

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко

Аналитическая химия

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

Рекомендовано

*учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по специальностям
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ,
материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»,
1-48 02 01 «Биотехнология»*

Минск 2009

УДК 543(076.5)
ББК 24.4я73
К56

Рецензенты:

кафедра аналитической химии БГУ
(профессор, доктор химических наук *А. Л. Гулевич*);
доцент кафедры радиационной, химической, биологической защиты
и экологии УО «Военная академия Республики Беларусь»,
кандидат химических наук *Н. П. Машерова*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Коваленко, Н. А.

К56 Аналитическая химия. Лабораторный практикум по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»: учеб.-метод. пособие для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 02 01 «Биотехнология» / Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко. – Минск: БГТУ, 2009. – 88 с.
ISBN 978-985-434-909-1.

Предлагаемый практикум содержит описание лабораторных работ по качественному и количественному химическому анализу, краткие теоретические сведения по основным темам, правила и приемы работы в аналитической лаборатории. Для организации самостоятельной работы приведены вопросы для самоподготовки.

Практикум предназначен для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 02 01 «Биотехнология».

УДК 543(076.5)
ББК 24.4я73

ISBN 978-985-434-909-1

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2009
© Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н., 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия, являясь фундаментальной наукой, имеет большое практическое значение, поскольку без данных химического анализа о содержании основных и примесных компонентов в сырье, полупродуктах или конечных продуктах производства невозможна правильная организация технологического процесса.

Современная аналитическая химия включает три основных раздела:

- качественный анализ;
- количественный анализ (химические и инструментальные методы);
- методы разделения и концентрирования.

Целью качественного анализа является обнаружение (идентификация) химических элементов, ионов, атомов, молекул, функциональных групп в анализируемом объекте.

Задача количественного анализа состоит в определении концентрации (количества) химических элементов и их соединений в анализируемом объекте.

Методы разделения используются в качественном и количественном анализе для выделения определяемого компонента и отделения мешающих анализу веществ. Методы концентрирования необходимы в случае низких концентраций определяемого компонента в анализируемом объекте.

Задачей данного практикума является приобретение студентами-заочниками умений и навыков экспериментальной работы по качественному и количественному химическому анализу. Выполнение лабораторных работ позволит студентам самостоятельно делать выводы из полученных экспериментальных данных и тем самым более глубоко и полно усвоить теоретический материал по аналитической химии.

Практикум охватывает основные разделы курса «Аналитическая химия» и содержит описание лабораторных работ по качественному и количественному химическому анализу. В нем изложены общие правила работы в лаборатории и технике безопасности, основные правила работы с химической посудой и реактивами, а также приемы основных химико-аналитических операций. Большинство лабораторных работ имеет краткие теоретические вступления, позволяющие осмысленно провести идентификацию и количественные определения анализируемых компонентов. В комплексе с описанием лабораторных работ приведены примеры оформления отчетов по результатам выполнения контрольных анализов. Для проверки усвоения теоретического материала в практикум включены вопросы для самоподготовки.

Лабораторный практикум предназначен для студентов заочного факультета, обучающихся по специальностям 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 02 01 «Биотехнология». Практикум также может быть рекомендован для студентов специальностей 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции».

При составлении лабораторного практикума использован многолетний опыт и традиции кафедры аналитической химии и учтены замечания и пожелания коллег и студентов.

1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Требования безопасности при выполнении лабораторных работ

1. К работе в лаборатории студенты допускаются только после инструктажа преподавателем по вопросам охраны труда и росписи об этом в соответствующем журнале.

2. Для предотвращения попадания химических веществ на одежду и открытые поверхности тела все присутствующие должны работать в халатах.

3. Все присутствующие должны соблюдать дисциплину. Категорически запрещено курение, употребление пищи и напитков.

4. При работе необходимо соблюдать чистоту и порядок как на своем рабочем месте, так и в вытяжных шкафах. Пролитые или просыпанные реактивы, а также разбитую посуду на рабочих местах или на полу необходимо немедленно убрать.

5. Все работы, связанные с выделением вредных или пожароопасных паров или газов, следует проводить в вытяжных шкафах.

6. Нельзя пользоваться надбитой или треснувшей посудой.

7. Во избежание попадания на лицо брызг кипящей жидкости нельзя наклоняться над сосудом.

8. При разбавлении концентрированных кислот необходимо вливать кислоту в воду.

9. Химический стакан с горячей жидкостью следует переносить двумя руками после обертывания его полотенцем, при этом не прижимать к себе.

10. Нельзя набирать растворы в пипетку ртом. Для этой цели следует применять резиновую грушу.

11. Остатки и отходы растворов перед сливом в канализацию необходимо нейтрализовать.

12. Нельзя использовать вещества и растворы из посуды без этикеток и надписей.

13. Реактивы общего пользования, находящиеся в вытяжном шкафу, нельзя уносить на свои рабочие места.

14. Запрещается использовать неисправные электроприборы.

15. Запрещается оставлять без присмотра включенные в сеть электронагревательные и другие приборы.

16. По окончании работы необходимо отключить электрооборудование, вымыть посуду и привести в порядок свое рабочее место.

1.2. Первая помощь при несчастных случаях

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи: порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. В особо серьезных случаях необходимо немедленно обратиться к врачу.

Для оказания помощи в лабораториях имеется аптечка. Основные правила первой помощи:

1. При ранении стеклом удалите осколки из раны, смажьте края раны раствором иода и перевяжите бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, а затем обработайте место ожога разбавленной уксусной кислотой в случае ожога щелочью или раствором соды в случае ожога кислотой. После этого снова промойте пораженное место водой.

3. При ожоге горячими предметами обожженное место обработайте свежеприготовленным раствором перманганата калия, смажьте обожженное место мазью от ожога или вазелином.

4. При химических ожогах глаз обильно промойте их водой с помощью глазной ванночки, а затем немедленно обратитесь к врачу.

1.3. Организация лабораторных занятий

Лабораторные работы по качественному и количественному химическому анализу выполняются парами, т. е. бригадами по два студента. К выполнению лабораторной работы допускаются студенты, которые:

- прошли инструктаж по технике выполнения лабораторной работы;
- составили письменные отчеты и защитили ранее выполненные работы.

Лабораторные работы считаются выполненными успешно, если полученный студентом результат в пределах допустимой погрешности совпадает с истинным значением.

1.4. Оформление отчета

По окончании каждой лабораторной работы составляется отчет. В отчете необходимо указать дату выполнения, номер работы, ее на-

звание и цель. Оформление отчетов по качественному и количественному анализу различается.

Отчет по качественному анализу следует оформлять в виде таблицы, включающей в себя описание всех операций анализа. Примеры оформления отчетов по качественному анализу приведены в настоящем практикуме после описания каждой лабораторной работы.

При оформлении отчета по количественному анализу необходимо записать основные уравнения химических реакций, лежащих в основе количественного определения компонентов анализируемого объекта. На основании полученных экспериментальных данных следует рассчитать средние величины объемов титранта, пошедших на титрование пробы. Расчет результатов и погрешности определения должны быть проведены с точностью, соответствующей точности проведенного анализа (таблица).

Таблица

Точность расчета величин

Рассчитываемые величины	Точность расчета	Пример записи
m , г	$\pm 0,0001$	0,1200 г
ω , %	$\pm 0,01$	5,53%
ω , доли ед.	$\pm 0,0001$	0,0565
Молярная масса, г/моль	по справочнику	$M_r(\text{HCl}) = 36,461$ г/моль
C , моль/л	четыре значащие цифры	0,03258 моль/л
ρ^* , г/л		0,1425 г/л
T , $T(\text{A/B})$, г/мл		0,002478 г/мл
ν , моль		1,769 моль

При оформлении отчета необходимо указывать размерность полученных величин. Следует помнить, что ошибка в расчетах равносильна ошибке в анализе.

