды окислили ионы  $I^-$  до  $IO_3^-$ . Избыток хлора удалили кипячением, затем в раствор ввели  $KI$  и выделившийся  $I_2$  оттитровали 23,22 мл раствора тиосульфата натрия с  $T(Na_2S_2O_3/I_2) = 0,02560$ . Какая масса иодоформа была взята для анализа?
57. Для определения мочевины к анализируемой пробе добавили 30,00 мл 0,1000 М раствора брома ( $f_{эқв} = 1,2$ ) и 60,00 мл 0,5000 М  $NaOH$ . По окончании окисления мочевины



Раствор подкислили до pH 2,0 и на титрование избытка брома израсходовали 5,50 мл 0,0500 М раствора арсенита натрия ( $f_{\text{экв}}(\text{NaAsO}_2)=1/2$ ). Рассчитайте содержание (мг) мочевины в пробе ( $M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)=60,06$  г/моль).

58. Пробу массой 0,5170 г, содержащую тиоцианат бария, растворили в растворе гидрокарбоната натрия и добавили 50,00 мл 0,1070 М раствора иода ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ). После завершения реакции



раствор подкислили и избыток иода оттитровали, израсходовав 16,30 мл 0,0965 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (%) тиоцианата бария в пробе ( $M(\text{Ba}(\text{SCN})_2) = 253,50$  г/моль).

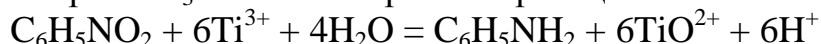
59. К анализируемому кислому раствору  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  добавили 15,00 мл 0,1000 М  $\text{KBrO}_3$  ( $f_{\text{экв}}=1/5$ ) раствора бромата калия. Выделившийся бром удалили кипячением. На титрование остатка бромата калия затратили 5,00 мл 0,0960 М раствора арсенита натрия ( $f_{\text{экв}}(\text{NaAsO}_2) = 1/2$ ). Рассчитайте содержание (мг) селена в растворе.

60. Окисление этилмеркаптана иодом протекает по реакции:



Анализируемую пробу массой 1,6500 г обработали в закрытом сосуде 50,00 мл 0,1190 М раствора иода ( $f_{\text{экв}}=1/2$ ). На титрование избытка иода затратили 16,70 мл 0,1320 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (%) этилмеркаптана ( $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}) = 62,13$  г/моль) в пробе.

61. Для определения нитробензола к 70,00 мг пробы прибавили 35,00 мл 0,1000 М раствора  $\text{TiCl}_3$ . После завершения реакции



избыток  $\text{TiCl}_3$  оттитровали при pH 0. При этом израсходовали 10,00 мл 0,0500 М раствора  $\text{FeCl}_3$ . Рассчитайте массовую долю (%) нитробензола ( $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123,00$  г/моль) в пробе.

62. Навеску органического соединения массой 0,1000 г (см. таблицу) растворили и добавили 50,00 мл 0,500 М  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , при этом V(V) переходит в V(III). Остаток  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  оттитровали V (мл) 0,0250 М раствора  $\text{FeSO}_4$  в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора. Вычислить массовую долю (%) вещества в образце.

Вариант	Вещество	M, г/моль	n ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) на моль вещества по реакции, моль	V( $\text{FeSO}_4$ ) мл
	Диметилглиоксим ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{NOH}$ ) <sub>2</sub>	116,12	4	3,45
	$\beta$ -Фурфуральдоксим $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	111,10	6	2,25
	Купферон $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$	155,16	2	48,45

63. Рассчитайте массовую долю (%)  $\text{MnO}_2$  в навеске руды массой 0,3710 г, если на титрование иода, выделившегося при взаимодействии с раствором, со-

- держащем избыток иодида калия и кислоты, пошло 24,41 мл 0,2217 М раствора тиосульфата натрия. Молярная масса  $\text{MnO}_2$  86,94 г/моль.
64. Из навески известняка массой 0,1862 г, растворенной в  $\text{HCl}$ , ионы  $\text{Ca}^{2+}$  осадили в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . промытый осадок растворили в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и образовавшуюся  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  оттитровали 22,15 мл раствора перманганата калия ( $T(\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3) = 0,005820$ ). Рассчитать массовую долю (%)  $\text{CaCO}_3$  в известняке.
65. Кальций из раствора осадили в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , осадок отфильтровали, промыли и растворили в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Образовавшуюся кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  оттитровали 20,15 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , имеющего  $T(\text{KMnO}_4/\text{CaO}) = 0,01752$ . Какая масса кальция содержалась в растворе
66. Навеску технического  $\text{CuCl}$  массой 0,2600 г растворили в избытке солянокислого раствора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . На титрование образовавшихся ионов  $\text{Fe}^{2+}$  израсходовали 20,18 мл 0,1200 М раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $f_{\text{экв}} = 1/6$ ). Найти массовую долю (%)  $\text{CuCl}$  в образце.
67. Уран, содержащийся в 50,00 мл раствора, пропустили через редуктор Джонса для восстановления до  $\text{U}^{3+}$ . Продуванием воздуха через раствор окислили уран до  $\text{U}^{4+}$ , и на титрование последнего израсходовали 21,30 мл 0,09940 М раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $f_{\text{экв}} = 1/6$ ). Рассчитать концентрацию урана в растворе (г/л).
68. Вольфрам, содержащийся в 25,00 мл раствора, восстановили до  $\text{W(III)}$  с помощью гранулированного свинца. Затем к раствору прибавили избыток железоммонийных квасцов
- $$\text{W(III)} + 3\text{Fe}^{3+} = \text{W(VI)} + 3\text{Fe}^{2+}$$
- и образовавшиеся ионы  $\text{Fe}^{2+}$  оттитровали 21,20 мл 0,05025 М раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $f_{\text{экв}} = 1/6$ ) в присутствии дифениламиносульфо кислоты в качестве индикатора. Определить концентрацию вольфрама в растворе (мг/мл).
69. Рассчитать массу вещества, содержащего 0,3% серы, чтобы на титрование полученного из нее  $\text{H}_2\text{S}$  потребовалось 10,00 мл 0,0500 М раствора  $\text{I}_2$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ).
70. К кислому раствору  $\text{KI}$  прибавили 20,00 мл 0,1133 М  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ ) и выделившийся иод оттитровали 25,90 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
71. Вычислить концентрацию раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (моль/л), если 20,00 мл раствора дихромата с  $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = 0,005584$  г/мл после добавления  $\text{KI}$  выделяют такое количество  $\text{I}_2$ , которое оттитровывается 32,46 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
72. К навеске  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  массой 0,1500 г добавили  $\text{HCl}$  и избыточное количество  $\text{KI}$ , выделившийся иод оттитровали 21,65 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2)$ .
73. К 25,00 мл раствора солянокислого гидроксилamina ( $M(\text{NH}_2\text{OH}) = 33,03$  г/моль) прибавили 25,00 мл 0,1 М раствора  $\text{KBrO}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1/6$ ) ( $K = 0,9876$ ):





Избыток бромата оттитровали иодометрически, затратив 15,00 мл раствора тиосульфата с  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01634$ . Определить концентрацию раствора гидроксилamina  $\text{NH}_2\text{OH}$  (г/л).

74. Рассчитать массовую долю (%) меди в руде, если из навески руды массой 0,6215 г медь перевели в раствор в виде  $\text{Cu}^{2+}$ , добавили к этому раствору KI и на титрование выделившегося  $\text{I}_2$  израсходовали 18,23 мл раствора тиосульфата натрия с  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,006208$ .
75. К подкисленному раствору  $\text{H}_2\text{O}_2$  прибавили избыточное количество KI и несколько капель раствора соли молибдена в качестве катализатора. Выделившийся  $\text{I}_2$  оттитровали 22,40 мл 0,1010 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ). Какая масса  $\text{H}_2\text{O}_2$  содержалась в растворе?
76. Раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  приготовили разбавлением 25,00 мл 3%-ной перекиси водорода до 250,0 мл. Сколько миллилитров полученного раствора следует взять, чтобы на его титрование после обработки HCl и KI израсходовать 25,00 мл 0,1500 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ?
77. Какой объем хлорной воды, содержащей около 2% хлора, следует взять, чтобы на ее иодометрическое титрование израсходовать около 20,00 мл раствора тиосульфата натрия? ( $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,02453$ ).
78. В мерную колбу вместимостью 250,0 мл поместили навеску белильной извести массой 3,359 г и добавили воды до метки. На иодометрическое титрование 25,00 мл полученного раствора потребовалось 18,29 мл раствора тиосульфата с  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,2453$ . Вычислить массовую долю (%) активного хлора в белильной извести.
79. Пробу отбеливающего раствора объемом 20,00 мл разбавили в мерной колбе до 250,0 мл и 50,00 мл этого раствора оттитровали иодометрически, затратив 21,16 мл 0,1241 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ). Рассчитать концентрацию активного хлора в первоначальном растворе (г/л).
80. Навеску технического  $\text{FeCl}_3$  массой 4,208 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили KI и кислоты и выделившийся иод оттитровали 22,10 мл 0,09230 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{FeCl}_3$  в образце.
81. Навеску руды, содержащей  $\text{MnO}_2$ , массой 0,1000 г обработали концентрированной HCl. Образовавшийся хлор отогнали и поглотили раствором KI. Выделившийся иод оттитрован 21,25 мл 0,05200 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{MnO}_2$  в руде.
82. Из 25,00 мл раствора свинец осадили в виде  $\text{PbCrO}_4$ , осадок отфильтровали, промыли, растворили в кислоте и добавили избыток KI. На титрование выделившегося  $\text{I}_2$  израсходовали 21,50 мл 0,1010 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ). Рассчитать концентрацию свинца в растворе (моль/л).
83. При определении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе методом иодометрии ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  путем ряда превращений заменили эквивалентным количеством ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Раствор подкислили, прибавили KI и выделившийся  $\text{I}_2$  оттитровали 20,40 мл

0,01980 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ). Какая масса  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  содержалась в исследуемом растворе?

84. На титрование  $\text{I}_2$ , выделенного из 20,00 мл раствора  $\text{HCl}$  избытком смеси  $\text{KIO}_3$  и  $\text{KI}$ , израсходовали 18,25 мл 0,02 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ,  $K = 0,9825$ ). Написать уравнение реакции между  $\text{HCl}$  и иодат-иодидным раствором и вычислить, какая масса  $\text{HCl}$  содержалась в 200,0 мл анализируемого раствора.

85. Раствор, содержащий смесь  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , довели до объема 100,0 мл и оттитровали иодометрически в двух отдельных пробах (аликвоты по 20,00 мл). На титрование первой пробы затратили  $V_1$  мл 0,02000 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ), что соответствует сумме  $\text{Fe}$  и  $\text{Cr}$ . Ко второй пробе прибавили пирофосфат натрия для связывания  $\text{Fe}^{3+}$  в комплекс, и на ее титрование израсходовали  $V_2$  мл  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  той же концентрации. Рассчитать массу железа и хрома в растворе (см. таблицу):

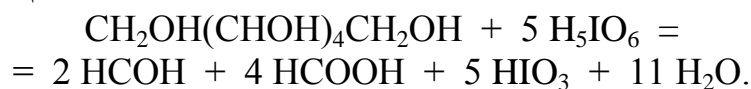
Вариант	$V_1$ , мл	$V_2$ , мл	Вариант	$V_1$ , мл	$V_2$ , мл
1	19,45	12,20	4	18,67	9,23
2	20,50	11,40	5	22,05	15,80
3	21,72	10,35	6	20,12	6,60

86. Металл из раствора соли (см. в таблице по вариантам) осадили в виде оксихинолината, осадок отфильтровали, промыли и растворили в  $\text{HCl}$ ; выделившийся 8-оксихинолин после прибавления  $\text{KBr}$  оттитровали раствором  $\text{KBrO}_3$  с индикатором метиловым красным (фактическим титрантом является  $\text{Br}_2$  как продукт взаимодействия  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KBr}$ ). Вычислить концентрацию раствора соли металла (моль/л и мг/мл), если на титрование 25,00 мл анализируемого раствора затратили  $V$  мл 0,1085 М раствора  $\text{KBrO}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1/6$ ).

