

Десятый класс

Задание

Определение содержания воды в кристаллогидратах различных солей является актуальной задачей количественного анализа, которая не всегда может быть решена гравиметрическим методом. Например, определение массовой доли воды в кристаллогидрате сульфата хрома(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно осуществить методом иодометрического титрования, предварительно окислив хром(III) до хрома(VI) пероксодисульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в слабокислой среде в присутствии катализатора (AgNO_3) . После окончания реакции раствор, содержащий ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, добавляют к подкисленному серной кислотой раствору иодида калия, после чего оттитровывают выделившийся иод раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора — крахмала.

А) Объясните, почему для решения предложенной выше задачи нельзя использовать прямое комплексонометрическое титрование?

Б) Напишите уравнение реакции в сокращенном ионном и молекулярном видах, протекающей при окислении сульфата хрома(III) пероксодисульфатом аммония в сернокислой среде.

В) Приведите уравнения реакций, протекающих при иодометрическом титровании раствора, содержащего ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Г) Приведите формулу для расчета массовой доли кристаллизационной воды ($\omega(\text{H}_2\text{O}), \%$) в кристаллогидрате состава $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, связывающую массу кристаллогидрата m (г) с объемом стандартного раствора тиосульфата натрия

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (мл), затраченного на титрование аликвоты раствора объемом V_a (мл), если после окончания реакции окисления раствор перенесли в мерную колбу объемом V_k (мл). Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия обозначьте как $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (моль/л), а молярную массу сульфата хрома(III) — как $M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)$ (г/моль).

Д) Приведите в молекулярном виде уравнение реакции, протекающей в водном растворе пероксодисульфата аммония при нагревании.

Е) Объясните, каким образом изменится (по сравнению с ожидаемым значением) объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, если в анализируемом растворе будет содержаться пероксодисульфат аммония. Свой ответ подтвердите уравнением химической реакции.

Определение содержания воды в кристаллогидратах различных солей является актуальной задачей количественного анализа, которая не всегда может быть решена гравиметрическим методом. Например, определение массовой доли воды в кристаллогидрате сульфата хрома(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно осуществить методом иодометрического титрования, предварительно окислив хром(III) до хрома(VI) пероксодисульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в слабокислой среде в присутствии катализатора (AgNO_3) . После окончания реакции раствор, содержащий ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, добавляют к подкисленному серной кислотой раствору иодида калия, после чего оттитровывают выделившийся иод раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора — крахмала.

Экспериментальное задание:

В выданном Вам термостойком химическом стакане объемом 100–150 мл находится навеска кристаллогидрата сульфата хрома(III) состава $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Проведите определение массовой доли воды ($\omega(\text{H}_2\text{O}), \%$) в кристаллогидрате методом иодометрического титрования, предварительно осуществив окисление хрома(III) до хрома(VI) пероксодисульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в слабокислой среде в присутствии катализатора (раствора AgNO_3).

Необходимые реактивы и лабораторное оборудование:

- Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, водный раствор.
- Нитрат серебра AgNO_3 , 2%-ный водный раствор.
- Серная кислота H_2SO_4 , 1 М водный раствор.
- Иодид калия KI , 5%-ный водный раствор.
- Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный водный раствор.
- Пероксодисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
- Стеклоанальная воронка ($\varnothing$ 10 см) для сыпучих веществ – 1 шт.
- Мерная колба (100.0 мл) с пробкой – 1 шт.
- Пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
- Пипетатор – 1 шт.
- Коническая колба для титрования (250 мл) – 1 шт.
- Мерный цилиндр (10 мл) – 2 шт.
- Мерный цилиндр (100 мл) – 1 шт. на 2 участников.
- Бюретка прямая (25 мл), закрепленная на штативе, – 1 шт.
- Стеклоанальная воронка для заполнения бюретки – 1 шт.
- Плитка электрическая – 1 шт. на 5 участников.
- Пипетка Пастера – 1 шт.

Методика эксперимента:

1. Окисление хрома(III) до хрома(VI).

