

Утвержден и введен в действие
Постановлением Государственного
комитета СССР по стандартам
от 23 мая 1983 г. N 2302

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕАКТИВЫ

МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТИТРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ТИТРОВАНИЯ ОСАЖДЕНИЕМ, НЕВОДНОГО ТИТРОВАНИЯ И ДРУГИХ МЕТОДОВ

Reagents. Methods of preparation of standard
volumetric solutions for precipitation titration,
non-aqueous titration and other titrimetric methods

ГОСТ 25794.3-83

Список изменяющих документов
(в ред. Изменения N 1, утв. в декабре 1990 г.)

Группа Л59

ОКСТУ 2609

Дата введения
1 июля 1984 года

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. Разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР.
2. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.05.1983 N 2302.
3. Стандарт соответствует СТ СЭВ 3676-82.
4. Введен впервые.
5. Ссылочные нормативно-технические документы

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61-75	2.3.1
ГОСТ 83-79	2.3.1
ГОСТ 1277-75	2.2.1
ГОСТ 3118-77	2.4.1, 2.8.1
ГОСТ 3273-75	2.5.1
ГОСТ 3760-79	2.8.1
ГОСТ 4139-75	2.1.1, 2.7.1
ГОСТ 4197-74	2.8.1
ГОСТ 4204-77	2.2.1, 2.4.1
ГОСТ 4217-77	2.2.1
ГОСТ 4233-77	2.2.1, 2.6.1
ГОСТ 4234-77	2.2.1, 2.6.1
ГОСТ 4328-77	2.3.1
ГОСТ 4459-75	2.2.1
ГОСТ 4461-77	2.1.1, 2.6.1, 2.7.1
ГОСТ 4517-87	2.6.1, 2.8.1
ГОСТ 4520-78	2.7.1
ГОСТ 4521-78	2.6.1
ГОСТ 4658-73	2.6.1
ГОСТ 4919.1-77	2.8.1
ГОСТ 5815-77	2.3.1

ГОСТ 5819-78	2.3.1
ГОСТ 5821-78	2.8.1
ГОСТ 5955-75	2.5.1
ГОСТ 6995-77	2.5.1
ГОСТ 9293-74	2.5.1
ГОСТ 10521-78	2.5.1
ГОСТ 10588-75	2.5.1
ГОСТ 14870-77	2.5.1
ГОСТ 18300-87	2.2.1, 2.4.1, 2.6.1
ГОСТ 24363-80	2.4.1
ГОСТ 25794.1-83	1.1, 2.3.1, 2.4.1
ГОСТ 27067-86	2.1.1
ГОСТ 29251-91	2.3.1
ТУ 6-09-783-76	2.4.1
ТУ 6-09-945-86	2.3.1
ТУ 6-09-3501-78	2.5.1
ТУ 6-09-5359-88	2.1.1, 2.7.1
ТУ 6-09-5360-88	2.4.1
ТУ 6-09-5171-84	2.3.1
ТУ 6-09-07-1388-84	2.3.1
ТУ 6-09-09-304-87	2.3.1
ТУ 6-09-2231-82	2.2.1
ТУ 6-09-2878-84	2.3.1
ТУ 6-09-07-1672-88	2.6.1

6. Ограничение срока действия снято по Протоколу Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-95).

7. Издание (август 2001 г.) с Изменением N 1, утвержденным в декабре 1990 г. (ИУС 4-91).

Настоящий стандарт распространяется на реактивы и устанавливает методы приготовления следующих титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов и методы проверки их молярной концентрации:

аммоний роданистый, раствор молярной концентрации

$$c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.) или}$$

калий роданистый, раствор молярной концентрации

$$c(\text{KSCN}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.);}$$

серебро азотнокислое, раствор молярной концентрации

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.) и } c(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,05 н.);}$$

кислота хлорная, уксуснокислый раствор молярной концентрации

$$c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.);}$$

калия гидроокись, спиртовой раствор молярной концентрации

$$c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,5 н.);}$$

калия метилат, раствор молярной концентрации

$$c(\text{CH}_3\text{OK}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.);}$$

ртуть (I) азотнокислая, растворы молярных концентраций:

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.);}$$

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = 0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,05 н.);}$$

ртуть (III) азотнокислая, раствор молярной концентрации

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\right) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.);}$$

натрий азотистокислый, растворы молярных концентраций:

$$c(\text{NaNO}_2) = 0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,5 н.);}$$

$$c(\text{NaNO}_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.)}$$

1. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

1.1. Общие указания - по [ГОСТ 25794.1](#).

2. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТИТРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

2.1. Аммоний роданистый, раствор молярной концентрации:

$$c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.) или}$$

калий роданистый, раствор молярной концентрации

$$c(\text{KSCN}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.)}.$$

Формула NH_4SCN .

Относительная молекулярная масса - 76,12.

Молярная масса эквивалента - 76,12 г/моль.

Формула KSCN .

Относительная молекулярная масса - 97,18.

Молярная масса эквивалента - 97,18 г/моль.

2.1.1. Реактивы и растворы

Аммоний роданистый по [ГОСТ 27067](#).

Калий роданистый по [ГОСТ 4139](#), выдержанный при 150 °С до постоянной массы.

Аммоний - железо (III) сульфат (1:1:2) 12-водный (железоаммонийные квасцы по ТУ 6-09-5359), насыщенный раствор.

Кислота азотная по [ГОСТ 4461](#), раствор с массовой долей 25%, не содержащий окислов азота.

Серебро азотнокислое по [ГОСТ 1277](#), раствор молярной концентрации $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.)}$, приготовленный по настоящему стандарту (п. 2.2).

2.1.2. Приготовление раствора

7,60 - 8,00 г роданистого аммония растворяют в воде и доводят объем водой до 1 дм³. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

2.1.3. Определение коэффициента поправки

30 - 40 см³ раствора азотнокислого серебра, отмеренного бюреткой, помещают в коническую колбу, прибавляют 10 см³ раствора азотной кислоты, 1 см³ раствора железоаммонийных квасцов и титруют из другой бюретки раствором роданистого аммония, приливая его медленно, небольшими порциями, при постоянном взбалтывании, до появления исчезающей коричневатой-красной окраски жидкости над осадком.

2.1.4. Приготовление раствора точной молярной концентрации

9,7176 г роданистого калия растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и доводят объем раствора водой до метки.

2.2. Серебро азотнокислое, раствор молярной концентрации $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.)}$ и $c(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,05 н.)}$

Формула AgNO_3 .

Относительная молекулярная масса - 169,87.

Молярная масса эквивалента - 169,87 г/моль.

2.2.1. Аппаратура, реактивы, растворы

Иономер универсальный ЭВ-74.

Электрод серебряный и хлорсеребряный, или насыщенный каломельный, или стеклянный.

Ключ электролитический (мостик), заполненный насыщенным раствором азотнокислого калия.

Калий азотнокислый по [ГОСТ 4217](#), насыщенный раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по [ГОСТ 18300](#).

Серебро азотнокислое по [ГОСТ 1277](#).

Калий хлористый по [ГОСТ 4234](#) или натрий хлористый по [ГОСТ 4233](#), предварительно прокаленные до постоянной массы в муфельной печи при 500 - 600 °С, или стандартный образец натрия хлористого для титрования ГСО I разряда N 4391-88 или ГСО II разряда.

Кислота серная по [ГОСТ 4204](#), раствор с массовой долей 10%.

Флуоресцеин по ТУ 6-09-2281, раствор в этиловом спирте с массовой долей 0,1%.

Калий хромовоокислый по [ГОСТ 4459](#), насыщенный раствор.

2.2.2. Приготовление раствора

17,00 г азотнокислого серебра для раствора концентрации 0,1 моль/дм³ и 8,50 г для раствора концентрации 0,05 моль/дм³ растворяют в 1 дм³ воды. Раствор хранят в склянке из темного стекла длительное время.

2.1 - 2.2.2. (Измененная редакция, Изм. N 1).

2.2.3. Определение коэффициента поправки

2.2.3.1. Визуальное определение

Формула KCl.

Относительная молекулярная масса - 74,55.

Молярная масса эквивалента - 74,55 г/моль.

Формула NaCl.

Относительная молекулярная масса - 58,44.

Молярная масса эквивалента - 58,44 г/моль.