Вариант	Формула соли	$n(\text{Br}_2)$ на атом металла	$V$ (титранта), мл
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	6	23,00
2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	6	20,75
3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	6	18,41
4	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	4	21,20
5	$\text{CuSO}_4$	4	21,84
6	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	4	20,90
7	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	4	19,95
8	$\text{MnCl}_2$	4	19,06
9	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4	21,91
10	$\text{SbCl}_3$	6	23,14
11	$\text{ZnCl}_2$	4	20,82
12	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	4	22,65

87. К препарату массой 0,1500 г, содержащему манит  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$  ( $M = 182,176$  г/моль), прибавили несколько капель 2 М  $\text{HCl}$  и 25,00 мл раствора  $\text{KIO}_4$ , содержащего 0,02000 моль эквивалента в 1 л. Избыток периодата восстановили 10,00 мл 0,01600 М  $\text{FeSO}_4$  и остаток раствора железа(II) оттитровали 5,75 мл того же раствора  $\text{KIO}_4$  в присутствии дифениламина. Вычислить массовую долю (%) маннита в анализируемом препарате, если окисление

маннита периодатом, который в кислой среде существует в виде  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , происходит по реакции



88. Навеску иодоформа  $\text{CHI}_3$  сплавляли с твердым  $\text{KOH}$ , плав растворили. К полученному раствору  $\text{KI}$  добавили кислоту и действием хлорной воды окислили ионы  $\text{I}^-$  до  $\text{IO}_3^-$ . Избыток хлора удалили кипячением, затем в раствор ввели  $\text{KI}$  и выделившийся иод оттитровали 23,22 мл раствора тиосульфата натрия  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2) = 0,02560$ . Какая масса иодоформа была взята для анализа?
89. Навеску одного из органических соединений (см. таблицу) массой 1,000 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл и объем довели до метки. К 20,00 мл полученного раствора добавили 50,00 мл 0,09815 М раствора бромат-бромид калия ( $f_{\text{экв}} = 1/6$ ), избыток которого оттитровали иодометрически, затратив мл 0,1049 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $f_{\text{экв}} = 1$ ). Вычислить массовую долю (%) основного вещества в анализируемом образце.

Вариант	Вещество	Формула	$M$ , г/моль	$n(\text{Br}_2)$ на моль по реакции, моль	$V$ ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), мл
1	<i>n</i> -Толуидин	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	107,16	3	10,15
2	Резорцин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110,12	3	9,41
3	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,12	3	8,95
4	<i>o</i> -Крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	108,14	3	11,36
5	Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93,13	3	8,15
6	Ацетанилид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$	135,16	3	15,62
7	<i>o</i> -Нитрофенол	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	139,12	2	28,06
8	Тимол	$\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	150,21	2	27,15
9	Сульфаниламид	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	278,34	2	36,05
10	8-Оксихинолин	$\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$	145,17	2	27,62
11	$\beta$ -Нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	144,17	1	36,41
12	2,4-Динитрофенол	$\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{NO}_2)_2$	184,11	1	39,17

## 4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

### 4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ

Как известно, ЭДТА (двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , комплексон III, Трилон Б) образует практически со всеми металлами комплексы состава 1:1, что означает  $f_{\text{эКВ}} = 1$  для веществ, определяемых этим методом. Поэтому при описании комплексометрического титрования обычно избегают понятия "молярная масса эквивалента" и пользуются исключительно молярными массами\*.

**Пример 4.1.** Какую массу навески комплексона III ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) необходимо растворить в воде для получения 200,0 мл раствора с молярной концентрацией комплексона III 0,05000 моль/л?

**Решение.** Молярная масса дигидрата двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты составляет 372,24 г/моль. В соответствии с заданными концентрацией и объемом рассчитаем массу вещества:

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) &= C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \\ &= 0,05000 \cdot 372,24 \cdot 200,0 \cdot 10^{-3} = 3,722 \text{ г.} \end{aligned}$$

Поскольку комплексон III – кристаллогидрат, то при длительном хранении может выветриваться, и растворы, полученные непосредственным растворением навески сухого вещества, могут иметь неточную концентрацию. Часто растворы ЭДТА стандартизуют, используя соли цинка или магния.

**Пример 4.2.** Какую массу металлического цинка следует взять для приготовления 100,0 мл раствора сульфата цинка, чтобы на титрование 20,00 мл его расходовалось 20,00 мл 0,0100 М раствора ЭДТА?

**Решение.** Количество молей эквивалента  $n(\text{ЭДТА})$ , затраченное на титрование  $\text{Zn}^{2+}$ , равно  $n(\text{Zn}^{2+})$ :

$$\begin{aligned} n(\text{ЭДТА}) &= n(\text{Zn}) \\ C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) &= C(\text{Zn}) \cdot V(\text{Zn}). \end{aligned}$$

В условии задачи предполагается взаимодействие одинаковых объемов растворов, следовательно, и концентрации их также одинаковы. Таким образом, задача сводится к нахождению массы навески металлического цинка, из которой можно приготовить 100,0 мл 0,0100 М раствора.

$$\begin{aligned} m(\text{Zn}) &= C(\text{Zn}) \cdot M(\text{Zn}) \cdot V(\text{Zn}) = \\ &= 0,0100 \cdot 65,37 \cdot 100,0 = 65,37 \text{ мг} = 0,06537 \text{ г.} \end{aligned}$$

При стандартизации ЭДТА полученную концентрацию выражают тем способом, который представляется более удобным для последующего расчета результатов определения.

---

\* Следует с осторожностью подходить к примерам расчетов и к задачам, приведенным в старой химической литературе, поскольку ранее для ЭДТА был произвольно принят  $f_{\text{эКВ}} = 1/2$ .

**Пример 4.3.** Определить молярную концентрацию, титр  $T(\text{ЭДТА})$  и титр по определяемому веществу  $T(\text{ЭДТА}/\text{CaO})$  рабочего раствора ЭДТА, если на титрование навески металлического цинка массой 0,0131 г затратили 18,46 мл этого раствора.

**Решение.** В соответствии с основным принципом титриметрии:

$$n(\text{ЭДТА}) = n(\text{Zn}).$$

Поскольку титрование проводится по методу отдельных навесок, закон эквивалентов следует записать в форме:

$$\frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000},$$

при выражении массы цинка в граммах, а объема ЭДТА – в миллилитрах.

Получаем, что молярная концентрация ЭДТА равна:

$$C(\text{ЭДТА}) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot 1000}{M(\text{Zn}) \cdot V(\text{ЭДТА})} = \frac{0,0131 \cdot 1000}{65,38 \cdot 18,46} = 0,0108 \text{ моль/л.}$$

Тогда титр раствора ЭДТА равен:

$$T(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{ЭДТА})}{1000} = \frac{0,0108 \cdot 372,24}{1000} = 0,00402 \text{ г/мл.}$$

Следует помнить, что для выражения титра необходимо пользоваться молярной массой той формы вещества, которую непосредственно взвешивают. Поскольку комплексон III – кристаллогидрат, в формулу для определения титра следует подставлять  $M(\text{ЭДТА}) = 372,24$  г/моль, в то время как молярная масса безводной формы  $M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 336,21$  г/моль.

Наконец, рассчитаем титр раствора ЭДТА по определяемому веществу CaO; это выражение концентрации позволяет существенно ускорить расчеты при серийном анализе одного и того же вещества.

Расчет из молярной концентрации ЭДТА:

$$T(\text{ЭДТА}/\text{CaO}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{CaO})}{1000} = \frac{0,0108 \cdot 56,08}{1000} = 0,000608 \text{ г/мл.}$$

Расчет из титра ЭДТА:

$$T(\text{ЭДТА}/\text{CaO}) = \frac{T(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{CaO})}{M(\text{ЭДТА})} = \frac{0,00402 \cdot 56,08}{372,24} = 0,000607 \text{ г/мл.}$$

Комплексонометрическое титрование широко применяется для определения ионов металлов, в том числе в смесях. В зависимости от свойств металлов и образующихся комплексов возможно применение различных приемов титрования. Например, прямое титрование (в данном случае смеси двух ионов в одной пробе, по методу пипетирования).

**Пример 4.4.** Раствор солей кальция и магния разбавили водой до 250,0 мл. На титрование 25,00 мл аликвоты с эриохромом черным Т было израсходовано 23,45 мл 0,0474 М ЭДТА, что соответствует сумме кальция и магния. На титрование другой аликвоты такого же объема после обработки щелочью (в резуль-

тате чего  $Mg(OH)_2$  выпадает в осадок) с мурексидом было затрачено 10,33 мл того же раствора ЭДТА. Какие массы кальция и магния содержатся в анализируемом растворе?

**Решение.** Находим массу кальция по результатам титрования по мурексиду после отделения магния, не забывая учесть фактор аликвотирования (общий объем составлял 250,0 мл, а объем аликвоты был 25,00 мл):

$$m(Ca) = V'(ЭДТА) \cdot C(ЭДТА) \cdot M(Ca) \cdot f_a = \\ = 10,33 \cdot 0,0474 \cdot 40,078 \cdot 10 = 196 \text{ (мг)}.$$

Из суммарного объема ЭДТА, пошедшего на титрование аликвоты того же объема, было израсходовано на титрование одного только иона магния, без кальция:

$$V(ЭДТА) = V_{\text{сум}} - V'(ЭДТА) = 23,45 - 10,33 = 13,12 \text{ (мл)}.$$

Тогда масса магния определяется по стандартной формуле:

$$m(Mg) = V(ЭДТА) \cdot C(ЭДТА) \cdot M(Mg) \cdot f_a = \\ = 13,12 \cdot 0,0474 \cdot 24,3050 \cdot 10 = 151 \text{ (мг)}.$$

Некоторые металлы образуют комплексы с ЭДТА очень медленно, и для их образования необходимо выдерживать реакционную смесь при высокой температуре. Понятно, что прямое титрование в данном случае невозможно. Однако если добавить ЭДТА в заведомом избытке, то после завершения реакции комплексообразования можно оттитровать этот избыток каким-либо подходящим ионом металла. Разумеется, обратное титрование возможно только в том случае, если ЭДТА будет образовывать с выбранным металлом комплекс меньшей прочности, чем с определяемым ионом. Типичный пример – определение алюминия, аква-комплекс которого очень инертен.

**Пример 4.5.** Отобрав 20,00 мл раствора, содержащего алюминий, добавили к нему 50,00 мл 0,01018 М ЭДТА при рН 5, затем раствор прокипятили в течение 20 мин для образования комплекса  $AlY^-$ . Избыток ЭДТА оттитровали 16,75 мл 0,0200 М  $CuSO_4$  ( $K = 1,004$ ) с индикатором ПАН. Вычислить концентрацию ионов алюминия в растворе (г/л).

**Решение.** Записываем закон эквивалентов для обратного титрования:

$$n(Al) = n(ЭДТА) - n(CuSO_4).$$

Выразим количество вещества (моль) Al, ЭДТА и  $CuSO_4$  с учетом данных, приведенных в условии задачи, обозначив искомую концентрацию алюминия (г/л) через "x":

$$\frac{x \cdot V_{\text{пр}}}{M(Al) \cdot 1000} = \frac{C(ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)}{1000} - \frac{C(CuSO_4) \cdot K \cdot V(CuSO_4)}{1000}.$$

Отсюда:

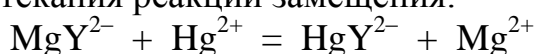
$$x = \left( \frac{C(ЭДТА) \cdot V(ЭДТА)}{1000} - \frac{C(CuSO_4) \cdot K \cdot V(CuSO_4)}{1000} \right) \cdot M(Al) \cdot \frac{1000}{V_{\text{пр}}}.$$

После подстановки численных значений получаем:

$$x = \left( \frac{0,01018 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,02 \cdot 1,004 \cdot 16,75}{1000} \right) \cdot 26,982 \cdot \frac{1000}{20,00} = 0,2329 \text{ г/л.}$$

Вытеснительное титрование основано на реакции, при которой определяемый ион металла вытесняет ион другого металла из его менее устойчивого комплекса с ЭДТА (например, магния). При анализе таких катионов к раствору добавляют заведомый избыток комплексоната магния, образуется прочный комплекс с определяемым металлом (например,  $\text{Hg}^{2+}$ ), а выделившийся в эквивалентном количестве магний титруют обычным способом. Оставшийся в растворе комплексонат магния не мешает реакции.