Находящуюся на Вашем рабочем месте в термостойком химическом стакане объемом 100–150 мл навеску кристаллогидрата сульфата хрома(III) состава $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяют примерно в 35 мл дистиллированной воды, добавляют мерным цилиндром 15 мл 1 М раствора серной кислоты и, тщательно перемешивая раствор, постепенно вносят из бюкса около $\frac{2}{3}$ имеющегося количества пероксодисульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (~1 г). После полного растворения окислителя доводят содержимое стакана до кипения на

электрической плитке. Добавляют в горячий раствор 3 капли 2%-ного раствора AgNO_3 и осторожно высыпают оставшееся в бюксе количество пероксодисульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, после чего продолжают нагревание до тех пор, пока раствор не приобретет оранжевую окраску. Раствор кипятят в течение еще 5 мин, затем осторожно убирают раствор с электрической плитки и охлаждают в химическом стакане до комнатной температуры.

Во время охлаждения раствора устанавливают точную концентрацию раствора титранта $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в соответствии с методикой, приведенной в п. 2.

2. Стандартизация раствора тиосульфата натрия.

Для определения точной концентрации раствора тиосульфата натрия используют находящийся на рабочем месте в мерной колбе объемом 100.0 мл стандартный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Бюретку через воронку заполняют раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, предварительно промыв ее раствором титранта. В коническую колбу для титрования объемом 250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты, 10 мл 5%-ного раствора иодида калия и добавляют пипеткой Мора 10.00 мл приготовленного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Оставляют колбу на 5–10 мин в темном месте, прикрыв ее фильтровальной бумагой. Затем в колбу добавляют мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и быстро титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появления бледно-желтой окраски раствора. Добавляют из капельницы 1 полную пипетку 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора. По бюретке фиксируют объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и проводят расчет точной концентрации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, уточнив у членов жюри массу дихромата калия в мерной колбе. Результат расчета молярной концентрации тиосульфата натрия записывают с точностью до десятичных.

3. Приготовление анализируемого раствора.

После стандартизации раствора титранта из мерной колбы выливают раствор дихромата калия в емкость для слива и несколько раз ополаскивают мерную колбу дистиллированной водой. Содержимое химического стакана через воронку количественно переносят в подготовленную мерную колбу объемом 100.0 мл. Несколько раз ополаскивают дистиллированной водой стенки и дно стакана и переносят промывные воды в колбу, следя за тем, чтобы уровень раствора оставался ниже метки. Приготовленный раствор разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

4. Определение массовой доли H_2O в кристаллогидрате состава $Cr_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$.

В коническую колбу для титрования объемом 250 мл вносят мерным цилиндром 10 мл 1 М раствора серной кислоты, 10 мл 5%-ного раствора иодида калия и добавляют пипеткой Мора 10.00 мл приготовленного раствора. Оставляют колбу на 5–10 мин в темном месте, прикрыв ее фильтровальной бумагой. Затем в колбу добавляют мерным цилиндром 100 мл дистиллированной воды и быстро титруют раствором $Na_2S_2O_3$ до появления бледно-желтой окраски раствора. Добавляют из капельницы 1 полную пипетку 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование при энергичном перемешивании до исчезновения синей окраски раствора. По бюретке фиксируют объем раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и проводят расчет массовой доли воды в кристаллогидрате $Cr_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, воспользовавшись указанной на Вашем рабочем месте массой навески кристаллогидрата сульфата хрома(III).

Заполняют таблицу, указывая в соответствующих столбцах средние объемы раствора тиосульфата натрия, израсходованные на стандартизацию раствора титранта и титрование анализируемого раствора, молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия с точностью до десятитысячных, массовую долю воды в кристаллогидрате (в %) с точностью до сотых:

$V(Na_2S_2O_3)$, мл стандартизация	$V(Na_2S_2O_3)$, мл анализуемый р-р	$c(Na_2S_2O_3)$, М	$\omega(H_2O)$, %