2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

2.1. Основные положения

Качественный анализ позволяет установить, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы, группы атомов или молекулы входят в его состав. Качественный анализ включает *дробный* и *систематический* анализ. **Дробный анализ** – обнаружение компонента анализируемого объекта в присутствии всех компонентов без их предварительного разделения. **Систематический анализ** предусматривает предварительное разделение смеси ионов пробы по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона.

Качественный анализ неорганических веществ включает идентификацию катионов и анионов и предусматривает разделение их на группы. Аналитическую группу составляют сходные по химико-аналитическим свойствам ионы, проявление которых обусловлено положением соответствующих элементов в периодической системе и их электронным строением.

Качественный анализ органических веществ проводят с использованием реагентов, действующих на соответствующие функциональные группы.

При проведении качественного анализа используют *аналитические признаки* и *аналитические реакции*.

Аналитические признаки – это свойства анализируемого компонента или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нем тех или иных компонентов. Например, цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность и др.

Аналитическая реакция – это химическое превращение анализируемого компонента при действии аналитического реагента с образованием продукта с заметными аналитическими признаками. Например, образование окрашенных соединений, газов, выделение или растворение осадков и т. д.

В качественном анализе все аналитические реакции делятся на *общие, групповые, характерные* (*селективные* и *специфические*).

Общие реакции – это реакции, аналитические признаки которых одинаковы для многих ионов. Их применяют для *разделения*, при этом используют *общий реагент*. К общим реакциям относятся, например, реакции осаждения гидроксидов, сульфатов, сульфидов и т. д.

Групповые реакции представляют собой частный случай общих. Их применяют для:

- *выделения* определенной группы ионов, обладающих близкими свойствами, *в конкретных условиях*;
- *обнаружения* присутствия данной группы.

При этом используют *групповой реагент*, который *избирательно* осаждает группу ионов при *определенных условиях* проведения реакции. Например, AgNO_3 является *общим реагентом* на ионы Cl^- , Br^- , PO_4^{3-} и многие другие, осаждая их в виде малорастворимых соединений. Однако *в среде 2 н. HNO_3* он *избирательно* осаждает только анионы II аналитической группы (Cl^- , Br^- и др.), т. е. выступает как *групповой реагент*.

Групповые реакции играют огромную роль в качественном анализе, поскольку именно на их основе разработаны все аналитические классификации катионов и анионов.

Характерные реакции – это реакции, свойственные *данному веществу*. Их различают по селективности:

1. Селективные (избирательные) реакции – это реакции, которые позволяют обнаружить в смеси *ограниченное* число ионов. Их применяют для *обнаружения* ионов в смеси *без предварительного разделения*.

2. Специфические реакции – это реакции, аналитический эффект которых характерен *только для одного иона* в присутствии других. Специфичность – это высшая степень избирательности, поэтому специфических реакций крайне мало. Для проведения их необходим *специфический реагент*. Специфические реакции применяют для *обнаружения* ионов *дробным методом*. К таким реакциям относятся, например, реакции взаимодействия иона аммония со щелочами при нагревании, иода с крахмалом, нитрит-иона с реактивом Грисса и т. д.

На результаты проведения аналитических реакций влияют следующие условия:

- температура;
- концентрации реагирующих веществ;
- pH среды;
- присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализаторов и т. д.).

В качественном анализе катионы и анионы делят на аналитические группы в зависимости от свойств ионов и продуктов их аналитических реакций (растворимость в воде, кислотах, щелочах, способность к комплексообразованию, окислительно-восстановительные свойства).

Аналитическая классификация катионов связана с их разделением на аналитические группы при последовательном действии на смесь катионов групповыми реагентами. Наиболее распространенными классификациями являются сероводородная, аммиачно-фосфатная, кислотнo-щелочная.

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов включает пять аналитических групп (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Сероводородная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Li^+	Нет
II	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (в присутствии NH_4OH и NH_4Cl)
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (в присутствии NH_4OH и NH_4Cl)
IV	Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Sn^{2+}	H_2S (в присутствии HCl)
V	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl

В основу **классификации анионов** положены их окислительно-восстановительные свойства, отношение к Ag (I), Ba (II) и другие. Ниже приведена классификация анионов (табл. 2.2), основанная на различной растворимости солей бария и серебра.

Таблица 2.2

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	BaCl_2 (pH \approx 7–9)
II	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	AgNO_3 (в присутствии 2 н. HNO_3)
III	NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , MnO_4^- и др.	Нет

Менее распространенным является деление анионов на аналитические группы в зависимости от их окислительно-восстановительных свойств.

2.2. Посуда и рабочее место

При изучении пробирочных реакций обнаружения и разделения элементов используется полумикрометод, а при выполнении микрокристаллоскопических и капельных реакций – микрометод анализа.

Всю используемую в работе посуду следует тщательно вымыть с помощью ерша содовым раствором, сполоснуть несколько раз водопроводной водой, а затем два раза дистиллированной. В табл. 2.3 приведен перечень наименований химической посуды, которая используется для выполнения практикума по качественному анализу.

Таблица 2.3

Набор посуды для практикума по качественному анализу

Название	Назначение
Пробирки цилиндрические	Проведение качественных реакций
Пробирки конические (центрифужные)	Отделение раствора от осадка центрифугированием
Пипетки с длинным капилляром	Отделение растворов от осадков
Пипетки с коротким капилляром	Прибавление растворов реактивов
Стеклянные палочки	Перемешивание
Часовые стекла	Проведение реакций обнаружения, в том числе и осаждения
Предметные стекла	Проведение микрокристаллоскопических реакций
Фарфоровые чашки и фарфоровые тигли	Выпаривание растворов, прокаливание и другие операции
Капельницы с пипетками	Хранение растворов реактивов

Сухие препараты и растворы расположены на лабораторном столе. Концентрированные растворы кислот и аммиака находятся под тягой. Набор основных реагентов в склянках с капельницами помещается в аналитической горке, общей для нескольких студентов. В каждой лаборатории есть микроскоп, центрифуга, плитки и водяные бани.

2.3. Техника выполнения основных операций

Нагревание. Нагревать растворы в пробирках на электроплитке нельзя. Если реакция проходит при нагревании, то раствор (или раствор

с осадком), находящийся в пробирке, помещают в водяную баню, заполненную кипящей водой. Воду в баню периодически добавляют, чтобы не допустить ее выкипания.

Упаривание растворов с целью их концентрирования или выпаривания досуха и прокаливания сухого остатка проводится в фарфоровых чашках или фарфоровых тиглях. Перенесение сухого остатка в пробирку производится только после охлаждения чашки (иначе произойдет разбрызгивание!) путем ополаскивания ее небольшим количеством воды или кислоты.

Осаждение. При проведении осаждения в пробирке исходный объем раствора не должен превышать 2 мл. После создания нужных условий (кислотность, маскирующий агент, температура) осадитель вводят по каплям и перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой. Если осаждение используется для разделения или удаления ионов, то следует обязательно проверить *полноту осаждения*. Для этого после центрифугирования к прозрачному раствору над осадком осторожно из пипетки добавляют 1–2 капли осадителя. Если раствор остается прозрачным, то осаждение полное; если же раствор мутнеет, то проводят повторное добавление осадителя и после центрифугирования системы вновь проверяют полноту осаждения. Если осаждение используется как реакция обнаружения иона, то объем раствора составляет 2–3 капли, а выделившийся осадок после центрифугирования и промывания исследуется дополнительно.

Центрифугирование. Для отделения раствора от осадка в полумикроанализе используют не фильтрование, а центрифугирование. Для центрифугирования обычно используют электрические центрифуги.