**Пример 4.6.** На титрование 20,00 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  после добавления избытка  $\text{Na}_2\text{MgY}$  и протекания реакции замещения:



Затрачено 19,85 мл 0,05 М ЭДТА ( $K = 1,055$ ). Вычислить концентрацию (г/л) раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

**Решение.** При титровании по методу замещения

$$n(\text{Hg}) = n(\text{Mg}) = n(\text{ЭДТА}).$$

Выразим количество вещества ЭДТА (моль) с учетом условия задачи:

$$n(\text{ЭДТА}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000},$$

тогда массу определяемого вещества можно представить формулой:

$$m(\text{Hg}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} \cdot M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2),$$

а концентрацию исходного раствора  $x$  (г/л) находим как:

$$x = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} \cdot M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) \cdot \frac{1000}{V_{\text{пр}}}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

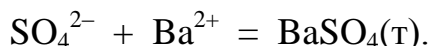
$$x = \frac{0,05 \cdot 1,055 \cdot 19,85}{1000} \cdot 324,60 \cdot \frac{1000}{20,00} = 16,99 \text{ г/л.}$$

Наконец, с помощью комплексонометрического титрования можно вести косвенное определение анионов, взаимодействующих с ионами металлов. При этом проводят вспомогательную реакцию: определяемый анион (сульфид, сульфат, фосфат, анионы органических кислот) осаждают избытком стандартного раствора какой-либо соли металла, осадок отделяют, и титруют ЭДТА оставшийся в фильтрате избыток ионов металлов, не осадившихся определяемым ионом. Если осадок достаточно прочен, нет даже необходимости его отделять.

**Пример 4.7.** Для определения содержания сульфат-ионов в воде минерального источника к 150,0 мл ее прибавили 25,00 мл 0,01115 М  $\text{BaCl}_2$ . Не фильтруя осадок  $\text{BaSO}_4$ , добавили к смеси аммонийный буфер и оттитровали полученный

раствор 14,00 мл 0,01242 М ЭДТА. Вычислить концентрацию сульфат-ионов в воде (мг/л).

**Решение.** При добавлении  $\text{BaCl}_2$  к воде, содержащей сульфат-ионы, выпадает осадок  $\text{BaSO}_4$ :



В растворе остаются ионы бария, не вступившие в реакцию с сульфатом. Этот избыток бария оттитровывают раствором ЭДТА. Таким образом, барий взаимодействует и с сульфатом, и с ЭДТА, в этом случае число молей сульфата определяется по разности:

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Ba}) - n(\text{ЭДТА}).$$

Отсюда, если выразить количества веществ (моль) с учетом данных, приведенных в условии задачи:

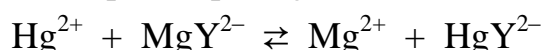
$$C(\text{SO}_4^{2-}) = [C(\text{BaCl}_2) \cdot V(\text{BaCl}_2) - C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})] \cdot M(\text{SO}_4^{2-}) \frac{1000}{V_{\text{пр}}} \text{ (мг/л)}.$$

Подставляя числовые значения, получаем:

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = (0,01115 \cdot 25,00 - 0,01242 \cdot 14,00) \cdot 96,062 \frac{1000}{150,0} = 67,16 \text{ мг/л}.$$

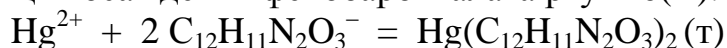
Если ион металла, оставшийся в фильтрате, невозможно по какой-либо причине оттитровать ЭДТА напрямую, вводят избыток малопрочного комплексоната магния или другого металла, а после вытеснения магния искомым ионом из комплекса оттитровывают его, как обычно в вытеснительном титровании.

**Пример 4.8.** Навеску массой 0,2438 г образца, содержащего фенобарбиталат натрия (молярная масса  $M(\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3) = 253,99$  г/моль), растворили при нагревании в растворе  $\text{NaOH}$ . После подкисления уксусной кислотой для количественного осаждения фенобарбиталата ввели 25,00 мл 0,0203 М раствора  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ . Осадок отфильтровали, фильтрат разбавили до 250,0 мл. К 50,00 мл фильтрата добавили избыток раствора  $\text{MgY}^{2-}$ . Выделившиеся по реакции



ионы магния оттитровали при pH 10,0 0,0121 М раствором ЭДТА, израсходовав 5,89 мл. Рассчитайте массовую долю (%) азота и фенобарбиталата натрия в образце.

**Решение.** Реакция осаждения фенобарбиталата ртутью(II):



Найдем число молей ионов  $\text{Hg}^{2+}$ , оставшихся в фильтрате, исходя из того, что они вытеснили ионы магния из добавленного комплекса, с которыми и взаимодействовал ЭДТА. Необходимо также учесть, что титровали аликвотную часть 50,00 мл раствора, объем которого составлял 250,0 мл, т.е. фактор аликвотирования (равный 5).

$$n(\text{Hg})_{\text{изб}} = n(\text{Mg}) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} \cdot f_a = \frac{0,0121 \cdot 5,89}{1000} \cdot 5 = 0,356 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}.$$



Рассчитаем число молей ртути(II), израсходованное на осаждение фенобарбиталата:

$$\begin{aligned} n(\text{Hg}) &= 1/2 n(\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3) = n(\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2) - n(\text{Hg})_{\text{изб}} = \\ &= C(\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2) \cdot V(\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2) \cdot 10^{-3} - n(\text{Hg})_{\text{изб}} = \\ &= (0,0203 \cdot 25,00) \cdot 10^{-3} - 0,356 \cdot 10^{-3} = (0,508 - 0,356) \cdot 10^{-3} = 0,152 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

Учитывая стехиометрию реакции взаимодействия фенобарбиталата со ртутью, следует помнить, что число молей  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$  вдвое превышает найденное количество  $n(\text{Hg})$ ; а поскольку в каждой молекуле фенобарбиталата натрия находится два атома азота – то число молей азота превышает найденное количество  $n(\text{Hg})$  в четыре раза.

После чего найти массу искомым веществ (умножив число молей на их молярную массу) и массовую долю (разделив массу вещества на массу навески образца) не представляет труда:

$$\omega(\text{N}),\% = \frac{4 \cdot n(\text{Hg}) \cdot M(\text{N}) \cdot 100\%}{m_{\text{нав}}} = \frac{4 \cdot 0,152 \cdot 10^{-3} \cdot 14,01 \cdot 100\%}{0,2438} = 3,47\%$$

$$\begin{aligned} \omega(\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3),\% &= \frac{2 \cdot n(\text{Hg}) \cdot M(\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3) \cdot 100\%}{m_{\text{нав}}} = \\ &= \frac{2 \cdot 0,152 \cdot 10^{-3} \cdot 253,99 \cdot 100\%}{0,2438} = 31,4\% \end{aligned}$$

#### 4.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитать массу  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления 250,0 мл 0,0500 М  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв}}=1/2$ ).
2. На титрование 20,00 мл раствора  $\text{NaCl}$  пошло 18,62 мл 0,1000 н.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв}}=1/2$ ). Рассчитать молярную концентрацию раствора  $\text{NaCl}$ .
3. Навеску  $\text{KSCN}$  массой 4,856 г растворили в мерной колбе вместимостью 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора израсходовали 24,95 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Определить титр раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .
4. На титрование 0,0610 г  $\text{NaCl}$  израсходовали 19,30 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Определить молярную концентрацию и титр раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .
5. Какую массу металлического цинка необходимо растворить в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для приготовления 100,0 мл 0,0100 М раствора  $\text{ZnSO}_4$ ?
6. Титр раствора ЭДТА по оксиду кальция равен 0,000560 г/мл. Рассчитать молярную концентрацию этого раствора.
7. Какую навеску динатриевой соли ЭДТА нужно взять для приготовления 200 мл раствора с титром по стронцию, равным 0,00080 г/мл?
8. Раствор ЭДТА приготовили растворением 10,00 г чистой  $\text{H}_4\text{Y}$  ( $M = 292$  г/моль) в небольшом объеме  $\text{NaOH}$  и разбавлением точно до 500,0 мл. Рассчитать для этого раствора: молярную концентрацию эквивалента; титр по  $\text{Ca}^{2+}$ ; титр по  $\text{MgCO}_3$ .

9. Раствор ЭДТА приготовили растворением 4,45 г очищенного и высушенного  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в подходящем объеме воды и разбавлением точно до 1 л. Рассчитать молярную концентрацию полученного раствора, учитывая, что исходное вещество содержит 0,5% влаги.
10. Концентрация рабочего раствора ЭДТА была установлена по раствору, содержащему в 1 л 25,00 г  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . На титрование 10,00 мл этого раствора израсходовано 12,50 мл раствора ЭДТА. Рассчитать: а) молярную концентрацию; б) титр по  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и в) титр по  $\text{CaO}$  раствора ЭДТА.
11. Стандартный раствор хлорида магния приготовили растворением 0,1065 г чистого оксида магния в соляной кислоте, раствор разбавили и довели водой до 250,0 мл в мерной колбе. Пробу приготовленного раствора объемом 20,00 мл использовали для стандартизации раствора ЭДТА и титровали при pH 10,0. На титрование израсходовали 19,75 мл раствора ЭДТА. Вычислить концентрацию (моль/л) раствора ЭДТА.
12. Определить молярную концентрацию, титр и титр по определяемому веществу  $T_{A/B}$  рабочего раствора А по результатам титрования навески установочного вещества С.

Вариант	Рабочий раствор А		Установочное вещество С		Вещество В
	формула	объем, мл	формула	масса, г	
1	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	19,31	$\text{NaCl}$	0,0610	$\text{KBr}$
2	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$	18,46	$\text{Zn}$	0,0131	$\text{Co}$
3	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$	20,15	$\text{CaCO}_3$	0,1035	$\text{CaO}$

13. 10,00 мл 0,1 М  $\text{ZnSO}_4$  ( $K = 1,018$ ) поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели раствор до метки водой. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 20,80 мл ЭДТА. Рассчитать молярную концентрацию ЭДТА.
14. На титрование 0,1035 г  $\text{CaCO}_3$  израсходовали 20,15 мл раствора ЭДТА. Рассчитать молярную концентрацию ЭДТА и титр ЭДТА по  $\text{CaO}$ .
15. Какую массу  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , содержащего около 7% индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на ее титрование потребовалось около 10,0 мл 0,100 М ЭДТА?
16. Какую массу  $\text{NaBr}$ , содержащего около 10 % индифферентных примесей, следует взять для анализа, чтобы на ее титрование потребовалось 20,00 мл 0,1000 М  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв.}}=1/2$ )?
17. Какую массу металлического цинка (99,99%) следует взять для приготовления 100,0 мл раствора, чтобы на титрование 20,00 мл его расходовалось 20,00 мл 0,2000 М ЭДТА.
18. Навеску образца, содержащего 28% хлора, оттитровали 18,75 мл 0,05015 М  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв.}}=1/2$ ). Рассчитать массу образца, взятую для анализа.
19. Навеску руды массой 0,9000 г оттитровали 19,50 мл 0,1015 М раствором ЭДТА. Вычислить массовую долю (%) цинка в руде.
20. Навеску поваренной соли массой 2,8530 г растворили в мерной колбе вместимостью 500,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали

- 18,95 мл 0,1010 М  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв.}}=1/2$ ). Рассчитать массовую долю (%)  $\text{NaCl}$  в образце.
21. Навеску технического бромида калия массой 0,1506 г растворили в воде и оттитровали 22,00 мл 0,05 М  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв.}}=1/2$ ,  $K=1,055$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{KBr}$  в образце.
22. Рассчитать массу смеси, содержащей 45,00%  $\text{KBr}$ , 48,00%  $\text{NaBr}$  и 7% индифферентных примесей, чтобы при меркуриметрическом титровании ее было израсходовано 21,25 мл 0,04966 н.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв.}} = 1/2$ ).
23. Определить концентрацию (г/л) раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , если на титрование 20,00 мл его израсходовано 17,26 мл 0,06905 М ЭДТА.
24. Какая масса  $\text{KCN}$  содержалась в 500,0 мл раствора, если на титрование 20,00 мл его до появления исчезающей мути затрачено 20,05 мл 0,1215 М  $\text{AgNO}_3$ ? Учесть образование в точке эквивалентности комплекса  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .
25. На титрование 20,00 мл раствора  $\text{NiCl}_2$  израсходовано 21,22 мл 0,02065 М ЭДТА. Определить концентрацию (г/л) раствора соли никеля.
26. Раствор солей кальция и магния разбавили водой до 100,0 мл. На титрование 20,00 мл аликвоты с эриохромом черным Т израсходовали 18,45 мл 0,01020 М ЭДТА, а на титрование такой же аликвоты с мурексидом затратили 8,22 мл ЭДТА. Какая масса  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  содержалась в исходном растворе?
27. На титрование 50,00 мл жесткой воды в аммиачном буферном растворе в присутствии индикатора арсеназо I израсходовали 15,00 мл 0,0100 М ЭДТА. На титрование такой же аликвоты после добавления избытка  $\text{NaOH}$  в присутствии индикатора кальцеина израсходовано 10,00 мл 0,0100 М раствора ЭДТА. Определить: а) молярные концентрации ионов кальция и магния в этой воде; б) общую жесткость воды, выразив в мг/л  $\text{CaCO}_3$ . ( $M(\text{CaCO}_3) = 100,19$  г/моль).
28. Растворено 2,0250 г доломита. Раствор после отделения нерастворимого остатка и полуторных оксидов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) помещен в мерную колбу вместимостью 500 мл и разбавлен водой до метки. На титрование 25,00 мл этого раствора после разбавления водой и соответствующей обработки – нейтрализации, введения индикатора и буферного раствора – расходуется 20,20 мл 0,1025 М раствора ЭДТА. Из той же колбы взято 100,0 мл раствора и в нем количественно осажден  $\text{Ca}^{2+}$ , а фильтрат (после соответствующей обработки) оттитрован тем же рабочим раствором ЭДТА. Его на это израсходовано 38,50 мл. Вычислить процентное содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в образце.
29. Для комплексонометрического определения кальция и магния 2,0850 г минерала после выполнения необходимых операций для отделения мешающих определению составных частей растворено и разбавлено водой до метки в мерной колбе вместимостью 250 мл. Из этого раствора в титровальные колбы взяты две аликвотные части – 25,00 и 100,0 мл. На титрование первой (в надлежащих условиях) израсходовано 11,20 мл 0,05240 М ЭДТА, а на титрование второй (после количественного отделения  $\text{Ca}^{2+}$ ) израсходовано 21,65 мл. Вычислить процентное содержание  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  в образце.