Около 0,2000 г хлористого калия или хлористого натрия для раствора концентрации 0,1 моль/дм³ и около 0,1000 г хлористого калия или хлористого натрия для раствора концентрации 0,05 моль/дм³ помещают в коническую колбу, растворяют в 50 см³ воды, прибавляют 8 - 10 капель раствора флуоресцеина и титруют в защищенном от света месте раствором азотнокислого серебра до окрашивания осадка в розовый цвет.

Допускается определять коэффициент поправки в присутствии хромовоокислого калия в качестве индикатора с изменением желтой окраски раствора в точке эквивалентности на красно-коричневую.

2.2.3.2. Потенциометрическое определение

Около 0,1300 г хлористого натрия для раствора концентрации 0,1 моль/дм³ и около 0,1000 г хлористого натрия для раствора концентрации 0,05 моль/дм³ помещают в стакан вместимостью 150 см³, растворяют в 50 см³ воды, добавляют 5 см³ раствора серной кислоты и титруют приготовленным раствором азотнокислого серебра потенциметрически в соответствии с инструкцией к универсальному иономеру.

Вблизи точки эквивалентности раствор азотнокислого серебра добавляют порциями по 0,1 см³, отмечая потенциал раствора (E, мВ).

Точный объем раствора азотнокислого серебра, израсходованного на титрование (V), в кубических сантиметрах вычисляют по формуле

$$V = V_0 + \frac{\Delta V \cdot \Delta E_p}{\Delta E_p - \Delta E_n},$$

где V_0 - объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование при последней положительной разности величин ΔE , см³;

ΔE_p - последнее положительное значение разности величин ΔE , мВ;

ΔE_n - первое отрицательное значение разности величин ΔE , мВ;

ΔV - объем добавляемой порции раствора азотнокислого серебра, см³.

Коэффициент поправки вычисляют по [ГОСТ 25794.1-83](#), п. 1.8.1.

Пример расчета точного объема азотнокислого серебра, израсходованного на титрование, и коэффициента поправки приведен в [Приложении](#).

2.3. Кислота хлорная, уксуснокислый раствор молярной концентрации $c(\text{HClO}_4) = 0,1$ моль/дм³ (0,1 н.).

Формула HClO₄.

Относительная молекулярная масса - 100,46.

Молярная масса эквивалента - 100,46 г/моль.

2.3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Иономер универсальный ЭВ-74.

Бюретка 1(7)-2-10 по [ГОСТ 29251](#).

Электроды стеклянный и хлорсеребряный (или насыщенный каломельный).

Ангидрид уксусный по ГОСТ 5815 с предварительно определенной плотностью.

Анилин по ГОСТ 5819, свежеперегнанный, раствор в уксусной кислоте с массовой долей 5%, годен для применения в течение 15 - 20 сут при хранении в склянке из темного стекла с

пришлифованной пробкой.

Кислота уксусная ледяная по [ГОСТ 61](#), проверенная на соответствие массовой доли основного вещества норме (99,8 +/- 0,3)%.

Кислота хлорная по ТУ 6-09-2878, раствор с массовой долей 70 или 30%; предварительно определяют массовую долю основного вещества или плотность раствора хлорной кислоты. Для определения массовой доли основного вещества 2 г раствора хлорной кислоты с массовой долей 70% или 5 г раствора хлорной кислоты с массовой долей 30% титруют раствором гидроокиси натрия в присутствии раствора метилового оранжевого и по таблицам находят соответствующую плотность либо плотность определяют ареометром с погрешностью не более 0,001 г/см³ и по таблицам находят соответствующую массовую долю кислоты.

Калий гидрофталат (калий фталевокислый кислый по ТУ 6-09-09-304), выдержанный при 120 °С в течение 2 ч и проверенный на содержание основного вещества.

Кристаллический фиолетовый (индикатор) по ТУ 6-09-07-1388, раствор в уксусной кислоте с массовой долей 0,5%.

Метилоранжевый (индикатор) по ТУ 6-09-5171, раствор с массовой долей 0,1%.

Метилоранжевый (индикатор) по ТУ 6-09-945, раствор в уксусной кислоте с массовой долей 0,2%.

Натрия гидроокись по [ГОСТ 4328](#), раствор концентрации с (NaOH) = 0,5 моль/дм³ (0,5 н.).