Коническую пробирку с раствором и осадком после нагревания на водяной бане и охлаждения помещают в одну из гильз центрифуги. В противоположную гильзу для равновесия помещают пробирку с водой. Центрифугу приводят в действие и центрифугируют в течение 1–2 мин. Под действием центробежной силы осадок собирается на дне пробирки, а над ним остается прозрачный раствор – центрифугат. По окончании центрифугирования центрифугу останавливают. Только после этого можно открыть крышку и извлечь пробирки. Осадок должен находиться в виде плотного слоя на дне пробирки, на стенках пробирки осадка не должно оставаться. Необходимо снова проверить полноту осаждения, как указано выше; если полнота осаждения не достигнута, осаждение и центрифугирование повторяют.

По окончании центрифугирования в центрифугат погружают конец капиллярной пипетки и медленно наклоняют пробирку, при этом пипетка под действием капиллярных сил заполняется жидкостью. Кончик капилляра при этом не должен касаться осадка и взмучивать его, пипетка не должна касаться стенок пробирки. Пипетку вынимают, и раствор из нее выпускают в другую пробирку. Таким образом отбирают весь раствор. Если полученный раствор не совсем прозрачен, его центрифугируют и снова отбирают пипеткой.

Промывание осадка. Осадок после отделения раствора пропитан им и содержит имевшиеся в растворе компоненты. Для достижения полного разделения осадок необходимо промыть 2–3 раза. Для этого в пробирку добавляют 10–15 капель промывной жидкости (обычно дистиллированной воды), тщательно перемешивают смесь стеклянной палочкой, помещают пробирку в водяную баню. После нагревания в течение 1 мин полученную смесь центрифугируют, центрифугат отделяют.

Растворение осадка. Растворение осадка производят для дальнейшего анализа твердой фазы или при изучении свойств малорастворимого соединения. В первом случае необходимо предварительное центрифугирование и промывание осадка. Растворение осадка проводят, добавляя кислоту (щелочь, аммиак) небольшими порциями и перемешивая систему стеклянной палочкой. Следует избегать очень большого избытка растворяющего агента (например, кислоты), так как это приводит к увеличению объема (а следовательно, к разбавлению раствора) и необходимости в дальнейшем приводить систему к нужному значению pH.

Выполнение пробирочных реакций. В пробирках проводят реакции идентификации веществ, связанные с образованием осадков, появлением, исчезновением или изменением окраски, а также реакции осаждения для разделения ионов.

В пробирку с помощью капиллярной пипетки вносят 2–3 капли анализируемого раствора и затем по каплям пипеткой, находящейся в капельнице с раствором реактива, добавляют раствор реактива в нужном количестве. При необходимости реактив может быть внесен в твердом состоянии с помощью шпателя или стеклянной лопаточки. При выполнении реакции нельзя касаться пипеткой из капельницы стенок пробирки, а также класть пипетку на стол во избежание загрязнения реактива. Если же это произошло, пипетку следует тщательно вымыть и поместить в капельницу с реактивом. Для каждого

реактива следует применять отдельную пипетку. Растворы перемешивают в пробирке стеклянной палочкой или слегка постукивая указательным пальцем правой руки по нижней части пробирки. Совершенно недопустимо закрывать пробирку пальцем и встряхивать ее в таком виде, при этом можно не только внести какое-либо загрязнение в содержимое пробирки, но и повредить кожу пальца.

При проведении качественных реакций большое значение имеет регулирование и поддержание определенных значений рН.

Качественные реакции часто необходимо проводить при повышенной температуре.

Выполнение микрокристаллоскопических реакций. Проведение микрокристаллоскопических реакций требует особой аккуратности. Предметное стекло, на котором происходит реакция, должно быть чистым и сухим. На него наносят стеклянной палочкой (не пипеткой!) каплю исследуемого раствора (нужное значение кислотности этого раствора и другие условия проведения реакции предварительно обеспечиваются в пробирке); рядом помещают каплю реагента (все реагенты для микрокристаллоскопии находятся около микроскопа). Затем стеклянной палочкой соединяют обе капли. Если реагент твердый, то маленькую его крупинку чистой стеклянной палочкой помещают на край капли исследуемого раствора. Кристаллы имеют правильную форму, когда процесс их роста происходит медленно, поэтому нагревание капли для испарения раствора (если это рекомендуется) нужно проводить осторожно, только до образования каемки. Если капля выпарилась досуха – проба испорчена; реакцию делают заново. Рассматривать кристаллы под микроскопом можно спустя 1–2 мин и только после полного охлаждения предметного стекла. Тубус микроскопа следует опустить так, чтобы объектив находился на расстоянии 0,5 см от предметного стекла, но ни в коем случае не касался капли, и, глядя в окуляр, медленно поднимать тубус до получения отчетливого изображения. Объектив микроскопа надо оберегать от попадания на него растворов.

Выполнение капельных реакций. Капельный анализ основан на использовании капиллярно-поверхностных свойств пористых тел, в частности бумаги. При нанесении реагента на бумаге появляется кольцо, окрашенное в соответствующий цвет. Адсорбция ионов на бумаге приводит одновременно к их концентрированию, что позволяет проводить обнаружение малых количеств вещества. Для проведения капельных реакций используется пипетка с капилляром. Ее по-

гружают в анализируемый раствор, дают жидкости подняться на 1–2 мм. Держа пипетку вертикально, плотно прижимают капилляр к фильтровальной бумаге, при этом образуется влажное пятно. Если жидкость растекается по бумаге, значит, нанесена слишком большая капля и опыт следует повторить. Изменение порядка нанесения на бумагу реагирующих веществ отмечается при описании соответствующей реакции.

Идентификация газообразных продуктов реакции. Для идентификации газов, выделяющихся при реакциях (NH_3 , CO_2 , SO_2), используют специальные приборы. Наиболее простым прибором является двухколенная пробирка. В одно колено прибора вносят небольшое количество сухого анализируемого вещества или несколько капель его раствора и прибавляют к нему несколько капель реактива, вызывающего выделение газа. В другое колено прибора предварительно помещают несколько капель реактива для идентификации газа. Прибор быстро закрывают пробкой. Выделяющийся газ, соприкасаясь с реактивом, вызывает помутнение реактива или изменение его окраски. Идентификацию газов можно проводить в так называемой «газовой камере», состоящей из двух часовых стекол. В этом случае несколько капель анализируемого раствора (или сухого анализируемого вещества) и реактива помещают на часовое стекло, которое закрывают другим часовым стеклом. Предварительно к вогнутой стороне второго стекла прикрепляют кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором реактива, изменяющим окраску при взаимодействии с выделяющимся газом. При необходимости «газовую камеру» можно нагреть на водяной бане.

Для создания нужной кислотности прежде всего проверяют значение рН исходного раствора: для этого стеклянной палочкой (не пипеткой!) наносят каплю раствора на кусочек бумаги, пропитанной раствором универсального индикатора, и цвет появившегося пятна сравнивают с цветной шкалой этого индикатора. В зависимости от результата и необходимого значения рН в исследуемый раствор вводят кислоту или щелочь. В любом случае добавлять кислоту или щелочь следует по каплям, каждый раз перемешивая раствор стеклянной палочкой и обязательно вновь проверяя рН по индикатору. В некоторых случаях рекомендуется введение буферной смеси.

Выполнение холостого опыта. При проведении реакций обнаружения (пробирочных и микрокристаллоскопических) полезно сравнивать наблюдаемый эффект с результатом холостого опыта,

в котором использовались все те же реагенты в тех же условиях, что и в основном, но в отсутствие определяемого иона. Заключение о наличии иона в системе можно делать лишь в том случае, если наблюдаемый эффект аналитической реакции (выделение осадка, появление окраски) гораздо интенсивнее, чем в холостом опыте.