30. На титрование 25,00 мл раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$  затратили 18,05 мл 0,1 М ЭДТА ( $K = 0,9878$ ). Вычислить концентрацию (г/л) исследуемого раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .
31. При определении железа в сточной воде объемом 200,0 мл его окислили до трехвалентного, осадили аммиаком, отделили от раствора и после растворения в  $\text{HCl}$  оттитровали 5,14 мл 0,005 М ЭДТА ( $K = 1,101$ ). Найти общую концентрацию (мг/л) железа в воде.
32. При определении карбонатной жесткости на титрование 200,0 мл воды израсходовано 10,25 мл 0,1 М  $\text{HCl}$  ( $K = 0,9845$ ). При определении общей жесткости на 100,0 мл той же воды израсходовано 15,12 мл 0,05 М ЭДТА ( $K = 0,8918$ ). Вычислить карбонатную, общую и постоянную жесткость воды (ммоль/л).
33. Вычислить массовую долю (%) брома в техническом бромиде натрия, если на титрование раствора, полученного из навески массой 0,5569 г его, израсходовано 21,20 мл 0,2500 М  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ).
34. Для определения хлоридов навеску кальцинированной соды массой 1,652 г растворили в воде, и объем довели до 100,0 мл. На титрование пробы 20,00 мл полученного раствора после нейтрализации азотной кислотой затратили 18,38 мл 0,01 М  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ,  $K = 1,075$ ). Вычислить массовую долю (%) хлоридов в пересчете на  $\text{NaCl}$  в исследуемом образце.
35. Для определения суммы лантаноидов в фосфорсодержащем материале взяли навеску массой 0,2043 г. После растворения ее и отделения мешающих ионов раствор оттитровали из микробюретки 1,82 мл 0,01078 М ЭДТА с кислородным оранжевым. Рассчитать массовую долю (%) суммы лантаноидов в пробе в пересчете на лантан.
36. Какая массовая доля (%) свинца в тройном сплаве  $\text{Pb-Na-K}$ , если навеску его массой 2,885 г растворили и раствор разбавили до 250,0 мл, а затем 25,00 мл этого раствора оттитровали 12,28 мл 0,1 М ЭДТА ( $K = 1,086$ ) с кислородным оранжевым?
37. Мочу пациента, собранную в течение суток, разбавили до 2,00 л. После доведения pH полученного раствора до 10,00 оттитровали его аликвоту объемом 10,00 мл 26,80 мл 0,0035 М раствора ЭДТА. Из второй аликвоты раствора объемом также 10,00 мл выделили кальций в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , растворили осадок в кислоте и оттитровали, израсходовав 11,60 мл раствора ЭДТА. Определите, соответствует ли найденное количество (мг) магния и кальция нормальному содержанию этих элементов в моче здоровых людей: 15–300 и 50–400 мг соответственно.
38. Вычислить массовую долю (%)  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в известняке, если после растворения 1,000 г его получили 100,0 мл раствора, на титрование 20,00 мл которого для определения суммы  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  затратили 19,25 мл 0,5140 М ЭДТА, а на титрование  $\text{Ca}$  в отдельной пробе (20,00 мл) израсходовали 6,25 мл того же раствора ЭДТА.
39. Навеску удобрения массой 4,026 г разложили действием минеральной кислоты, и объем раствора довели до 250,0 мл. Пробу 50,00 мл фильтрата после

удаления нерастворимого остатка нейтрализовали NaOH до появления мути, добавили ацетатный буферный раствор до pH 4,6 и довели до объема 250,0 мл. Для определения кальция пробу 25,00 мл полученного раствора оттитровали 10,02 мл 0,05121 М ЭДТА с флуорексоном. На титрование такой же пробы раствора с хром темно-синим для определения суммарного содержания кальция и магния израсходовали 18,14 мл того же раствора ЭДТА. Вычислить массовые доли (%) CaO и MgO в удобрении.

40. В процессе анализа каолина навеску его массой 0,5108 г сплавляли с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , плав растворили в разбавленной HCl и объем раствора довели до 250,0 мл. Пробу 100,0 мл раствора нейтрализовали, добавили уротропин, отфильтровали выпавшую в осадок кремниевую кислоту, промыли теплым раствором уротропина; фильтрат и промывные воды оттитровали 10,16 мл 0,005040 М ЭДТА с индигокармином в присутствии 20%-ного КОН. Вычислить массовую долю (%) CaO в каолине.
41. Раствор, приготовленный из навески феррита состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO}$  массой 0,6018 г, пропустили через сильноосновный анионит и применили для разделения элементов следующие элюенты: в 9 М HCl на анионите удерживаются соединения железа и кобальта, в 4 М HCl происходит вымывание кобальта, а в 1 М HCl – вымывание железа. В результате разделения получены растворы ионов, которые были оттитрованы комплексометрически. При этом на титрование никеля было затрачено 19,53 мл 0,05 М ЭДТА ( $K = 1,102$ ), на титрование кобальта – 4,81 мл 0,01 М ЭДТА ( $K = 0,9906$ ). Определить массовые доли (%) оксидов в феррите.
42. Вычислить объем пробы, который надо взять на анализ из раствора, содержащего 0,67 г/л свободного комплексона III ( $M = 336,21$  г/моль) и некоторое количество его комплекса с железом, если на титрование этой пробы в присутствии ксиленолового оранжевого при pH 1,0 будет затрачено 20,00 мл 0,01000 М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .
43. Для определения свободного комплексона III в присутствии его комплексов с железом и медью в растворах, полученных в ходе отмывки поверхности нагрева котла от солевых отложений, применили титрование пробы 50,00 мл при pH 4–4,5 раствором сульфата меди в присутствии индикатора ПАР. Результаты титрования нескольких проб приведены в таблице:

Проба	V( $\text{CuSO}_4$ ), мл	C( $\text{CuSO}_4$ ), моль/л	Проба	V( $\text{CuSO}_4$ ), мл	C( $\text{CuSO}_4$ ), моль/л
1	10,15	0,05081	3	20,18	0,01019
2	16,41	0,02542	4	11,47	0,02112

- Вычислить концентрацию (г/л) свободного  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$  в исследуемых пробах.
44. Какая масса ртути содержалась в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 50,00 мл его 25,00 мл 0,01000 М ЭДТА избыток последнего оттитровали 10,50 мл 0,01000 М  $\text{MgSO}_4$ ? *Ответ:* 145,4 мг.
45. Для контроля отмывки поверхности нагрева котла от солевых отложений с помощью комплексона определили содержание свободного комплексона III в присутствии его комплекса с железом. Для этого титровали последователь-

но ряд проб объемом 50,00 мл, подкисленных азотной кислотой до pH 1, используя в качестве титранта раствор нитрата висмута в присутствии ксиленолового оранжевого. Результаты титрования приведены в таблице:

Вариант	Проба 1		Проба 2		Проба 3	
	V(Bi), мл	C(Bi) моль/л	V(Bi) мл	C(Bi) моль/л	V(Bi), мл	C(Bi) моль/л
1	19,50	0,002009	9,65	0,002009	4,82	0,002009
2	12,18	0,005162	10,49	0,005162	5,11	0,005162
3	16,91	0,002517	14,12	0,002517	0,84	0,002517

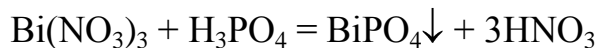
Проследите за ходом отмывки путем расчета концентрации свободного комплекса  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$  (г/л) в трех последовательных пробах.

46. К 10,00 мл раствора  $\text{NiCl}_2$  добавили дистиллированную воду, аммиачный буферный раствор и 20,00 мл 0,01085 М раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровали 0,01292 М  $\text{MgCl}_2$ , на титрование израсходовали 5,47 мл. Рассчитать исходную концентрацию (г/л) раствора  $\text{NiCl}_2$ .
47. Растворением навески  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  массой 0,7634 г приготовили 250,0 мл раствора, к 25,00 мл которого прибавили 50,00 мл 0,01007 М ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА ушло 23,83 мл 0,01178 М  $\text{ZnSO}_4$ . Вычислить массовую долю (%)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в образце, определить число молекул воды в кристаллогидрате.
48. К подкисленному раствору, полученному растворением навески образца массой 0,5051 г, содержащего основной карбонат висмута, добавили избыток 0,0500 М раствора ЭДТА, равный 20,00 мл. После доведения pH до 9,30 избыток ЭДТА оттитровали 0,0500 М  $\text{ZnSO}_4$  в присутствии эриохрома черного Т. Рассчитайте массовую долю висмута (%), если на титрование ЭДТА израсходовано 9,20 мл  $\text{ZnSO}_4$ .
49. После растворения сплава массой 0,1101 г алюминий осадили в виде бензоата, осадок отделили и растворили в хлороводородной кислоте. К полученному раствору добавили 20,00 мл 0,1 М ЭДТА ( $K = 1,001$ ), нейтрализовали до pH 6,5 и оттитровали 11,40 мл 0,09899 М хлорида железа(III) по сульфосалициловой кислоте. Вычислить массовую долю (%) в сплаве.
50. Образец хлорида алюминия массой 0,9250 г растворили в воде и получили 250,0 мл раствора. К 15,00 мл полученного раствора прибавили 25,00 мл раствора ЭДТА с молярной концентрацией 0,02340 моль/л и на титрование полученного раствора пошло 4,50 мл 0,05 М раствора магния сульфата ( $K = 0,9115$ ). Рассчитать массовую долю хлорида алюминия (%) в образце.
51. Для определения массы свинца в пробе методикой предусмотрено использование титрантов с молярной концентрацией 0,05 М. К пробе, содержащей соли свинца, добавили 25,00 мл раствора ЭДТА ( $K = 1,020$ ). Избыток не вступившего в реакцию ЭДТА оттитровали 10,05 мл сульфата раствора магния ( $K = 0,8900$ ). Вычислить массу свинца в пробе.
52. Образец сульфата натрия массой 3,0550 г растворили в воде и получили 500,0 мл раствора. К 10,00 мл полученного раствора прибавили 20,00 мл рас-

твора хлорида бария с молярной концентрацией 0,05025 моль/л. На титрование полученного раствора пошло 11,25 мл 0,05 М раствора ЭДТА ( $K = 1,025$ ). Рассчитать массовую долю сульфата натрия (%) в образце.

53. Хром ( $d = 7,10 \text{ г/см}^3$ ), выделенный на поверхности площадью  $9,75 \text{ см}^2$ , растворили в соляной кислоте; раствор затем разбавили точно до 100,0 мл. аликвотную часть раствора 25,00 мл раствора забуферили до pH 5 и добавили 50,00 мл 0,00862 М раствора ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА потребовалось 7,36 мл 0,01044 М раствора  $\text{Zn}^{2+}$ . Рассчитайте среднюю толщину хромового покрытия.