Натрий углекислый по [ГОСТ 83](#), предварительно прокаленный при 270 - 300 °С до постоянной массы, с массовой долей основного вещества (100,0 +/- 0,2)%. Условия и контроль полноты прокаливания, а также определение массовой доли основного вещества - по [ГОСТ 25794.1](#).

2.2.3.1 - 2.3.1. (Измененная редакция, Изм. N 1).

2.3.2. Приготовление раствора

2.3.2.1. Объем раствора хлорной кислоты, необходимый для приготовления 1 дм³ уксуснокислого раствора хлорной кислоты концентрации $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, (V) в кубических сантиметрах вычисляют по формуле

$$V = \frac{10,046 \cdot 100}{A\rho}, (1)$$

где A - массовая доля хлорной кислоты в применяемом растворе, %;

ρ - плотность применяемого раствора хлорной кислоты, г/см³;

10,046 - 0,1 молярной массы эквивалента хлорной кислоты.

В связи с тем, что применяемый раствор хлорной кислоты содержит воду и при введении его в ледяную уксусную кислоту попадает некоторое количество воды, мешающее в дальнейшем титрованию, это количество воды следует связать уксусным ангидридом.

2.3.2.2. Необходимый для этого объем уксусного ангидрида (V_1) в кубических сантиметрах вычисляют по формуле

$$V_1 = \frac{(100 - A) \cdot V \cdot \rho \cdot 102,09}{100 \cdot 18,02 \rho_i}, (2)$$

где (100 - A) - массовая доля воды в применяемом растворе хлорной кислоты, %;

A - массовая доля хлорной кислоты в применяемом растворе, %;

V - объем применяемого раствора хлорной кислоты, рассчитанный для приготовления титрованного раствора, см³;

ρ - плотность применяемого раствора хлорной кислоты, г/см³;

ρ_i - плотность уксусного ангидрида, г/см³;

102,09 - относительная молекулярная масса уксусного ангидрида;

18,02 - относительная молекулярная масса воды.

2.3.2.3. Для приготовления уксуснокислого раствора хлорной кислоты рассчитанный объем применяемого раствора исходной хлорной кислоты (V см³) медленно, при перемешивании вливают из бюретки в мерную колбу вместимостью 1 дм³ с ледяной уксусной кислотой, прибавляют из бюретки

рассчитанный объем уксусного ангидрида ($V_1 \text{ см}^3$), перемешивают, доводят объем раствора уксусной кислотой до метки и снова перемешивают. Раствор годен для применения 24 ч.

2.3.2.1 - 2.3.2.3. (Измененная редакция, Изм. N 1).

2.3.3. При титровании легкоацетилирующихся первичных и вторичных аминов не должно быть избытка уксусного ангидрида в уксуснокислом растворе хлорной кислоты. Массовая доля уксусного ангидрида в уксусной кислоте не должна превышать 0,001% (п. 2.3.4). В противном случае для связывания воды должен быть добавлен соответственно меньший объем уксусного ангидрида.

2.3.4. Определение примеси уксусного ангидрида в уксусной кислоте

50 см³ уксусной кислоты отмеривают цилиндром в сухую коническую колбу вместимостью 100 см³ (с пришлифованной пробкой), добавляют пипеткой 10 см³ раствора анилина, закрывают колбу пробкой, раствор перемешивают и выдерживают в течение 10 мин. Затем добавляют 1 каплю раствора кристаллического фиолетового и титруют из бюретки уксуснокислым раствором хлорной кислоты до перехода окраски раствора в зеленую.

Если при обратном титровании изменение окраски раствора наступает от нескольких капель уксуснокислого раствора хлорной кислоты (что указывает на значительное содержание ангидрида в анализируемой кислоте), следует ввести дополнительное количество анилина и снова выдержать в течение 10 мин.

Одновременно таким же образом титруют введенный объем раствора анилина.

Массовую долю уксусного ангидрида (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,01021 \cdot 100}{50 \cdot 1,049}, (3)$$

где V - объем уксуснокислого раствора хлорной кислоты молярной концентрации точно 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование раствора анилина, см³;

V_1 - объем уксуснокислого раствора хлорной кислоты молярной концентрации точно 0,1 моль/дм³, израсходованный на обратное титрование, см³;

0,01021 - масса уксусного ангидрида, соответствующая 1 см³ уксуснокислого раствора хлорной кислоты молярной концентрации точно 0,1 моль/дм³, г;

1,049 - плотность уксусной кислоты, г/см³.