2.4. Практические работы

Лабораторная работа № 1 АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I И II ГРУПП

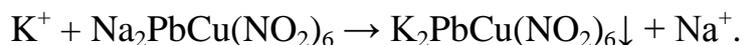
Цель работы: изучить характерные реакции катионов NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в модельных растворах и провести качественный анализ контрольного раствора.

1. Изучение характерных реакций катионов I и II групп

Обнаружение ионов аммония. Реакцию проводят в газовой камере, представляющей собой два часовых стекла одинакового размера с направленными наружу выпуклыми сторонами. Часовые стекла предварительно моют и ополаскивают дистиллированной водой. На вогнутую поверхность верхнего часового стекла помещают полоску универсальной индикаторной бумаги и смачивают ее дистиллированной водой. На нижнее часовое стекло помещают 1–2 капли раствора, содержащего NH_4^+ , 1–2 капли 2 н. раствора NaOH и быстро накрывают верхним часовым стеклом с прикрепленной влажной индикаторной бумагой. Выделяющийся аммиак вызывает посинение индикаторной бумаги.



Обнаружение ионов калия проводят с использованием микрокристаллоскопической реакции. На предметное стекло помещают каплю модельного раствора, содержащего ион K^+ , и нагревают стекло над электрической плиткой до появления тонкой каемочки сухой соли. На расстоянии ~1 см от нагретой капли модельного раствора помещают одну каплю реагента $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$. С помощью стеклянной палочки соединяют обе капли. Через 2–5 мин рассматривают выпавшие кристаллы под микроскопом. Черные или коричневые кубические кристаллы свидетельствуют о присутствии ионов калия (рис. 2.1).



Обнаружение ионов натрия проводят в виде пробирочной реакции. В пробирку наливают 2–3 капли модельного раствора, содержащего ионы натрия. Затем в пробирке создают строго нейтральную среду, добавляя кислоту или щелочь до pH = 7 (по индикаторной бумаге). К полученному раствору прибавляют равный объем KH_2SbO_4 . Образование белого кристаллического осадка свидетельствует о присутствии в растворе ионов натрия. Для ускорения выпадения осадка рекомендуется потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки и охладить ее содержимое.

При использовании микрокристаллоскопической реакции для обнаружения ионов натрия на предметное стекло помещают каплю модельного раствора, содержащего ионы Na^+ . Стекло нагревают над плиткой до появления тонкой каемочки сухой соли. Затем вносят 1–2 капли реагента KH_2SbO_4 . Через 2–5 мин препарат рассматривают под микроскопом. Появление прозрачных зерновидных кристаллов подтверждает присутствие ионов натрия (рис. 2.2).

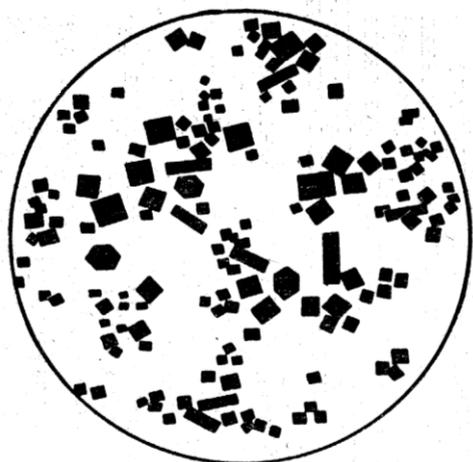
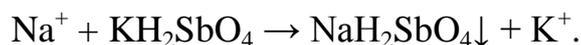


Рис. 2.1. Кристаллы $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$

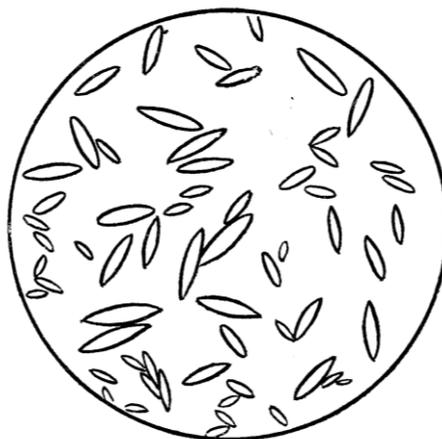
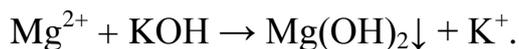


Рис. 2.2. Кристаллы NaH_2SbO_4

Обнаружение ионов магния проводят в виде пробирочной реакции. При этом возможны два варианта.

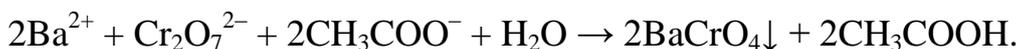
Первый вариант. В пробирку приливают 2–3 капли раствора, содержащего Mg^{2+} , добавляют несколько капель 2 н. раствора KOH . Выпадение белого аморфного осадка указывает на присутствие ионов магния:



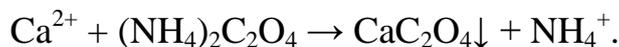
Второй вариант обнаружения ионов магния заключается в следующем. В пробирку в равных количествах вносят растворы, содержащие Mg^{2+} , NH_4Cl , Na_2HPO_4 , и тщательно перемешивают ее содержимое стеклянной палочкой. Затем добавляют 2 н. раствор NH_4OH до щелочной реакции по индикаторной бумаге. В присутствии ионов магния выпадает белый кристаллический осадок:



Обнаружение ионов бария проводят в виде пробирочной реакции. В пробирку приливают 2–3 капли раствора, содержащего Ba^{2+} , добавляют по 2 капли 2 н. CH_3COOH и CH_3COONa (ацетатный буфер). Затем приливают столько раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чтобы раствор в пробирке окрасился в оранжевый цвет. Выпадение желтого осадка свидетельствует о присутствии ионов бария:



Обнаружение ионов кальция проводят в виде пробирочной реакции. В пробирку помещают 2–3 капли модельного раствора, содержащего Ca^{2+} , и затем добавляют несколько капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадение белого кристаллического осадка указывает на присутствие ионов кальция:



2. Обнаружение катионов I и II групп в контрольном растворе

Предварительные испытания. Испытания проводят в отдельных порциях раствора.

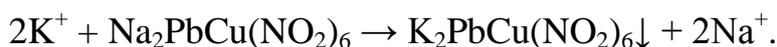
Реакцию среды (рН раствора) проверяют с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Обнаружение ионов NH_4^+ проводят в «газовой камере». На внутреннюю поверхность верхнего часового стекла помещают полоску универсальной индикаторной бумаги и смачивают ее дистиллированной водой. На нижнее часовое стекло помещают 2–3 капли контрольного раствора, прибавляют 2–3 капли 2 н. раствора NaOH и быстро накрывают верхним часовым стеклом. Если ионы аммония присутствуют в контрольном растворе, то выделяется аммиак и индикаторная бумага синееет за счет протекания реакции:



Если индикаторная бумага не посинела, то ионы NH_4^+ отсутствуют.

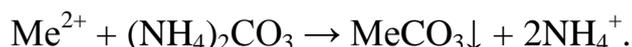
Обнаружение ионов калия проводят только в том случае, если в контрольном растворе *отсутствуют ионы аммония*. На предметное стекло помещают каплю контрольного раствора, нагревают стекло над электрической плиткой до появления тонкой сухой каемочки соли. На расстоянии ~ 1 см от нагретой капли контрольного раствора помещают одну каплю реагента $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ и стеклянной палочкой соединяют обе капли. Через 2–5 мин препарат рассматривают под микроскопом. Появление черных кубических кристаллов свидетельствует о присутствии ионов калия в контрольном растворе (рис. 2.1).



Ионы аммония образуют с $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ черные кубические кристаллы, характерные для ионов калия.

Систематический ход анализа используют для разделения катионов I и II групп и их последующего обнаружения с применением характерных реакций.