54. Навеску удобрения массой 2,5030 г разложили действием минеральной кислоты, объем полученного раствора довели 250,0 мл и профильтровали. В мерную колбу вместимости 100,0 мл поместили 50,00 мл фильтрата, туда же добавили 25,00 мл 0,1 М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  ( $K = 0,9789$ ) и довели раствор до метки. В результате взаимодействия ортофосфата в кислой среде с  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  образуется осадок



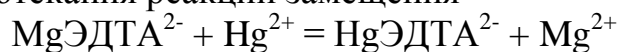
который вновь отделили фильтрованием. В фильтрате объемом 50,00 мл оттитровали избыток ионов  $\text{Bi}^{3+}$  15,00 мл 0,05 М ЭДТА ( $K = 1,001$ ) в присутствии пирокатехинового фиолетового. Определить массовую долю (%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  в удобрении.

55. Навеску феррита, состоящего из  $\text{Fe}_3\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , массой 0,5192 г растворили, отделили железо экстракцией эфиром в виде купфероната и приготовили 100,0 мл раствора. Для определения суммы никеля и алюминия в пробе объемом 20,00 мл к ней добавили 50,00 мл 0,05 М ЭДТА ( $K = 0,9815$ ), избыток которого оттитровали 18,12 мл 0,05 М  $\text{ZnSO}_4$  ( $K = 1,071$ ). Затем в той же пробе замаскировали алюминий с помощью KF и на титрование выделившегося ЭДТА затратили 16,48 мл того же раствора  $\text{ZnSO}_4$ . Определить массовую долю (%) оксидов в феррите.

56. Раствор, полученный из навески феррита состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--BaO}$  массой 0,3822 г, пропустили для отделения железа через колонку с анионитом. Полученный раствор нейтрализовали до pH 10,0, ввели 25,00 мл 0,025 М ЭДТА ( $K = 0,9816$ ), избыток которого оттитровали 0,02 М  $\text{MgCl}_2$  ( $K = 1,096$ ) с индикатором эриохром черным Т, затрачивая 20,92 мл. Вычислить массовые доли (%) оксидов в феррите.

57. Какую массу алюмосиликата, содержащего около 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , следует взять для анализа, чтобы после сплавления, соответствующей обработки пробы и добавления избытка  $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$  магний был оттитрован 10,0 мл 0,100 М ЭДТА?

58. На титрование 20,00 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  после добавления избытка  $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$  и протекания реакции замещения

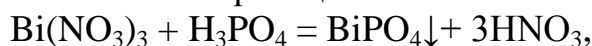


затрачено 19,85 мл 0,05 М ЭДТА ( $K = 1,055$ ). Вычислить концентрацию (г/л) раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

59. Какая масса натрия содержалась во взятой пробе раствора, если после осаждения его в виде  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  полученный осадок отделили, растворили и оттитровали цинк 20,85 мл 0,01 М ЭДТА ( $K = 0,9194$ )?
60. При анализе пробы производственных сточных вод объемом 100,0 мл сульфат-ионы осадили раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,025 М ЭДТА ( $K = 1,001$ ). Определить концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов (мг/л).
61. Из навески  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 1,099 г приготовили 100,0 мл раствора, к 20,00 мл которого добавили  $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$ . На титрование образовавшейся смеси затрачено 17,65 мл 0,05085 М ЭДТА. Вычислить массовую долю (%)  $\text{BaCl}_2$  в образце, полагая, что при титровании бария в присутствии магния  $n(\text{Ba}) = n(\text{ЭДТА})$ . Сравнить рассчитанное значение с теоретическим для  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
62. Ионы серебра, содержащиеся в 25,00 мл пробы, связали в цианидный комплекс, добавив избыток раствора  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,70 мл 0,0240 М раствора ЭДТА. Напишите уравнения реакций и рассчитайте концентрацию (г/л) серебра в растворе пробы.
63. К раствору, полученному после растворения навески анализируемой пробы массой 0,1500 г, содержащей галлий (III), добавили буферный раствор с рН 10,00 и избыток  $\text{MgY}^{2-}$ . На титрование выделившегося  $\text{Mg}(\text{II})$  с эриохромом черным Т израсходовали 5,91 мл 0,0701 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую долю (%) галлия в навеске. Назовите способ титрования и напишите уравнение реакции.
64. Сульфат, содержащийся в 1,515 г пробы, осадили методом гомогенного осаждения, добавив избыток раствора  $\text{BaЭДТА}$  и медленно подкислив для осаждения ионов бария. По окончании осаждения к раствору добавили буферный раствор с рН 10,00 и разбавили его до 250,0 мл. На титрование 25,00 мл прозрачного раствора потребовалось 28,70 мл стандартного 0,0154 М раствора  $\text{Mg}(\text{II})$ . Рассчитайте массовую долю (%)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в пробе.
65. Пробу массой 3,65 г, содержащую бромат и бромид, растворили в 250,0 мл воды. К аликвоте полученного подкисленного раствора объемом 25,00 мл добавили нитрат серебра; осадок бромида серебра отфильтровали, промыли и растворили в аммиачном растворе  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Выделившиеся при растворении ионы никеля оттитровали, затратив 26,70 мл 0,0208 М раствора ЭДТА. В другой аликвоте исходного раствора объемом 10,00 мл бромат восстановили до бромида мышьяком (III); добавили нитрат серебра и на титрование ионов никеля, выделившихся в результате реакции  $\text{AgBr}$  с  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  израсходовали 21,90 мл 0,0208 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовые доли (%) бромида и бромата натрия в анализируемой пробе.
66. Навеску удобрения массой 2,503 г обработали минеральной кислотой и объем полученного раствора довели до 250,0 мл, осадок отфильтровали; 50,00 мл фильтрата поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, туда же добавили 25,00 мл 0,1 М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  ( $K = 0,9789$ ) и довели раствор до метки.

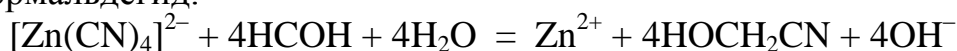


В результате взаимодействия ортофосфорной кислоты с  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$  образовался осадок  $\text{ViPO}_4$  в соответствии с реакцией



который вновь отделили фильтрованием. В 50,00 мл фильтрата оттитровали избыток ионов  $\text{Vi}^{3+}$  15,00 мл 0,05 М ЭДТА ( $K = 1,001$ ) в присутствии пирока-техинового фиолетового. Определить массовую долю (%)  $\text{P}_2\text{O}_5$  в удобрении.

67. Из навески образца массой 3,924 г, содержащей свинец, магний, цинк и индифферентные примеси, приготовили 250,0 мл раствора. К пробе раствора объемом 25,00 мл добавили цианид для связывания цинка в комплекс  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ; оставшиеся в растворе магний и свинец оттитровали 20,42 мл 0,05037 М ЭДТА. Затем в этом же растворе замаскировали свинец с помощью 2,3-димеркаптопропанола и выделившийся при этом ЭДТА оттитровали 18,47 мл 0,01012 М  $\text{MgCl}_2$ . Для демаскирования цинка к той же пробе прибавили формальдегид:



и выделившийся цинк оттитровали 15,07 мл 0,05037 М ЭДТА. Вычислить массовые доли (%) свинца, магния и цинка в образце.

68. После растворения в азотной кислоте навески латуни массой 4,012 г осадок метаоловянной кислоты отделили, а из фильтрата и промывных вод приготовили 500,0 мл раствора. На титрование суммы свинца, цинка и меди в пробе объемом 10,00 мл израсходовали 49,29 мл 0,025 М ЭДТА ( $K = 0,9613$ ). В другой порции объемом 25,00 мл раствора замаскировали медь тиосульфатом натрия и на титрование свинца и цинка затратили 21,33 мл того же раствора ЭДТА. В третьей порции раствора объемом 100,0 мл замаскировали медь и цинк цианидом и на титрование свинца израсходовали 10,26 мл ЭДТА той же концентрации. Определить массовую долю (%) компонентов латуни.

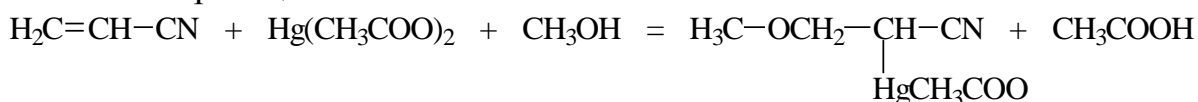
69. Какая масса миндальной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{OH})\text{COOH}$  ( $M = 304,32$  г/моль) содержится во взятой пробе, если в ходе анализа осадили  $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2$ , осадок растворили и оттитровали медь (II) 20,25 мл 0,01000 М ЭДТА в присутствии мурексида.

70. К 10,00 мл исследуемого раствора, содержащего пиридин, добавили спиртовой раствор  $\text{CdCl}_2$ . Выпавший осадок  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$  отфильтровали, растворили и оттитровали 15,25 мл 0,01 М ЭДТА ( $K = 0,9918$ ) с эриохром черным Т в аммонийном буферном растворе. Вычислить концентрацию (г/л) пиридина в исходном растворе.

71. Какую массу препарата, содержащего 25% люминала  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  ( $M = 232,24$  г/моль), надо взять для проведения анализа по следующей схеме: после растворения навески в щелочном растворе люминал следует осадить в виде  $\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)_2$ , добавив уксусную кислоту для нейтрализации и 50,00 мл 0,01000 М  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ; полученную смесь довести до объема 100,0 мл, отфильтровать от осадка, из фильтрата взять пробу 20,00 мл, добавить к ней  $\text{Na}_2\text{MgЭДТА}$  в избытке и оттитровать 10,00 мл 0,00500 М ЭДТА с эриохром черным Т в аммонийном буферном растворе?

72. Навеску медицинского препарата, содержащего хинингидрохлорид массой 0,5200 г, после растворения разбавили водой до 50,00 мл. Из пробы 20,00 мл раствора в ацетон-бензольной среде осадили  $\text{Cu}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COCH}_3)_x$ . Осадок отфильтровали, растворили в аммиаке и оттитровали медь 0,05000 М ЭДТА в присутствии мурексида, израсходовав 10,75 мл. Вычислить массовую долю (%) хинина  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  ( $M = 324,42$  г/моль) в медицинском препарате.
73. Навеску  $m_1$  пробы, состоящей из акрилонитрила и его полимера, растворили в метаноле, содержащем  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{N}_5)_2$  в качестве катализатора. К раствору добавили  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$   $m_2$  (г).

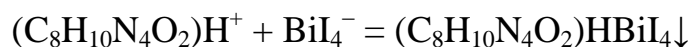
По окончании реакции:



к раствору добавили аммонийный буфер и комплексонат цинка  $\text{Na}_2\text{ZnЭДТА}$ . Образующиеся в результате реакции между избытком ионов ртути (II) и комплексонатом цинка ионы цинка (II) оттитровали  $V$  мл раствора ЭДТА с концентрацией  $C$ . По данным таблицы рассчитать массовую долю (%) мономерного акрилонитрила  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  ( $M = 53,03$  г/моль).

Вариант	$m_1$ , г	$m_2$ , г	$V(\text{ЭДТА})$ , мл	$C(\text{ЭДТА})$ , моль/л
1	0,5036	0,1593	5,25	0,5017
2	0,8219	0,2361	8,19	0,04895
3	0,9816	0,2519	16,21	0,02512
4	0,4812	0,4014	18,15	0,02016
5	1,244	0,8195	19,48	0,05121
6	1,162	0,9218	20,82	0,04962

74. Для определения содержания кофеина  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  ( $M = 194,19$  г/моль) в медицинском препарате навеску массой 0,4882 г растворили и довели объем до 50,00 мл. После отделения сопутствующих компонентов отобрали пробу 20,00 мл и добавили 25,00 мл 0,02000 М  $\text{KBiI}_4$  и таким путем осадили кофеин по реакции:

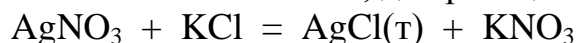


Осадок отфильтровали, фильтрат разбавили до 40,00 мл и в 20,00 мл его оттитровали избыток висмута 19,85 мл 0,01000 М ЭДТА до исчезновения желтой окраски  $\text{KBiI}_4$ . Рассчитать массовую долю (%) кофеина в препарате.

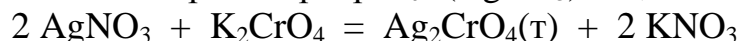
## 5. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

### 5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ

При проведении осадительного титрования, основанного на реакциях ионного обмена, фактор эквивалентности также определяется стехиометрией взаимодействия между катионом и анионом. Так, для реакции



фактор эквивалентности нитрата серебра  $f_{\text{эКВ}}(\text{AgNO}_3) = 1$ , а для реакции



фактор эквивалентности того же вещества  $f_{\text{эКВ}}(\text{AgNO}_3) = 1/2$ .