2.3.5. Определение коэффициента поправки

Формула Na_2CO_3 .

Относительная молекулярная масса - 105,99.

Молярная масса эквивалента - 52,95 г/моль.

0,0800 - 0,1000 г углекислого натрия помещают в сухую коническую колбу с пришлифованной пробкой, прибавляют 25 см³ уксусной кислоты, перемешивают до растворения, добавляют 1 каплю раствора кристаллического фиолетового или метилового фиолетового и титруют уксуснокислым раствором хлорной кислоты визуальным до перехода окраски раствора в зеленую (цвет раствора при титровании меняется от фиолетового к синему, от синего к зеленому, концом титрования считают переход от сине-зеленого к чисто-зеленому); или потенциометрически со стеклянным и хлорсеребряным (или насыщенным каломельным) электродами.

При этом стеклянный электрод перед определением выдерживают в ледяной уксусной кислоте в течение 1 сут.

Допускается определять коэффициент поправки по калию фталевокислому кислоте (масса навески для титрования около 0,5000 г).

Если коэффициент поправки устанавливают и раствор применяют при различных температурах, то вводят температурную поправку. Для этого объем раствора хлорной кислоты, израсходованный на титрование анализируемого раствора, в кубических сантиметрах умножают на $1 - (\Delta t \cdot 0,001)$, если титруют при более высокой температуре, или на $1 + (\Delta t \cdot 0,001)$, если титруют при более низкой температуре, чем та, при которой устанавливают коэффициент поправки (Δt - разность температур в градусах Цельсия).

При необходимости проведения контроля массовой доли воды в уксуснокислом растворе хлорной кислоты используют метод с применением реактива Фишера по [ГОСТ 14870](#).

Титрование следует проводить в условиях, исключающих попадание влаги.

2.4. Калия гидроокись, спиртовой раствор молярной концентрации $c(\text{KOH}) = 0,5$ моль/дм³ (0,5 н.)

Формула KOH.

Относительная молекулярная масса - 56,11.

Молярная масса эквивалента - 56,11 г/моль.

2.4.1. Реактивы и растворы

Калия гидроокись по [ГОСТ 24363](#).

Кислота серная по [ГОСТ 4204](#), раствор молярной концентрации $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,5$ моль/дм³ (0,5 н.) или

кислота соляная по [ГОСТ 3118](#), раствор молярной концентрации $c(\text{HCl}) = 0,5$ моль/дм³ (0,5 н.); растворы готовят и устанавливают коэффициент поправки по [ГОСТ 25794.1](#).

Спирт этиловый ректификованный технический по [ГОСТ 18300](#), высший сорт, или 1-пропанол по ТУ 6-09-783.

Фенолфталеин (индикатор) по ТУ 6-09-5360, спиртовой раствор с массовой долей 1%.

2.4.2. Приготовление раствора

30 г гидроокиси калия растворяют в широкогорлой колбе в 1 дм³ спирта. После отстаивания в колбе, закрытой пробкой, в течение 24 ч раствор быстро декантируют в склянку из темного стекла и сразу закрывают резиновой пробкой, обернутой тонкой фторопластовой или полиэтиленовой пленкой.

Раствор неустойчив при хранении.

Коэффициент поправки устанавливают в день применения.

Допускается готовить раствор гидроокиси калия в 1-пропаноле.

2.4.3. 30 - 40 см³ раствора серной или соляной кислоты отмеряют бюреткой в коническую колбу, добавляют 2 - 3 капли раствора фенолфталеина и титруют из другой бюретки раствором гидроокиси калия до появления розовой окраски раствора.

2.5. Калия метилат, раствор молярной концентрации $c(\text{CH}_3\text{OK}) = 0,1$ моль/дм³ (0,1 н.)

Формула CH_3OK .

Относительная молекулярная масса - 70,13.

Молярная масса эквивалента - 70,13 г/моль.

2.5.1. Реактивы и растворы

Азот газообразный по [ГОСТ 9293](#).

Кислота бензойная по [ГОСТ 10521](#).