Осаждение катионов II группы. К 2–3 мл контрольного раствора в центрифужной пробирке по каплям добавляют 2 н. раствор NH_4OH до появления явного запаха аммиака, затем несколько капель раствора NH_4Cl для растворения осадка, который может образоваться при действии NH_4OH . Даже если осадок не образовался, все равно надо добавить немного NH_4Cl для создания нужной кислотности среды ($\text{pH} \sim 9$). Затем к содержимому центрифужной пробирки добавляют по каплям раствор осадителя $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. В присутствии катионов II группы выпадает белый осадок карбонатов:

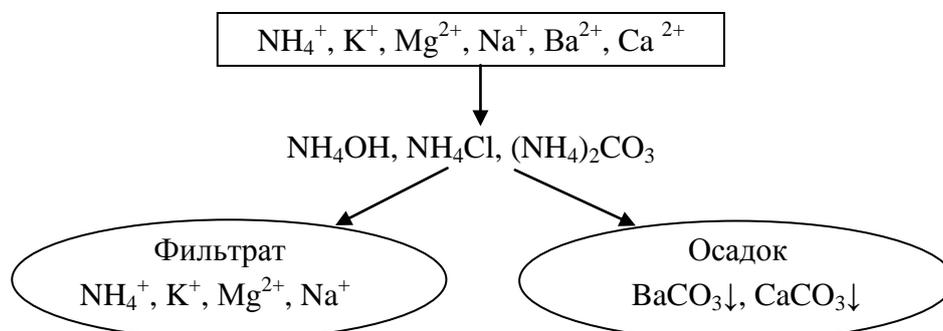


Если при добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ белый осадок не выпадает, то в контрольном растворе катионы II группы отсутствуют.

После выпадения белого осадка содержимое пробирки нагревают на водяной бане до $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Осадок карбонатов отделяют от раствора центрифугированием и проверяют полноту осаждения.

Для проверки полноты осаждения катионов II группы к прозрачному раствору над осадком добавляют несколько капель $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Если раствор мутнеет, прибавляют еще $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, содержимое пробирки нагревают, центрифугируют и снова проверяют полноту осаждения. Полнота осаждения считается достигнутой, если раствор над осадком при действии на него $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ остается прозрачным.

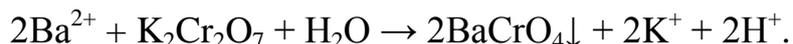
После отделения осадка карбонатов катионы I и II групп оказываются разделенными: фильтрат содержит катионы I группы, а осадок – катионы II группы.



Анализ осадка начинают с его растворения. Осадок карбонатов (MeCO_3) растворяют в 8–10 каплях 2 н. уксусной кислоты при перемешивании стеклянной палочкой до получения прозрачного раствора:

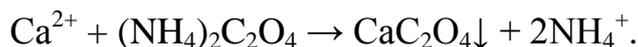


Обнаружение ионов Ba^{2+} проводят в отдельной порции уксуснокислого раствора, нагретой на водяной бане. К раствору добавляют несколько капель CH_3COONa и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавляют до изменения желтого цвета анализируемого раствора на оранжевый, создавая избыток реагента. Выпадение желтого осадка свидетельствует о наличии ионов Ba^{2+} . Если раствор остается прозрачным, то ионы Ba^{2+} отсутствуют.



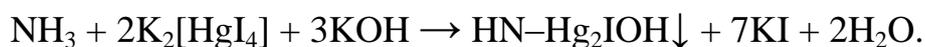
После полного осаждения ионов Ba^{2+} осадок BaCrO_4 отделяют центрифугированием и проверяют полноту осаждения ионов бария. Фильтрат используют для обнаружения ионов Ca^{2+} .

Обнаружение ионов Ca^{2+} в фильтрате проводят добавлением 4–5 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагреванием содержимого пробирки на водяной бане. Выпадение белого кристаллического осадка CaC_2O_4 указывает на присутствие ионов Ca^{2+} :



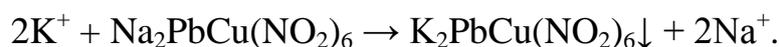
Если ионы Ba^{2+} в анализируемом растворе не обнаружены, наличие ионов Ca^{2+} лучше проверять в свежей порции уксуснокислого раствора.

Анализ фильтрата, содержащего только катионы I группы (катионы II группы отделены в виде осадка карбонатов), начинают с *удаления ионов NH₄⁺*. Фильтрат переносят в фарфоровый тигель, который помещают на электроплитку для прокаливания. Содержимое тигля выпаривают досуха и прокаливают на плитке до полного прекращения выделения белого дыма. Затем тигель продолжают прокаливать еще в течение 20 мин. После охлаждения тигля до комнатной температуры к сухому остатку добавляют несколько капель дистиллированной воды и при перемешивании растворяют содержимое тигля. Одну каплю полученного раствора помещают на часовое стекло и добавляют 1–2 капли реактива Несслера. Выпадение красно-бурого осадка свидетельствует о неполном удалении ионов NH₄⁺:



В таком случае тигель с остатками раствора продолжают прокаливать до тех пор, пока при действии реактива Несслера на отдельную порцию анализируемой пробы раствор останется прозрачным.

Обнаружение ионов K⁺ проводят, если это обнаружение не проводили в предварительных испытаниях. После полного удаления солей аммония 1–2 капли раствора переносят на предметное стекло, нагревают стекло над электрической плиткой до появления тонкой сухой каемочки соли. На расстоянии ~1 см от нагретой капли контрольного раствора помещают одну каплю реагента Na₂PbCu(NO₂)₆ и стеклянной палочкой соединяют обе капли. Через 2–5 мин препарат рассматривают под микроскопом. Появление черных кубических кристаллов свидетельствует о присутствии ионов калия в контрольном растворе (см. рис. 2.1).



Обнаружение ионов Mg²⁺ проводят в отдельной порции раствора, полученного после полного удаления солей аммония. В пробирку в равных количествах вносят испытуемый раствор, раствор NH₄Cl, раствор Na₂HPO₄ и тщательно перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой. Затем добавляют 2 н. раствор NH₄OH до щелочной реакции по индикаторной бумаге. В присутствии ионов магния выпадает белый кристаллический осадок:



Обнаружение ионов Na^+ возможно в двух вариантах в зависимости от того, обнаружены ли ионы магния.

Ионы Mg^{2+} отсутствуют. На предметное стекло помещают каплю раствора из тигля. Стекло нагревают над плиткой до появления тонкой каемочки сухой соли. Затем вносят 1–2 капли реагента KH_2SbO_4 . Через 2–5 мин препарат рассматривают под микроскопом. Появление прозрачных зерновидных кристаллов подтверждает присутствие ионов натрия (рис. 2.2).

Эту же реакцию можно выполнять как пробирочную. В пробирку наливают 2–3 капли исследуемого раствора. Затем создают строго нейтральную среду, добавляя кислоту или щелочь до $\text{pH} = 7$ (по индикаторной бумаге). К полученному раствору прибавляют равный объем раствора реактива KH_2SbO_4 и перемешивают стеклянной палочкой. Образование белого кристаллического осадка свидетельствует о наличии в растворе ионов Na^+ . Для ускорения образования осадка рекомендуется потереть палочкой о стенки пробирки и охладить ее содержимое.

