

Задача 6.

Раствор тиосульфата натрия строго определенной концентрации широко используется в йодометрическом титровании. Для приготовления такого раствора следует использовать навеску химически чистого препарата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, масса которого должна быть определена точно. Однако, после длительного хранения раствора концентрация тиосульфата натрия меняется, поэтому необходимо периодически определять его точную концентрацию. В 1935 году для этой цели применили реагент **X**.

Вещество **X** образуется при взаимодействии избытка брома с ядовитой солью **Y** (реакция 1). Соль **Y** состоит из трех элементов и содержит 46,94 % натрия по массе. Вещество **X** также токсично и состоит из трех элементов. Массовая доля брома в **X** составляет 75,47 %.

Для определения концентрации раствора тиосульфата натрия водный раствор вещества **X** подкисляют и прибавляют к нему избыток раствора иодида натрия (реакция 2). Через некоторое время проводят титрование раствором тиосульфата натрия, концентрацию которого необходимо определить (реакция 3). В качестве индикатора при титровании используют крахмал.

- 1) Определите вещества **X** и **Y**, приведите необходимые рассуждения и расчеты.
- 2) Напишите уравнения реакций 1 – 3.
- 3) Для стандартизации раствора тиосульфата было взято 0,1166 г вещества **X**, растворы серной кислоты и иодида натрия. На титрование было затрачено 20 мл раствора тиосульфата натрия. Определите молярную концентрацию этого раствора (моль/л).

Решение:

1) Обозначим соль Y как Na_nA , где A — кислотный остаток.

По условию: $23n : (23n + A) = 0,4694$. Следовательно, молярная масса A составляет $26n$.

При $n = 1$ получаем, 26, что соответствует цианиду (соль $NaCN$) и, с учетом ядовитости соли, представляется вероятным.

При $n = 2$ получаем 52, это могло бы соответствовать ClO , но с зарядом минус 2, так не бывает. При $n = 3$ масса составляет 78, очень приблизительно подошел бы фосфит натрия, но его никак нельзя назвать крайне ядовитым.

Таким образом $Y = NaCN$. Весьма вероятно, что вещество X , получаемое при реакции цианида натрия с бромом — бромциан. Проверим это по содержанию брома: $(80 : 106) \times 100\% = 75,47\%$, что соответствует условию.

2) Реакции $NaCN + Br_2 = BrCN + NaBr$ (1)

$BrCN + 2NaI + H_2SO_4 = I_2 + HBr + HCN + Na_2SO_4$, либо $BrCN + 2I^- + H^+ = I_2 + Br^- + HCN$,
либо $BrCN + 2NaI = I_2 + NaBr + NaCN$, либо $2BrCN + 4NaI + H_2SO_4 = 2NaBr + Na_2SO_4 + 2I_2 + 2HCN$ (2)

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$ (3)

3) Расчет: Для реакции взято $0,1166 : 106 = 0,0011$ моль или 1,1 ммоль бромциана. По реакции (2) выделится 1,1 ммоль молекулярного иода. По реакции (3) на титрование этого количества иода потребуется 2,2 ммоль раствора тиосульфата натрия. Так как на титрование израсходовано 20 мл раствора тиосульфата натрия, и там содержится 2,2 ммоль вещества, то соответственно 1 литр (1000 мл) такого раствора содержит 110 ммоль или 0,11 моль тиосульфата натрия. То есть концентрация раствора 0,11 моль/л.

Критерии:

Определение веществ X и Y , подтвержденное расчетом — 8 баллов

3 реакции по 2 балла — итого 6 баллов

Расчет концентрации раствора — 6 баллов

Суммарно — 20 баллов