Бензол по [ГОСТ 5955](#), предварительно обезвоженный следующим образом: бензол кипятят в перегонном аппарате с дефлегматором до тех пор, пока перегонится около 25% объема. Остаток охлаждают в аппарате. Колбу с остатком отделяют от аппарата и предохраняют от попадания в нее влаги при хранении.

Диметилформамид по [ГОСТ 20289](#), предварительно обезвоженный по [ГОСТ 14870](#).

Калий металлический по [ГОСТ 10588](#) или натрий металлический по [ГОСТ 3273](#).

Метанол-яд по [ГОСТ 6995](#), предварительно обезвоженный по [ГОСТ 14870](#).

Тимоловый синий (индикатор) по ТУ 6-09-3501, раствор в безводном метиловом спирте с массовой долей 0,3%.

2.5.2. Приготовление раствора

В мерной колбе вместимостью 1 дм³ осторожно в атмосфере азота в охлажденной смеси 20 см³ метанола и 50 см³ безводного бензола растворяют очень малыми дозами 4,00 г металлического калия (после тщательного удаления поверхностного слоя и ополаскивания безводным бензолом).

После растворения калия добавляют столько безводного метанола, чтобы раствор стал прозрачным и исчезла вторая фаза. Затем добавляют безводный бензол до помутнения раствора, затем снова метанол до осветления раствора. Этот процесс повторяют до получения 1 дм³ прозрачного раствора.

Приготовленный раствор предохраняют от действия света, влаги, углекислоты. Коэффициент поправки устанавливают в день применения. Необходимо соблюдать меры предосторожности при работе с огнеопасными растворителями.

2.5.3. Определение коэффициента поправки

Формула $C_7H_6O_2$.

Относительная молекулярная масса - 122,12.

Молярная масса эквивалента - 122,12 г/моль.

0,1000 - 0,1100 г бензойной кислоты помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, растворяют в 20 см³ диметилформамида, добавляют 2 капли раствора тимолового синего и титруют приготовленным раствором метилата калия в атмосфере азота до синего окрашивания, при этом шлифы бюретки смазывают бензолостойкой смазкой.

В результат определения, при необходимости, вносят поправку, устанавливаемую контрольным опытом.

2.5.4. Допускается применять раствор метилата натрия, который готовят аналогичным образом из навески 2,20 - 2,50 г металлического натрия.

2.6. Ртуть (I) азотнокислая, растворы молярных концентраций:

$$c \left(\frac{1}{2} Hg_2 (NO_3)_2 \cdot 2H_2O \right) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.)},$$

$$c \left(\frac{1}{2} Hg_2 (NO_3)_2 \cdot 2H_2O \right) = 0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,05 н.)}.$$

Формула $Hg_2 (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Относительная молекулярная масса - 561,22.

Молярная масса эквивалента - 280,61 г/моль.

2.6.1. Реактивы и растворы

Дифенилкарбазон или дифенилкарбазид по ТУ 6-09-07-1672, раствор в этиловом спирте с массовой долей 1%.

Калий хлористый по [ГОСТ 4234](#) или натрий хлористый по [ГОСТ 4233](#), предварительно прокаленный до постоянной массы при 500 - 600 °С, или стандартный образец натрия хлористого для титриметрии ГСО I разряда N 4391-88 или ГСО II разряда.

Кислота азотная по [ГОСТ 4461](#), раствор с массовой долей 25%, готовят по [ГОСТ 4517](#).

Ртуть (I) азотнокислая 2-водная по [ГОСТ 4521](#).

Ртуть по [ГОСТ 4658](#).

Спирт этиловый ректификованный технический по [ГОСТ 18300](#), высший сорт.

2.3.4 - 2.6.1. (Измененная редакция, Изм. N 1).

2.6.2. Приготовление растворов

К 1 дм³ воды, содержащему 40 см³ раствора азотной кислоты для раствора концентрации 0,1 моль/дм³ и 20 см³ для раствора концентрации 0,05 моль/дм³, добавляют азотнокислую ртуть (I) в количестве 28,10 г для раствора концентрации 0,1 моль/дм³ и 14,05 г для раствора концентрации 0,05 моль/дм³. После растворения добавляют 1 - 2 капли металлической ртути. Раствор годен к употреблению через 2 сут. Раствор хранят в склянке из темного стекла длительное время.