Ионы Mg^{2+} присутствуют. Перед проведением микрокристаллоскопической реакции ионов Na^+ необходимо предварительно удалить мешающие ионы Mg^{2+} . К отдельной порции раствора из тигля добавляют при нагревании 2 н. раствор KOH и центрифугируют. После проверки полноты осаждения и центрифугирования осадок гидроксида магния отбрасывают. Фильтрат переносят в другую пробирку, нейтрализуют 2 н. раствором HCl до $\text{pH} = 7$ по индикаторной бумаге. Необходимо строго довести реакцию среды до $\text{pH} = 7$, поскольку в кислой среде происходит разложение KH_2SbO_4 . Полученный нейтральный раствор упаривают досуха в фарфоровом тигле. Сухой остаток растворяют в 2–3 каплях дистиллированной воды. В полученном растворе обнаруживают ионы Na^+ микрокристаллоскопической реакцией с KH_2SbO_4 .

Пример оформления отчета по лабораторной работе № 1

Дата

Лабораторная работа № 1
Анализ смеси катионов I и II групп

Цель работы: изучить характерные реакции катионов NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в модельных растворах и провести качественный анализ контрольного раствора.

Характерные реакции катионов I и II групп

Ион	Реагент, условия	Реакция	Аналитический эффект
NH_4^+	NaOH	$\text{NH}_4^+ + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	Индикаторная бумага посинела
K^+	$\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	$2\text{K}^+ + \text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 \rightarrow \text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 \downarrow + 2\text{Na}^+$	Выпадают черные кубические кристаллы
Na^+	KH_2SbO_4 , pH ≈ 7	$\text{Na}^+ + \text{KH}_2\text{SbO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{SbO}_4 \downarrow + \text{K}^+$	Выпадают прозрачные зерновидные кристаллы
Mg^{2+}	NH_3 , HPO_4^{2-}	$\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$	Выпадает белый кристаллический осадок
Ba^{2+}	CH_3COOH , CH_3COONa , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2\text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{BaCrO}_4 \downarrow + \text{CH}_3\text{COOH}$	Выпадает желтый осадок в оранжевом растворе
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Ca}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$	Выпадает белый кристаллический осадок

Получен раствор № 8.

Качественный анализ контрольного раствора, содержащего катионы I и II групп

Обнаруживаемый ион	Реагент, условия	Уравнение характерной реакции	Аналитический эффект, вывод о присутствии
1	2	3	4
<i>Предварительные испытания</i>			
Реакция среды	Универсальная индикаторная бумага		pH = 8
NH_4^+	NaOH	$\text{NH}_4^+ + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$	Индикаторная бумага не посинела. NH_4^+ отсутствует
K^+	$\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$	$2\text{K}^+ + \text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 \rightarrow \text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 \downarrow + 2\text{Na}^+$	Выпадают черные кубические кристаллы. K^+ присутствует
<i>Систематический ход анализа</i>			
Осаждение катионов II группы			
Ba^{2+} , Ca^{2+}	NH_4OH , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, t°	$\text{Me}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MeCO}_3 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$	Выпадает белый осадок, присутствуют катионы II группы
Проверка полноты осаждения			
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$		Раствор над осадком не мутнеет
<i>Анализ осадка</i>			
Растворение осадка	CH_3COOH	$\text{MeCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	Осадок растворился
Ba^{2+}	CH_3COONa , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2\text{Ba}^{2+} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{BaCrO}_4 \downarrow + 2\text{K}^+ + 2\text{H}^+$	Желтый осадок не образуется, ионов Ba^{2+} нет
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Ca}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$	Выпадает белый осадок, ионы Ca^{2+} есть

1	2	3	4
<i>Анализ фильтрата</i>			
Удаление солей аммония	t°	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$	Прекращение выделения белого дыма
Проверка полноты удаления ионов NH_4^+	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, KOH (реактив Несслера)	$\text{NH}_3 + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 3\text{KOH} \rightarrow \text{HN-Hg}_2\text{IOH}\downarrow + 7\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$	Красно-бурый осадок не образуется
Mg^{2+}	KOH, t°	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{K}^+$	Выпадает белый осадок, ионы Mg^{2+} есть
Na^+	HCl, pH \approx 7, KH_2SbO_4 ,	$\text{Na}^+ + \text{KH}_2\text{SbO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{SbO}_4\downarrow + \text{K}^+$	Не выпадают прозрачные зерновидные кристаллы, ионов Na^+ нет

Вывод: в растворе № 8 обнаружены: K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Вопросы для самоподготовки

1. Характерные реакции ионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ .
2. Способы удаления солей аммония.
3. Действие группового реагента, роль NH_4OH и NH_4Cl при осаждении катионов II группы. Оптимальные условия осаждения катионов II группы (значение pH, температура).
4. Характерные и специфические реакции катионов Ba^{2+} и Ca^{2+} .
5. Систематический ход анализа катионов I–II групп.

Лабораторная работа № 2 АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ

Цель работы: провести качественный анализ контрольного раствора, в котором возможно присутствие анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- .

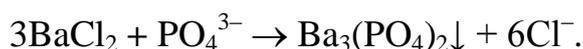
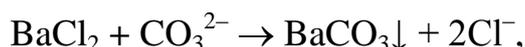
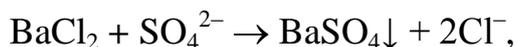
Анионы в большинстве случаев не мешают обнаружению друг друга, поэтому их открывают *дробным методом*, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора. В соответствии с этим при анализе анионов групповые реагенты применяют обычно не для разделения групп, а лишь для того, чтобы установить их наличие или отсутствие.

Предварительные испытания

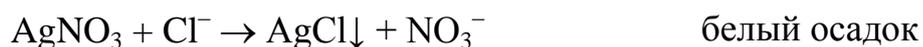
Реакцию среды (pH раствора) проверяют с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если реакция контрольного раствора кис-

лая (pH = 2), то в нем не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот, т. е. CO_3^{2-} .

Проба на анионы I группы. К двум каплям нейтрального или слабощелочного (pH = 7–9) контрольного раствора добавляют 2–3 капли раствора BaCl_2 . Образование осадка указывает на присутствие анионов I группы. Кислые растворы необходимо предварительно нейтрализовать раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$.



Проба на анионы II группы. К 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли раствора AgNO_3 . При этом может образоваться осадок. К нему прибавляют несколько капель 2 н. HNO_3 . Если осадок не растворяется в азотной кислоте, то это указывает на присутствие анионов II группы.

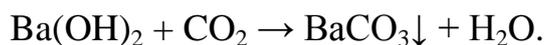
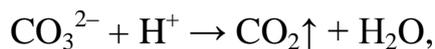


Проба на выделение газов. Несколько капель контрольного раствора (лучше крупинку твердого вещества) обрабатывают 2 н. раствором серной кислоты и слегка встряхивают пробирку, осторожно постукивая по ее нижней части. Образование газа указывает на возможное присутствие CO_3^{2-} или NO_2^- .

Открытие анионов I группы

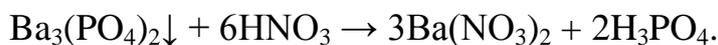
Обнаружение сульфат-ионов. К двум каплям нейтрального или слабощелочного (pH = 7–9) контрольного раствора добавляют 2–3 капли раствора BaCl_2 . К выпавшему белому осадку добавляют разбавленную соляную кислоту и перемешивают содержимое пробирки. Если осадок нерастворим в соляной кислоте, то это указывает на присутствие сульфат-ионов.

Обнаружение карбонат-ионов проводят в специальном приборчике, представляющем собой пробирку, плотно закрытую пробкой с отверстием. В отверстие вставлена отводная трубка, опущенная в раствор баритовой воды $\text{Ba}(\text{OH})_2$. В пробирку помещают 2–3 капли контрольного раствора, добавляют 2 н. раствор соляной кислоты и быстро закрывают пробирку пробкой. Если в контрольном растворе присутствуют карбонат-ионы, то баритовая вода мутнеет за счет образования BaCO_3 :

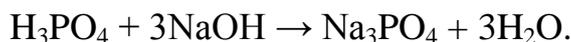


Обнаружение фосфат-ионов возможно в двух вариантах.