В наиболее распространенных методах осадительного титрования, используемых для определения галогенидов – аргентометрии и роданометрии – все стехиометрические коэффициенты реакций равны единице, и для них можно сделать то же заключение, что и для комплексометрии, т.е. вместо числа молей эквивалента пользоваться понятием числа молей, а вместо молярной массы эквивалента – молярными массами веществ.

Выражение концентраций растворов, применяемых в осадительном титровании, ничем не отличается от других видов титрования.

**Пример 5.1.** В мерной колбе вместимостью 250 мл растворили 0,3180 г хлорида натрия и довели раствор дистиллированной водой до метки. Рассчитать титр полученного раствора и его молярную концентрацию.

**Решение.** Подставляем данные условия в определение титра:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{0,3180}{250} = 0,001272(\text{г/мл}).$$

Пересчитываем титр на молярную концентрацию, пользуясь данными о молярной массе хлорида натрия ( $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ г/моль}$ ):

$$C(\text{NaCl}) = \frac{1000 \cdot T}{M(\text{NaCl})} = \frac{1000 \cdot 0,001272}{58,44} = 0,02177 \text{ (моль/л)}.$$

Также можно найти молярную концентрацию непосредственно по данным условия задачи:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{m}{V \cdot M(\text{NaCl})} = \frac{0,3180}{0,250 \cdot 58,44} = 0,02177 \text{ (моль/л)}.$$

В аргентометрии, одном из самых распространенных методов осадительного титрования, в качестве титранта используется нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ . Вещество не является первичным стандартом, и его стандартизируют по точным растворам или навескам галогенидов. Пример титрования по методу отдельных навесок.

**Пример 5.2.** На титрование навески чистого хлорида натрия массой 0,1535 г израсходовано 21,52 мл раствора титранта нитрата серебра. Определить титр нитрата серебра по хлориду натрия.

**Решение.** Заданную концентрацию находим по формуле:

$$T(\text{AgNO}_3 / \text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)} = \frac{0,1535}{21,52} = 7,133 \cdot 10^{-3} \text{ (г/мл)}.$$

При прямом аргентометрическом титровании галогенидов пользуются как методом отдельных навесок, так и методом пипетирования. Пример расчета результата титрования по методу отдельных навесок:

**Пример 5.3.** Рассчитайте содержание NaCl (мг/мл) в рассоле, если на титрование 30,00 мл рассола потребовалось 15,60 мл 0,1000 М раствора AgNO<sub>3</sub>.

**Решение.** Находим содержание NaCl (мг/мл) по формуле:

$$Q(\text{NaCl}), \text{ мг/мл} = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{NaCl})}{V_{\text{пр}}} = \\ = \frac{0,1000 \cdot 15,60 \cdot 58,44}{30,00} = 3,04 \text{ (мг/мл)}.$$

Пример расчета массы определяемого вещества, найденного аргентометрическим титрованием по методу пипетирования:

**Пример 5.4.** На титрование 10,00 мл раствора хлорида калия израсходовано 8,20 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0,10 М (K = 1,105). Рассчитать массу хлорида калия в объеме 200,0 мл анализируемого раствора.

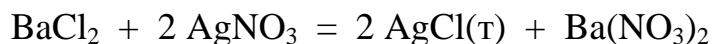
**Решение.** Масса хлорида калия находится с учетом фактора аликвотирования при объеме колбы 200,0 мл и объеме аликвоты 10,00 мл (f<sub>a</sub> = 20).

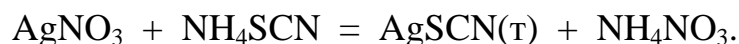
$$m(\text{KCl}) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot K \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{KCl})}{1000} \cdot f_a = \\ = \frac{0,1 \cdot 1,105 \cdot 8,20 \cdot 74,55}{1000} \cdot 20 = 1,351 \text{ (г)}.$$

Роданометрия, также распространенный метод осадительного титрования, относится к обратному титрованию. Соединения галогенидов обрабатывают избытком нитрата серебра, остаток которого затем оттитровывают роданидом (тиоцианатом) калия или аммония.

**Пример 5.5.** Навеску технического BaCl<sub>2</sub> массой 2,700 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. После прибавления к 25,00 мл полученного раствора 40,00 мл 0,1020 М AgNO<sub>3</sub> на титрование избытка AgNO<sub>3</sub> израсходовано 15,00 мл 0,09800 М NH<sub>4</sub>SCN. Вычислить массовую долю (%) BaCl<sub>2</sub> в анализируемом образце.

**Решение.** При определении BaCl<sub>2</sub> методом обратного титрования протекают реакции:





Число молей эквивалента  $\text{BaCl}_2$  в навеске равно:

$$n(\text{BaCl}_2) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN}).$$

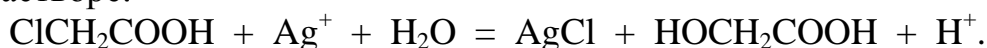
Для расчета массы  $\text{BaCl}_2$  необходимо учесть, что эквивалент  $\text{BaCl}_2$ , судя по первой реакции, представляет собой  $1/2 \text{BaCl}_2$  ( $f_{\text{эKB}} = 1/2$ ). Также следует помнить о том, что титрование проводилось с аликвотной частью исследуемого раствора.

$$\begin{aligned} m(\text{BaCl}_2) &= [n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{NO}_3)]M(1/2\text{BaCl}_2) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}} = \\ &= \left( \frac{C(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{C(\text{NH}_4\text{SCN})V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \right) \cdot M(1/2\text{BaCl}_2) \cdot f_{\text{а}} = \\ &= \left( \frac{0,1020 \cdot 40,00}{1000} - \frac{0,09800 \cdot 15,00}{1000} \right) \cdot \frac{208,2}{2} \cdot 10 = 2,717 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Метод осадительного титрования используется не только для определения неорганических веществ, но и некоторых органических, даже в достаточно сложных объектах, после предварительного разделения.

**Пример 5.6.** После подкисления серной кислотой монохлоруксусную кислоту  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  из 150,0 мл фруктового сока проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Кислоту затем реэкстрагировали раствором  $\text{NaOH}$ . После подкисления к полученному раствору добавили 40,00 мл 0,0489 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Избыток  $\text{AgNO}_3$  оттитровали 0,0515 М раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , израсходовав 18,70 мл. Рассчитайте содержание в мг  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  ( $M = 94,45$  г/моль) в 500,0 мл фруктового сока.

**Решение.** Монохлоруксусная кислота количественно реагирует с  $\text{AgNO}_3$  в водном растворе:



Находим содержание кислоты в объекте, который анализировали целиком (экстрагировали, реэкстрагировали, добавляли реагенты), без аликвотирования.

$$\begin{aligned} m &= \frac{C(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3) - C(\text{NH}_4\text{SCN})V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \cdot M(\text{ClCH}_2\text{COOH}) = \\ &= \frac{0,0489 \cdot 40,00 - 0,0515 \cdot 18,70}{1000} \cdot 94,45 = 93,78 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 93,78 \text{ мг}. \end{aligned}$$

Анализируемый объект представлял собой 150,0 мл фруктового сока, однако в задаче спрашивается, сколько мг  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  находится в 500 мл сока.

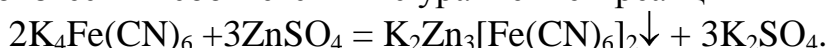
$$m(\text{ClCH}_2\text{COOH}) = 93,78 \cdot \frac{500,0}{150,0} = 312,6 \text{ мг}.$$

## 5.2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Какая масса соли, формула которой указана в таблице, потребуется для приготовления V (мл) раствора с заданной в таблице молярной концентрацией эквивалента:

Вариант	Формула соли	V, мл	Концентрация
1	KCl	250,0	0,05000 M
2	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	500,0	0,05000 M (f <sub>экв</sub> = 1/2)
3	NaCl	250,0	0,05000 M
4	AgNO <sub>3</sub>	250,0	0,1000 M
5*	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	500,0	0,1000 M (f <sub>экв</sub> = 1/2)

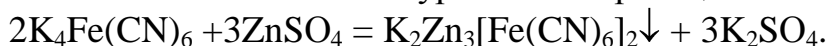
\* Расчет произвести в соответствии с уравнением реакции



2. Определить молярную концентрацию эквивалента (C<sub>A</sub>), титр (T<sub>A</sub>) и титр по определяемому веществу B (T<sub>A/B</sub>) рабочего раствора A по результатам титрования навески установочного вещества, указанного в таблице:

Вариант	Установочное вещество		Рабочий раствор A		Вещество B
	формула	навеска, г	формула	V, мл	
1	NaCl	0,1394	AgNO <sub>3</sub>	21,74	NaI
2	NaCl	0,1050	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20,00	KBr
3	NaCl	0,0585	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20,00	KCl
4*	Zn	0,1333	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	18,42	ZnSO <sub>4</sub>

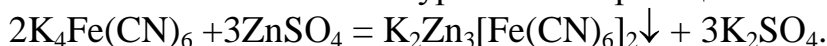
\* Расчет произвести в соответствии с уравнением реакции



3. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (C<sub>A</sub>), титр (T<sub>A</sub>) и титр по определяемому веществу B (T<sub>A/B</sub>) рабочего раствора A по следующим данным титрования раствора установочного вещества C:

Вариант	Раствор установочного вещества C				Рабочий раствор A		Вещество B
	Состав	C	K	V, мл	Состав	V, мл	
1	NaCl	0,0500 M	0,9640	20,00	AgNO <sub>3</sub>	19,64	KSCN
2	NaCl	0,0500 M	1,106	25,00	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20,16	NaBr
3*	ZnSO <sub>4</sub>	0,1000 M	0,9712	20,00	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	24,05	Zn

\* Расчет произвести в соответствии с уравнением реакции



4. Какую массу минерала, содержащего около 75% KCl, следует взять для приготовления 200,0 мл раствора, чтобы на титрование 250 мл его расходовалось 20,00 мл 0,1000 M Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (f<sub>экв</sub> = 1/2)?
5. Какой объем рассола, содержащего около 60 г/л NaCl, следует взять для приготовления 200,0 мл раствора, чтобы на титрование 25,0 мл его расходовалось 20,00 мл 0,05000 M Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (f<sub>экв</sub> = 1/2)?

6. Какой объем раствора, содержащего 55 г/л NaCl, следует взять для приготовления 250,0 мл раствора, чтобы на титрование 20,00 мл его было затрачено 15,00 мл 0,1000 М раствора AgNO<sub>3</sub>.
7. Рассчитайте массу навески NaCl для приготовления 250 мл раствора при условии, что на титрование 15,00 мл этого раствора затратили 12,50 мл 0,1000 М раствора AgNO<sub>3</sub>.
8. Какую массу навески бромида калия следует взять для приготовления 250,0 мл раствора, на титрование 20,00 мл которого было израсходовано 17,50 мл 0,0500 М раствора AgNO<sub>3</sub>?
9. На титрование 20,00 мл раствора NaCl ( $T(\text{NaCl}/\text{Ag}) = 0,005750$ ) израсходовали 25,00 мл раствора Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Определить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
10. Какое вещество (NaBr или KBr) было взято для анализа, если на титрование 0,2332 г его по методу Мора было израсходовано 18,77 мл 0,1044 М раствора AgNO<sub>3</sub>.
11. Какое вещество (NaCl или KCl) было взято для анализа, если на титрование 0,2542 г его было израсходовано 30,86 мл 0,1105 М раствора AgNO<sub>3</sub>?
12. Какая масса KCl содержится в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл его израсходовано 17,00 мл 0,05252 М Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $f_{\text{эКВ}} = 1/2$ )?
13. Пробу рассола объемом 10,00 мл разбавили водой до 250,0 мл и 20,00 мл оттитровали меркурометрически с индикатором FeSCN<sup>2+</sup>. Вычислить концентрацию NaCl в рассоле (г/л), если на титрование затрачено 18,98 мл 0,04805 М раствора Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $f_{\text{эКВ}} = 1/2$ ), а на титрование индикатора в «холостой» пробе – 0,52 мл того же раствора Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
14. Навеску технического BaCl<sub>2</sub> массой 6,700 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовали 23,95 мл раствора AgNO<sub>3</sub> ( $T(\text{AgNO}_3) = 0,008048$ ). Вычислить массовую долю (%) BaCl<sub>2</sub> в образце.
15. Навеску серебряного сплава массой 1,745 г растворили в HNO<sub>3</sub>, и раствор разбавили водой до объема 200,0 мл. На титрование 10,00 мл раствора потребовалось 11,75 мл 0,05 М NH<sub>4</sub>SCN ( $K = 0,9344$ ). Вычислить массовую долю (%) Ag в сплаве.
16. Навеску технического KBr массой 0,3838 г растворили в воде и раствор оттитровали 23,80 мл раствора AgNO<sub>3</sub> ( $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}) = 0,003546$ ). Вычислить массовую долю (%) KBr в образце.
17. Навеску смеси NaCl и NaNO<sub>3</sub> марки «х.ч.» массой 0,8180 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. На титрование 20,00 мл раствора израсходовали 18,35 мл раствора AgNO<sub>3</sub> ( $T(\text{AgNO}_3/\text{KCl}) = 0,003442$ ). Вычислить массовую долю (%) NaCl и NaNO<sub>3</sub> в смеси.
18. Рассчитайте массовые доли (%) NaCl и KCl в образце, если после растворения навески массой 0,1526 г на титрование полученного раствора израсходовано 25,00 мл 0,1000 М раствора AgNO<sub>3</sub>.