2.6.3. Определение коэффициента поправки

Формула KCl.

Относительная молекулярная масса - 74,55.

Молярная масса эквивалента - 74,55 г/моль.

Формула NaCl.

Относительная молекулярная масса - 58,44.

Молярная масса эквивалента - 58,44 г/моль.

0,2000 - 0,2500 г хлористого калия или хлористого натрия для раствора концентрации 0,1 моль/дм³ и 0,1000 - 0,1200 г для раствора концентрации 0,05 моль/дм³ растворяют в 50 см³ воды, прибавляют 5 см³ раствора азотной кислоты и титруют раствором азотнокислой ртути (I), добавляя его в объеме, меньшем теоретически вычисленного на 0,5 - 1,0 см³, затем добавляют 0,2 см³ раствора дифенилкарбазона или дифенилкарбазида и продолжают титрование при тщательном перемешивании до перехода окраски от голубоватой к сине-фиолетовой.

2.7. Ртуть (II) азотнокислая, раствор молярной

концентрации $c \left(\frac{1}{2} Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O \right) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.)}$

Формула $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$.

Относительная молекулярная масса - 342,52.

Молярная масса эквивалента - 171,26 г/моль.

2.7.1. Реактивы и растворы

Аммоний - железо (III) сульфат (1:1:2) 12-водный (квасцы железоаммонийные по ТУ 6-09-5359),

насыщенный раствор, к которому добавлена концентрированная азотная кислота по каплям до исчезновения бурой окраски раствора.

Калий роданистый по [ГОСТ 4139](#), выдержанный при 150 °С до постоянной массы.

Кислота азотная по [ГОСТ 4461](#), концентрированная и раствор с массовой долей 25%.

Ртуть (II) азотнокислая, 1-водная по [ГОСТ 4520](#).

2.7.2. Приготовление раствора

17,00 г азотнокислой ртути (II) растворяют в воде, содержащей 30 см³ раствора азотной кислоты, и объем доводят водой до 1 дм³. Раствор годен к употреблению через 2 сут. Раствор хранят в склянке из темного стекла длительное время.

2.7.3. Определение коэффициента поправки

Формула KSCN.

Относительная молекулярная масса - 97,18.

Молярная масса эквивалента - 97,18 г/моль.

0,3000 - 0,4000 г роданистого калия помещают в коническую колбу, растворяют в 50 см³ воды, прибавляют 5 см³ раствора азотной кислоты, 1 см³ раствора железоммонийных квасцов и титруют раствором азотнокислой ртути (II) до обесцвечивания раствора.

2.8. Натрий азотистокислый, растворы молярных концентраций:

$$c(\text{NaNO}_2) = 0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,5 н.)}$$

$$c(\text{NaNO}_2) = 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ (0,1 н.)}$$

Формула NaNO_2 .

Относительная молекулярная масса - 69,00.

Молярная масса эквивалента - 69,0 г/моль.

2.8.1. Аппаратура, реактивы, растворы

Иономер универсальный ЭВ-74.

Электроды платиновый и хлорсеребряный (или насыщенный каломельный).

Кислота соляная по [ГОСТ 3118](#).

Натрий азотистокислый по [ГОСТ 4197](#).

Аммиак водный по [ГОСТ 3760](#).

Сульфаниламид перекристаллизованный, высушенный при 105 °С до постоянной массы.

Бумага йодкрахмальная, готовят по [ГОСТ 4517](#).

Бумага "конго", готовят по [ГОСТ 4919.1](#).

Кислота сульфаниловая по [ГОСТ 5821](#), дважды перекристаллизованная из кипящей воды (растворимость в 100 г воды 0,8 г при 10 °С, 6,6 г при 100 °С). Препарат выдерживают в сушильном шкафу при 120 °С в течение 2 ч, затем растирают в ступке в мелкий порошок и снова выдерживают при 140 °С до постоянной массы.

2.8.2. Приготовление растворов

34,50 г азотистокислого натрия для раствора концентрации 0,5 моль/дм³ или 7,00 г для раствора 0,1 моль/дм³ растворяют в воде и доводят объем до 1 дм³.

2.8.3. Определение коэффициента поправки

По сульфаниловой кислоте (визуально).

Формула $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$.

Относительная молекулярная масса - 173,18.