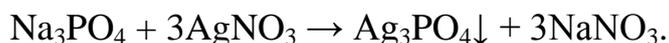
Первый вариант. К двум каплям нейтрального или слабощелочного (pH = 7–9) контрольного раствора в центрифужной пробирке добавляют 2–3 капли раствора BaCl₂. Полученный осадок отмывают дистиллированной водой от хлорид-ионов. С этой целью к осадку добавляют 1–2 мл дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой и содержимое пробирки центрифугируют. К отдельной порции фильтрата добавляют раствор AgNO₃. Если полученный осадок недостаточно отмыт от хлорид-ионов, то фильтрат мутнеет вследствие образования осадка AgCl. Отмывку осадка ведут до *отрицательной реакции на хлорид-ионы*. Отмытый осадок растворяют в минимальном объеме 2 н. азотной кислоты.



Нерастворившуюся часть осадка центрифугируют и отбрасывают. В полученном растворе избыточную азотную кислоту нейтрализуют 2 н. раствором NaOH или KOH до значения pH ≈ 7 (по универсальной индикаторной бумаге).



К полученному нейтральному раствору добавляют несколько капель раствора AgNO₃. Выпадение желтого осадка Ag₃PO₄ указывает на присутствие в растворе фосфат-ионов:



Осадок Ag₃PO₄ обладает свойством растворяться в 2 н. растворе HNO₃, а также в NH₄OH. Для убедительности следует провести такие испытания.

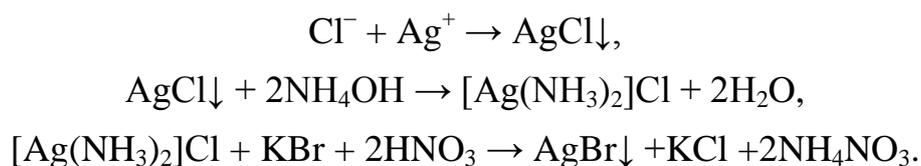
Второй вариант. В пробирку помещают в равных количествах модельный раствор, содержащий ионы Mg²⁺, и 2 н. раствор NH₄OH. Затем добавляют NH₄Cl до полного растворения образовавшегося осадка. К полученному раствору прибавляют равный объем контрольного раствора. В присутствии ионов PO₄³⁻ выпадает белый кристаллический осадок:



Открытие анионов II группы

Обнаружение хлорид-ионов. К отдельной порции контрольного раствора добавляют 2–3 капли 2 н. HNO₃ до кислой реакции и 2–3 кап-

ли раствора AgNO_3 . Образовавшийся осадок отделяют от раствора центрифугированием и промывают дистиллированной водой. К промытому осадку добавляют 25%-ный раствор NH_4OH и тщательно перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой. Если в растворе присутствуют иодид-ионы, то осадок полностью не растворится. Нерастворившуюся часть отделяют центрифугированием. Центрифугат переносят в другую пробирку и добавляют 3–4 капли раствора KBr . Появление обильной мути AgBr указывает на присутствие в исследуемом растворе хлорид-ионов. При обнаружении хлорид-ионов протекают следующие реакции:



Обнаружение иодид-ионов. К отдельной порции контрольного раствора прибавляют 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты и несколько капель бензола или хлороформа. Затем в эту же пробирку по одной капле добавляют хлорную воду, каждый раз хорошо взбалтывая ее содержимое. При наличии в растворе иодид-ионов идет реакция

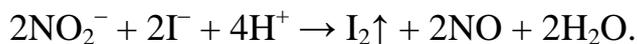


которая сопровождается появлением характерной для I_2 фиолетовой окраски бензольного или хлороформного слоя.

Открытие анионов III группы

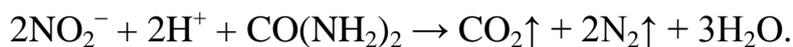
Обнаружение нитрит-ионов. Обнаружению нитрит-ионов мешают ионы-окислители. Анионы-восстановители (например, I^-) могут находиться в растворе вместе с нитрит-ионами только при $\text{pH} \geq 7$.

К 2–3 каплям контрольного раствора добавляют 1–2 капли 2 М раствора HCl или CH_3COOH и 2–3 капли раствора KI . Раствор бурлит вследствие выделения I_2 :



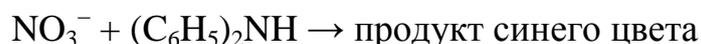
При добавлении 1–2 капель крахмала появляется темно-синяя окраска.

Обнаружение нитрат-ионов. Обнаружению NO_3^- мешают анионы-окислители NO_2^- . Если присутствие NO_2^- в растворе доказано, его необходимо удалить следующим образом. В четырех каплях анализируемого раствора растворяют около 0,1 г карбамида, после чего полученную смесь по каплям прибавляют к 2–4 каплям 2 н. раствора H_2SO_4 .



Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как закончится бурная реакция с предыдущей каплей. Когда весь раствор будет прибавлен, жидкости дают некоторое время постоять, после чего отдельную ее порцию испытывают на нитрит-ион реакцией с KI в присутствии крахмала.

Если NO_2^- отсутствует, удобнее всего открывать NO_3^- реакцией с дифениламиноом. При выполнении ее в пробирку добавляют 4–5 капель контрольного раствора, смачивая им стенки пробирки, затем весь раствор выливают из пробирки. По стенке пробирки, смоченной контрольным раствором, аккуратно пускают каплю дифениламина, приготовленного на концентрированной серной кислоте. Появление интенсивной синей окраски указывает на присутствие NO_3^- . Большие количества I могут помешать этой реакции.



Пример оформления отчета по лабораторной работе № 2

Дата

Лабораторная работа № 2

Анализ смеси анионов

Цель работы: провести качественный анализ контрольного раствора, в котором возможно присутствие анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , I, NO_2^- , NO_3^- .

Получен раствор № 15.

Качественный анализ контрольного раствора

Обнаруживаемый ион	Реагент, условия	Уравнение характерной реакции	Аналитический эффект, вывод о присутствии
1	2	3	4
<i>Предварительные испытания</i>			
Реакция среды	Универсальная индикаторная бумага		pH = 9
Проба на анионы I группы			
SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	BaCl_2 pH = 7–9	$\text{BaCl}_2 + \text{An}^{2-} \rightarrow \text{BaAn}\downarrow + 2\text{Cl}^-$	Выпал белый осадок, присутствуют анионы I группы
Проба на анионы II группы			
Cl^- , I	AgNO_3 , 2 н. HNO_3	$\text{AgNO}_3 + \text{An}^- \rightarrow \text{AgAn}\downarrow + \text{NO}_3^-$	Выпал белый осадок, присутствуют анионы II группы

1	2	3	4
Проба на газовыделение			
CO_3^{2-} , NO_2^-	H_2SO_4	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{NO}_2\uparrow + \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Выделялись пузырьки газа, присутствуют анионы летучих кислот
Открытие анионов I группы			
SO_4^{2-}	BaCl_2 , HCl	$\text{BaCl}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{Cl}^-$	Осадок не растворился, SO_4^{2-} присутствуют
CO_3^{2-}	HCl , Ba(OH)_2	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Помутнение баритовой воды, CO_3^{2-} присутствуют
PO_4^{3-}	Mg^{2+} , H_4OH , NH_4Cl	$\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow$	Осадок не выпал, PO_4^{3-} отсутствуют
Открытие анионов II группы			
Cl^-	AgNO_3 , NH_4OH , KBr	$\text{AgNO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{NO}_3^-$, $\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KBr} +$ $+ 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgBr}\downarrow + \text{KCl} +$ $+ 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	Образовалась обильная муть, Cl^- присутствуют
I^-	Cl_2 , H_2SO_4 , бензол	$2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	Бензольный слой не окрасился в сиренево-розовый цвет, I^- отсутствуют
Открытие анионов III группы			
NO_2^-	HCl , KI	$2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	Раствор приобрел бурую окраску, NO_2^- присутствуют
Удаление NO_2^-	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2SO_4	$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CO}_2\uparrow + 2\text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	Выделялись пузырьки газа
Проверка полноты удаления NO_2^-	KI		Раствор не побурел, NO_2^- удалены полностью
NO_3^-	дифениламин	$\text{NO}_3^- + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{продукт синего цвета}$	Нет синей окраски, NO_3^- отсутствует

Вывод: в растворе № 15 обнаружены анионы: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^- .