19. Какую массу органического вещества, содержащего около 7% хлора, следует взять для анализа, чтобы после разложения образца на титрование хлорида расходовалось 18,00 мл 0,1000 М  $\text{AgNO}_3$ ?
20. Рассчитайте массовую долю (%) брома в соединении. Навеску образца массой 0,7589 г обработали этанольным раствором  $\text{KOH}$  и провели омыление, затем раствор подкислили и разбавили до 250 мл. Полученный раствор объемом 10,00 мл оттитровали 0,05500 М раствора нитрата ртути (I) ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ), израсходовав 6,80 мл. На титрование индикатора  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$  в контрольном опыте израсходовано 0,55 мл раствора  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .
21. Рассчитайте массовую долю серебра (%) в сплаве, если после растворения навески массой 0,3178 г на титрование этого раствора затратили 24,50 мл 0,1000 М раствора  $\text{KSCN}$ .
22. Из колбы вместимостью 200,0 мл отобрали 15,00 мл раствора  $\text{KCl}$ , на титрование которого пошло 24,00 мл 0,1000 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Определите массу навески  $\text{KCl}$ , взятой для приготовления исходного раствора.
23. Навеску сплава массой 0,2500 г массовой долей серебра 70% растворили; на титрование полученного раствора израсходовали 16,50 мл раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Вычислите молярную концентрацию раствора титранта.
24. Сколько граммов  $\text{NaCl}$  содержится в 100 мл раствора, на титрование которого израсходовали 18,50 мл 0,05000 М раствора нитрата ртути (I) ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ )?
25. Рассчитайте массовую долю хлорида (%) в образце галенита, если для полного осаждения хлорид-ионов из навески массой 0,8715 г  $\text{NaCl}$  затратили 14,75 мл 1,0000 М раствора  $\text{AgNO}_3$ .
26. Определите массовую долю серебра (%) в сплаве при условии, что после растворения навески сплава массой 0,4000 г объем раствора довели до 100,0 мл. На титрование 15,00 мл полученного раствора пошло 10,15 мл 0,0500 М раствора  $\text{KSCN}$ .
27. Раствор соли бария объемом 25,00 мл подкислили по метиловому красному и после добавления этилового спирта оттитровали ионы бария 22,50 мл 0,05080 М раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :
- $$\text{Ba}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{BaHPO}_4 \downarrow$$
- Определить концентрацию (г/л) бария в растворе.
28. Продукты сгорания органического вещества вместе с содержащимися в нем в качестве примеси мышьяка массой 2,00 г были поглощены щелочным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Образовавшийся арсенат натрия был оттитрован 15,85 мл 0,01 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $K = 0,9612$ ) в присутствии пиридилазорезорцина. Вычислить массовую долю (%)  $\text{As}$  в образце, если в результате титрования образуется  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ .
29. Растворили 7,500 г пробы, содержащей  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaI}_2$  и инертный материал, и разбавили раствор в мерной колбе до 250,0 мл. Аликвотную часть объемом 25,00 мл оттитровали 0,0847 М раствором  $\text{AgNO}_3$ . Индикатором служил адсорбционный индикатор бромфеноловый синий, меняющий окраску после количественного осаждения, когда выпадают и  $\text{I}^-$  и  $\text{Cl}^-$ . Аликвотную часть объемом 50,00 мл оттитровали раствором  $\text{AgNO}_3$  с индикатором эозином, ад-



- сорбирующимся только после осаждения Г. На первое титрование пошло 41,20 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ , на второе 38,30 мл. Рассчитайте процентное содержание  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{BaI}_2$  в исходной пробе.
30. Для достижения конечной точки титрования по методу Мора 0,2240 г пробы, содержащей только  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{KBr}$ , потребовалось 19,70 мл 0,100 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Рассчитайте процентное содержание каждого соединения в пробе.
31. Какую массу сплава, содержащего около 60% серебра, следует взять на анализ, чтобы после ее растворения и добавления 20,00 мл 0,2000 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$  на титрование избытка  $\text{NH}_4\text{SCN}$  потребовалось 20,00 мл 0,1000 М  $\text{AgNO}_3$ ?
32. Какую массу вещества, содержащего 63%  $\text{NaCl}$  и 37%  $\text{KCl}$ , следует взять для анализа, чтобы после добавления 40,00 мл 0,1000 М  $\text{AgNO}_3$  избыток серебра мог быть оттитрован 15,00 мл раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (1,00 мл раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  эквивалентен 1,10 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ ).
33. К 25,00 мл раствора  $\text{NaCl}$  прибавили 50,00 мл 0,1100 М  $\text{AgNO}_3$ , разбавили водой до 100,0 мл, отобрали на анализ 50,00 мл и оттитровали 5,23 мл 0,09800 М  $\text{KSCN}$ . Какая масса  $\text{NaCl}$  содержалась в 400,0 мл первоначального раствора?
34. Какая масса  $\text{BaCl}_2$  содержится в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 25,00 мл его 40,00 мл 0,1020 М  $\text{AgNO}_3$  на обратное титрование избытка  $\text{AgNO}_3$  израсходовано 15,00 мл 0,09800 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ?
35. В мерной колбе вместимостью 250,0 мл растворили 2,002 г технического  $\text{KBr}$ . К 25,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,05560 М  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{эКВ}} = 1/2$ ). На титрование избытка  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  израсходовали 21,02 мл раствора  $\text{NaCl}$  ( $T = 0,003522$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{KBr}$  в образце.
36. Для определения хлоридов навеску кальцинированной соды массой 3,256 г растворили в воде, раствор нейтрализовали азотной кислотой и довели объем до 200,0 мл. К 20,00 мл полученного раствора прибавили 50,00 мл 0,01 М  $\text{AgNO}_3$  ( $K = 0,9854$ ). На титрование избытка  $\text{AgNO}_3$  израсходовали 21,48 мл раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{AgNO}_3) = 0,001952$ ). Вычислить массовую долю (%) хлоридов в пересчете на  $\text{NaCl}$  в исследуемом образце.
37. Навеску смеси  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  массой 1,479 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. К 25,00 мл полученного раствора прилили 50,00 мл 0,1 М  $\text{AgNO}_3$  ( $K = 0,9580$ ). На титрование избытка  $\text{AgNO}_3$  израсходовали 23,50 мл 0,1 М  $\text{KSCN}$  ( $K = 1,256$ ). Вычислить массовую долю (%)  $\text{KCl}$  в смеси.
38. Рассчитайте массовую долю (%)  $\text{KBr}$  в образце. Навеску технического  $\text{KBr}$  массой 1,2550 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл; к 15,00 мл этого раствора добавили 25,00 мл 0,05000 М раствора нитрата ртути (I) ( $f_{\text{эКВ}} = 1/2$ ). Избыток  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  оттитровали 0,05000 М раствором  $\text{NaCl}$ , израсходовав 15,00 мл.
39. Рассчитайте массу навески  $\text{BaCl}_2$ , содержащуюся в 200,0 мл раствора, если после прибавления к 20,00 мл этого раствора 35,00 мл 0,1105 М раствора

$\text{AgNO}_3$  на обратное титрование избытка  $\text{AgNO}_3$  израсходовано 20,50 мл 0,1015 М раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

40. Рассчитайте массу навески сплава, содержащего 40% серебра, если после растворения сплава добавили 25,25 мл 0,1575 М раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и избыток  $\text{NH}_4\text{SCN}$  оттитровали 0,1000 М раствором  $\text{AgNO}_3$ , израсходовав 20,00 мл.
41. К раствору, полученному растворением 0,1224 г цинковых белил, прибавлено 50,00 мл раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , на титрование избытка которого израсходовано 12,82 мл раствора  $\text{ZnSO}_4$ . Вычислить массовую долю (%)  $\text{ZnO}$  в белилах, если  $T(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 0,008517$  г/мл, а 1,00 мл его эквивалентен 1,18 мл раствора  $\text{ZnSO}_4$  (при титровании образуется  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ).
42. К раствору, полученному при растворении 0,2130 г сплава в кислоте, добавили 40,00 мл 0,0932 М раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Через две минуты, необходимые для образования осадка  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , избыток  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  оттитровали, затратив 4,44 мл 0,1060 М раствора  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии дифениламина и небольшого количества  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в качестве индикатора. Рассчитайте процентное содержание  $\text{Zn}$  в сплаве.
43. Монохлоруксусная кислота, используемая в качестве консерванта фруктовых соков, количественно реагирует с  $\text{AgNO}_3$  в водном растворе:  
$$\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{AgCl} + \text{HOCH}_2\text{COOH} + \text{H}^+$$
После подкисления серной кислотой  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  из 150,0 мл фруктового сока проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Кислоту затем перевели в водный раствор экстракцией 1 М раствором  $\text{NaOH}$ . После подкисления к раствору добавили 40,00 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ , на титрование фильтрата и промывных вод после отделения  $\text{AgCl}$  израсходовали 18,70 мл 0,05150 М раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . На титрование холостого раствора, полученного аналогичным образом, затратили 38,00 мл раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Сколько миллиграммов  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  содержится в 100,0 мл пробы?
44. Какую массу монохлоруксусной кислоты ( $M = 94,50$  г/моль) следует растворить в 500,0 мл воды, чтобы после обработки 20,00 мл полученного раствора спиртовым раствором  $\text{KOH}$  образовавшийся хлорид-ион осадить в виде  $\text{AgCl}$  добавлением 50,00 мл 0,1000 М  $\text{AgNO}_3$  и на титрование избытка серебра затратить 18,50 мл 0,1000 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .
45. Для определения содержания метилхлорида  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ( $M = 50,49$  г/моль) в воздухе через поглотительную склянку с этиловым спиртом пропустили пробу объемом 2000 мл, затем в полученном растворе провели щелочной гидролиз и выделившиеся хлорид-ионы осадил в виде  $\text{AgCl}$  добавлением 20,00 мл 0,05 М  $\text{AgNO}_3$  ( $K = 1,085$ ). На титрование избытка серебра было затрачено 15,50 мл 0,05 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $K = 0,9815$ ). Вычислить концентрацию (г/л)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в воздухе.
46. Навеску иодоформа  $\text{CHI}_3$  массой 0,3501 г, содержащего индифферентные примеси, растворили в этиловом спирте и добавили 40,00 мл 0,1082 М раствора нитрата серебра и концентрированной азотной кислоты. Избыток нитрата серебра оттитровали 18,20 мл тиоцианата калия ( $T = 0,009699$ ). Определить массовую долю (%) иодоформа в пробе, если  $M(\text{CHI}_3) = 393,72$  г/моль.