Молярная масса эквивалента - 173,18 г/моль.

0,4000 - 0,5000 г сульфаниловой кислоты для раствора концентрации 0,1 моль/дм³ или 1,7000 - 2,0000 г для раствора концентрации 0,5 моль/дм³ помещают в стакан вместимостью 600 см³ и растворяют в 100 см³ воды, прибавляют по каплям раствор аммиака до полного растворения. Затем приливают 300 - 400 см³ воды к раствору концентрации 0,5 моль/дм³. К раствору концентрации 0,1 моль/дм³ воды не добавляют. Подкисляют растворы соляной кислотой по бумаге "конго" и прибавляют еще 5 см³ соляной кислоты. Полученный раствор титруют соответствующим раствором азотистокислого натрия при 15 - 20 °С при перемешивании стеклянной палочкой. В конце титрования раствор азотистокислого натрия прибавляют медленно по каплям.

Конец реакции определяют по йодкрахмальной бумаге, применяемой в качестве внешнего индикатора, для чего после прибавления раствора азотистокислого натрия наносят тонкой стеклянной палочкой каплю титруемого раствора на полоску йодкрахмальной бумаги.

Если в центре капли сразу же не появится фиолетовое пятно, то прибавляют еще некоторый

объем раствора азотистокислого натрия и снова проверяют реакцию с йодкрахмальной бумагой.

Титрование продолжают до тех пор, пока капля, нанесенная на йодкрахмальную бумагу, дает сразу же фиолетовое окрашивание. После этого раствор выдерживают не менее 2 мин и снова проверяют реакцию с йодкрахмальной бумагой. Вторичное появление фиолетового пятна служит признаком конца реакции. В случае отсутствия пятна при вторичной пробе добавляют еще раствор азотистокислого натрия и снова проверяют реакцию с йодкрахмальной бумагой.

В результате определения при необходимости вносят поправку, устанавливаемую контрольным опытом.

По сульфаниламиду (электрометрически)

Формула $C_6H_8N_2O_2S$.

Относительная молекулярная масса - 172,20. Молярная масса эквивалента - 172,20 г/моль.

0,3000 - 0,3500 г сульфаниламида помещают в стакан вместимостью 150 см³ и, перемешивая электромагнитной мешалкой, растворяют в 25 см³ раствора соляной кислоты и 25 см³ воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры и медленно титруют приготовленным раствором азотистокислого натрия электрометрически.

При добавлении раствора азотистокислого натрия стрелка измерительного прибора отклоняется и вновь возвращается в исходное положение. При приближении к точке эквивалентности амплитуда отклонений уменьшается, и в самой точке эквивалентности стрелка займет устойчивое положение.

Последняя капля раствора азотистокислого натрия, вызвавшая значительное отклонение стрелки измерительного прибора, вычитается из общего объема раствора, израсходованного на титрование.

2.6.3 - 2.8.3. (Измененная редакция, Изм. N 1).

Приложение
Рекомендуемое

ПРИМЕР РАСЧЕТА ТОЧНОГО ОБЪЕМА РАСТВОРА АЗОТНОКИСЛОГО
СЕРЕБРА МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ 0,1 моль/дм³ (0,1 н.),
ИЗРАСХОДОВАННОГО НА ТИТРОВАНИЕ 0,0960 г ХЛОРИСТОГО
НАТРИЯ, И КОЭФФИЦИЕНТА ПОПРАВКИ РАСТВОРА

Объем 0,1 моль/дм ³ (0,1 н.) AgNO ₃ , см ³	Потенциал раствора E, мВ	Разность двух последующих значений потенциалов Дельта E, мВ	Разность последующих значений разности потенциалов Дельта E, мВ
16,3	245		
	}	13	
16,4	258		+38 (Дельта E)
	}	20	р
16,5	278		
	}	58	-23 (Дельта E)
16,6	336		
	}	35	п
16,7	371		

Введя в формулу полученные значения, рассчитывают точный объем:

$$V = 16,5 + \frac{0,1 \cdot 38}{61} = 16,56 \text{ см}^3.$$

Коэффициент поправки рассчитывают следующим образом.

$$K = \frac{0,0960 \cdot 1000}{58,44 \cdot 0,1 \cdot 16,56} = 0,99198.$$