47. Для определения хлора в ацетофеноне  $C_6H_5COCH_2Cl$  ( $M = 154,6$  г/моль) к навеске массой  $0,6110$  г после сжигания в токе кислорода и полного разложения добавили  $50,00$  мл  $0,1$  М  $AgNO_3$  ( $K = 0,9892$ ) и на титрование избытка  $AgNO_3$  затратили  $11,08$  мл  $0,1$  М  $NH_4SCN$  ( $K = 1,043$ ). Вычислить массовую долю (%) хлора в исследуемом объекте.
48. Навеску перхлордивинила  $C_4Cl_6$  массой  $0,1212$  г ( $M = 260,79$  г/моль) после сжигания с пероксидом водорода растворили в  $250,0$  мл разбавленной азотной кислоты. К  $50,00$  мл этого раствора добавили  $25,00$  мл  $0,05$  М  $AgNO_3$  ( $K = 1,025$ ), избыток которого оттитровали  $13,24$  мл  $0,05$  М  $KSCN$  ( $K = 1,107$ ). Определить массовую долю (%) хлора в исследуемом образце и сравнить его с теоретическим.
49. Вычислить содержание солей  $KBr$  и  $KCl$  (%) в образце, если навеска, равная  $0,2500$  г, растворена в  $200,0$  мл воды. К  $50,00$  мл этого раствора добавлено  $20,00$  мл избыток  $AgNO_3$  оттитрован  $10,00$  мл  $NH_4SCN$ . К другой порции раствора объемом  $50,00$  мл добавлен избыток  $AgNO_3$  и  $NH_4OH$ , образовавшийся осадок отфильтрован и промыт. К полученному осадку добавлены металлический цинк и вода; раствор прокипячен, осадок отфильтрован, к фильтрату добавлено  $15,00$  мл  $0,05000$  М раствора  $AgNO_3$ . Избыток  $AgNO_3$  оттитрован  $1,10$  мл  $NH_4SCN$ . ( $1,00$  мл  $AgNO_3$  эквивалентен  $1,10$  мл  $NH_4SCN$ ).
50. Навеску минерала массой  $5,000$  г сплавляли с карбонатом натрия. После выщелачивания плава, фильтрования и нейтрализации раствор разбавили до  $500,0$  мл. В аликвотной части  $50,00$  мл осадили  $PbClF$ . Осадок отфильтровали, промыли и растворили в азотной кислоте. На титрование хлорида израсходовали  $12,25$  мл  $0,1$  М  $AgNO_3$  ( $K = 0,9941$ ). Вычислить массовую долю (%) фтора в пробе.
51. Из кормового концентрата массой  $2,500$  г отогнали фтор, из отгона приготовили  $100,0$  мл раствора. К пробе  $25,00$  мл его добавили этанол, индикатор морин и оттитровали фторид  $12,25$  мл  $0,001667$  М  $KAl(SO_4)_2$  по реакции:
- $$6NaF + KAl(SO_4)_2 + NaCl = Na_3AlF_6\downarrow + KCl + 2Na_2SO_4.$$
- Вычислить массовую долю (%) фтора в образце.
52.  $0,5100$  г пестицида разложили сплавлением с карбонатом натрия и выщелачиванием плава горячей водой. Фторид, содержащийся в пробе, осадили затем в виде  $PbClF$  добавлением  $HCl$  и  $Pb(NO_3)_2$ . Осадок отфильтровали, промыли и растворили в 5%-ном растворе  $HNO_3$ . Хлорид-ион осадили добавлением  $50,00$  мл  $0,2000$  М раствора  $AgNO_3$ . Осадок  $AgCl$  покрыли слоем нитробензола, и избыток  $Ag^+$  оттитровали, затратив  $7,42$  мл  $0,1760$  М раствора  $NH_4SCN$ . Рассчитайте процентное содержание  $F$  и  $Na_2SeF_6$  в пробе.
53. После растворения и соответствующей обработки  $0,9860$  г удобрения получили водный раствор, содержащий  $HPO_4^{2-}$ , который количественно осадили добавлением  $40,00$  мл  $0,2040$  М раствора  $AgNO_3$ . На титрование избытка  $Ag^+$  в фильтрате и промывных водах после отделения осадка потребовалось  $8,72$  мл  $0,1170$  М раствора  $KSCN$ . Рассчитайте процентное содержание  $P_2O_5$  в пробе.

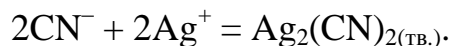
54. Какую массу хлортетрациклина  $C_{22}H_{23}O_8N_2Cl$  ( $M = 478,88$  г/моль) следует взять для анализа, чтобы после разложения образца на титрование хлорида затратилось 20,00 мл 0,05000 М  $AgNO_3$ ?

55. Какую массу хлортрианизена (хлорена)  $C_{23}H_{21}O_3Cl$  ( $M = 380,22$  г/моль) необходимо разрушить сжиганием, чтобы после растворения неорганического осадка на титрование хлорид-ионов было затрачено 18,00 мл 0,1000 М  $Hg_2(NO_3)_2$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ) в присутствии  $FeSCN^{2+}$  в качестве индикатора (поправка на индикатор составляет 0,50 мл того же раствора  $Hg_2(NO_3)_2$ ).

56. Формальдегид из 5,0000 г протравы для семян отогнали с водяным паром и собрали в мерную колбу емкостью 500,0 мл. После разбавления водой до метки аликвотную часть объемом 25,00 мл обработали 30,00 мл 0,1210 М раствора KCN для превращения формальдегида в циангидрин калия:



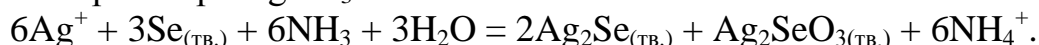
Избыток KCN затем удалили добавлением 40,00 мл 0,1000 М раствора  $AgNO_3$ :



На титрование избытка  $Ag^+$  в фильтрате и промывных водах потребовалось 16,10 мл 0,134 М раствора  $NH_4SCN$ . Рассчитайте процентное содержание  $CH_2O$  в пробе.

57. Для определения фторида в салате 50 г его высушили и прокалили в присутствии  $CaO$ . Получившийся фторид кальция разложили кислотой в присутствии  $SiO_2$ , а образовавшийся  $SiF_4$  отогнали. На титрование  $F^-$  в дистиллате по реакции образования  $ThF_{4(\text{тв.})}$  затратили 7,62 мл 0,008930 М раствора  $Th(NO_3)_4$ ; индикатором служил ализариновый красный. Рассчитайте содержание  $F^-$  в пробе в процентах.

58. Элементный Se, взвешенный в средстве от перхоти, определили, смешивая пробу (5,00 мл) с теплым аммиачным раствором, содержащим 45,00 мл 0,02000 М раствора  $AgNO_3$ :



Смесь затем обработали избытком азотной кислоты, в которой растворился  $Ag_2SeO_3$ , но не растворился  $Ag_2Se$ . На титрование  $Ag^+$  из  $Ag_2SeO_3$  и избытка  $AgNO_3$  по методу Фольгарда израсходовали 16,74 мл 0,0137 М раствора  $KSCN$ . Сколько миллиграммов Se содержалось в миллилитре пробы?

59. Из навески протравы для семян массой 2,500 г отогнали формальдегид с водяным паром, собрали в мерную колбу вместимостью 250,0 мл и разбавили водой до метки. Аликвотную часть раствора объемом 20,00 мл обработали 25,00 мл 0,1145 М раствора KCN, при этом образовался циангидрин калия:



Избыток KCN удалили добавлением 20,00 мл 0,0900 М раствора  $AgNO_3$  (при этом образовался осадок  $AgCN$ ). На титрование избытка  $AgNO_3$  в фильтрате и промывных водах израсходовано 21,50 мл 0,1076 М  $NH_4SCN$ . Рассчитать массовую долю (%)  $CH_2O$  в пробе, если  $M(CH_2O) = 30,03$  г/моль.

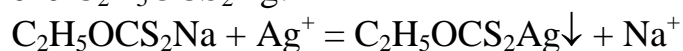
60. Навеску хлороформа  $CHCl_3$  массой 0,1386 г обработали при нагревании в течение 1 ч спиртовым раствором KOH, при этом произошло омыление хло-

роформа до KCl. Охлажденный и нейтрализованный азотной кислотой раствор довели до 200,0 мл. На титрование пробы объемом 20,00 мл после добавления 40,00 мл 0,01 М AgNO<sub>3</sub> (K = 1,087) затратили 10,28 мл 0,01 М NH<sub>4</sub>SCN (K = 0,9118). Вычислить массовую долю (%) хлороформа в анализируемом продукте, если M(CHCl<sub>3</sub>) = 119,38 г/моль.

61. К навеске *n*-хлорфенола (M = 128,56 г/моль) массой 0,1041 г после разложения до хлорида и других продуктов добавили 20,00 мл AgNO<sub>3</sub> (T(AgNO<sub>3</sub>/Cl) = 0,002810). На титрование избытка AgNO<sub>3</sub> затратили 12,18 мл 0,06558 М NH<sub>4</sub>SCN. Вычислить массовую долю (%) хлора в анализируемом образце. Сравнить его с теоретическим для C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCl.

62. Какая масса анилина C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> содержалась во взятой пробе, если после осаждения Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> путем добавления избытка CuSO<sub>4</sub> и 50,00 мл 0,1 М NH<sub>4</sub>SCN (K = 1,042) смесь разбавили до 100,0 мл, отобрали 50,00 мл фильтрата и оттитровали непрореагировавший тиоцианат аммония 15,45 мл 0,1 М AgNO<sub>3</sub> (K = 0,9815) по методу Фольгарда?

63. В 100,0 мл воды растворили навеску массой 0,9842 г ксантогената натрия. К 50,00 мл раствора добавили 50,00 мл 0,1 М AgNO<sub>3</sub> (K = 1,087) для осаждения нерастворимого C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub>Ag:



Затем к смеси добавили 40,00 мл 0,1 М KSCN (K = 0,9816). На титрование избытка KSCN в присутствии Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> затратили 16,98 мл того же раствора AgNO<sub>3</sub>. Определить массовую долю (%) ксантогената натрия в образце, если M = 144,1818 г/моль.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х т. / ред. Р. Кельнер и др. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т.1. – 608 с.
2. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х т. / ред. Р. Кельнер и др. – М.: Мир, АСТ, 2004. – Т.2. – 728 с.
3. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Альянс, 2007. – 447 с.
4. Васильев, В.П. Аналитическая химия: сборник вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. – М.: Дрофа, 2004. – 318 с.
5. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
6. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – 412 с.
7. Сборник задач по аналитической химии / Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова, Н.Г. Дмитриева и др.; под ред. М.И. Базанова. – Иваново: Иван. гос. хим-технол. ун-т, 2006. – 120 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Молярные массы некоторых веществ

Формула	M(X)	Формула	M(X)	Формула	M(X)
Ag	107,868	H	1,00794	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,0116
AgNO <sub>3</sub>	169,873	H <sub>2</sub> O	18,0153	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	108,010
Al	26,9815	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,0147	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,961	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90,035	Na	22,9898
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,841	HCl	36,461	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	201,219
Ba	137,327	HNO <sub>3</sub>	63,013	NaBr	102,894
BaCO <sub>3</sub>	197,336	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	97,995	NaBrO <sub>3</sub>	150,892
BaCl <sub>2</sub>	208,232	H <sub>2</sub> S	34,08	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,989
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	261,337	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	133,999
BaO	153,326	Hg	200,59	NaCl	58,443
BaSO <sub>4</sub>	233,39	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	326,60	NaHCO <sub>3</sub>	84,007
Bi	208,98	I <sub>2</sub>	253,809	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141,959
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	394,995	KBr	119,002	NaNO <sub>3</sub>	84,9947
Br	79,904	KCN	65,116	Na <sub>2</sub> O	61,9789
C	12,011	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138,206	NaOH	39,9971
CH <sub>2</sub> O	30,026	KCl	74,551	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	163,941
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79,10	KClO <sub>3</sub>	122,550	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	126,04
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94,11	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294,185	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04
Ca	40,078	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136,086	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,11
CaCO <sub>3</sub>	100,087	KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	204,22	Ni	58,69
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	136,057	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	368,35	NiCl <sub>2</sub>	129,60
CaO	56,077	KMnO <sub>4</sub>	158,034	NiO	74,69
Cl	35,4527	K <sub>2</sub> O	94,196	O	15,9994
Co	58,9332	KOH	56,1056	P	30,9738
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	182,943	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174,26	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141,945
CoO	74,933	La	138,906	Pb	207,2
Cr	51,996	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73,891	S	32,066
Cu	63,546	Mg	24,3050	Se	78,96
CuCl	98,999	MgCO <sub>3</sub>	84,314	Sn	118,71
CuCl <sub>2</sub>	134,452	MgO	40,304	SrCO <sub>3</sub>	147,63
F	18,9984	Mn	54,938	U	238,029
Fe	55,847	MnO <sub>2</sub>	86,9368	W	183,85
FeCl <sub>3</sub>	162,206	N	14,0067	Zn	65,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,69	NH <sub>3</sub>	17,0305	ZnO	81,39

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Концентрации растворов и закон эквивалентов.....	3
2. Кислотно-основное титрование	
2.1. Теоретические основы и примеры решения.....	9
2.2. Задачи для самостоятельного решения.....	18
3. Окислительно-восстановительное титрование	
3.1. Теоретические основы и примеры решения.....	28
3.2. Задачи для самостоятельного решения.....	33
4. Комплексометрическое титрование	
4.1. Теоретические основы и примеры решения.....	44
4.2. Задачи для самостоятельного решения.....	49
5. Осадительное титрование	
5.1. Теоретические основы и примеры решения.....	59
5.2. Задачи для самостоятельного решения.....	62
Библиографический список.....	70
Приложение.	
Таблица П1. Молярные массы некоторых веществ	71