Вопросы для самоподготовки

1. Аналитические группы анионов.
2. Общая характеристика анионов I группы.
3. Групповой реагент и условия осаждения анионов I группы.
4. Характерные реакции анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} .
5. Общая характеристика анионов II группы.
6. Групповой реагент и условия осаждения анионов II группы.
7. Характерные реакции Cl^- и I^- -ионов, ионов NO_2^- , анионов NO_3^- .

3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Задача количественного анализа состоит в получении необходимых количественных данных о содержании основного компонента, составных частей или примесей в анализируемом объекте. В зависимости от природы явлений, используемых для проведения определений, методы количественного анализа делят на химические и инструментальные.

В основе количественного химического анализа лежат аналитические химические реакции. *Аналитическим сигналом* химических методов является количество продукта реакции или количество реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Количественный химический анализ включает гравиметрические и титриметрические методы.

Наибольшее распространение в производственной деятельности инженеров-технологов получили титриметрические методы анализа.

3.1. Основные положения

Титриметрические методы анализа основаны на точном измерении объема стандартного раствора реагента R (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом X :



Основной операцией метода является **титрование** – процесс постепенного прибавления небольших количеств титранта R к определяемому веществу X до момента, когда все вещество X прореагировало. Момент окончания реакции между X и R фиксируют визуально по аналитическому эффекту (изменение, появление или исчезновение окраски).

В титриметрическом анализе применяют **стандартные** (известна их точная концентрация) и **вспомогательные** растворы.

Стандартные растворы готовят с использованием аналитических весов и точной мерной посуды. К точной мерной посуде относятся бюретки, пипетки и мерные колбы.

Концентрацию стандартных растворов записывают с точностью до четырех значащих цифр.

В титриметрии используются следующие способы выражения концентрации растворов:

1. *Молярная концентрация* – количество моль вещества в 1 л раствора. Например, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1230$ моль/л.

2. *Молярная концентрация эквивалента* (нормальная концентрация) – количество моль эквивалентов вещества в 1 л раствора. Например, $C(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1000$ моль/л, $C(^{1/5}\text{KMnO}_4) = 0,05000$ моль/л.

3. *Титр* – количество граммов вещества X в 1 мл раствора:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}.$$

Для перевода титра в нормальную концентрацию используют следующую формулу:

$$C(^{1/z}X) = \frac{T(X) \cdot 1000}{M_r(^{1/z}X)},$$

где $C(^{1/z}X)$ – молярная концентрация эквивалента вещества X , $M_r(^{1/z}X)$ – молярная масса эквивалента X . Например, $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,001234$ г/мл.

4. *Титр по определяемому веществу* – количество граммов определяемого вещества X , которое можно оттитровать 1 мл раствора титранта R :

$$T(R/X) = \frac{m(X)}{V(R)}.$$

Для перевода титра по определяемому веществу в нормальную концентрацию используют следующую формулу:

$$C(^{1/z}R) = \frac{T(R/X) \cdot 1000}{M_r(^{1/z}X)},$$

где $C(^{1/z}R)$ – молярная концентрация эквивалента раствора R , $M_r(^{1/z}X)$ – молярная масса эквивалента вещества X , $^{1/z}$ – фактор эквивалентности вещества X в данном определении. Например, $T(\text{HCl}/\text{CaCO}_3) = 0,008000$ г/мл, т. е. 0,008000 г CaCO_3 можно оттитровать 1 мл раствора HCl (или 0,008000 г CaCO_3 эквивалентны 1 мл раствора HCl).

Вспомогательные растворы готовят с использованием технических весов и посуды для приближенного измерения объемов (мерные цилиндры, мерные пробирки, мензурки). Концентрацию вспомогательных растворов записывают с точностью менее четырех значащих цифр.

Расчет результатов титриметрического анализа основан на *законе эквивалентов*:

$$v(^{1/z}X) = v(^{1/z}R).$$

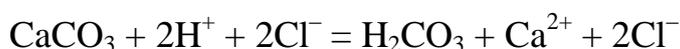
Другие формы записи закона эквивалентов:

$$\frac{m(X)}{M(\frac{1}{z}X)} = \frac{m(R)}{M(\frac{1}{z}R)}$$

$$C(\frac{1}{z}X) \cdot V(X) = C(\frac{1}{z}R) \cdot V(R).$$

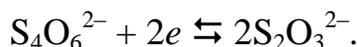
При проведении расчетов в титриметрии используют *фактор эквивалентности* $f_{\text{эКВ}} = \frac{1}{z}$ и *молярную массу эквивалента* $M_r(\frac{1}{z}X)$. Для их определения необходимо учитывать тип протекающей реакции:

1. В кислотно-основном взаимодействии фактор эквивалентности показывает, какая доля частицы соответствует в данной реакции одному иону H^+ . Например, $f_{\text{эКВ}}(CaCO_3)$ в реакции



равен $\frac{1}{2}$, а молярная масса эквивалента $M_r(\frac{1}{2}CaCO_3) = M_r(CaCO_3) \cdot \frac{1}{2}$.

2. В окислительно-восстановительных реакциях фактор эквивалентности показывает, какая доля частицы соответствует в данной реакции одному электрону. Для примера определим факторы эквивалентности ионов $S_2O_3^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ на основании полуреакции



Из полуреакции видно, что $f_{\text{эКВ}}(S_2O_3^{2-}) = 1$, а $f_{\text{эКВ}}(S_4O_6^{2-}) = \frac{1}{z} = \frac{1}{2}$. Тогда $M_r(\frac{1}{1}S_2O_3^{2-}) = M_r(S_2O_3^{2-})$ и $M_r(\frac{1}{2}S_4O_6^{2-}) = M_r(S_4O_6^{2-}) \cdot \frac{1}{2}$.

3. В реакциях комплексообразования фактор эквивалентности определяют исходя из стехиометрии реакции. Например, в реакциях комплексообразования с участием ЭДТА (комплексон III, трилон Б) независимо от заряда иона металла фактор эквивалентности и катиона металла, и ЭДТА равен $\frac{1}{2}$. В реакции образования комплексонатов



выделяется $2H^+$. Отсюда следует, что

$$f_{\text{эКВ}}(\text{ЭДТА}) = f_{\text{эКВ}}(Me^{n+}) = \frac{1}{2}.$$

Расчеты результатов анализа зависят от способов титрования. Различают методы *прямого титрования*, *обратного титрования* и *титрования заместителя*.

В **методе прямого титрования** определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. По закону эквивалентов

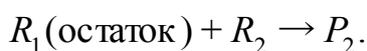
$$C(\frac{1}{z}X) \cdot V(X) = C(\frac{1}{z}R) \cdot V(R)$$

можно установить молярную концентрацию эквивалента определяемого вещества X , если известны $C(^{1/z}R)$, $V(R)$ и $V(X)$. Тогда масса определяемого вещества X равна

$$m(X) = C(^{1/z}X) \cdot V(X) \cdot M_r(^{1/z}X).$$

Метод обратного титрования заключается в прибавлении к раствору анализируемого вещества X избытка точно известного объема $V(R_1)$ стандартного раствора R_1 с молярной концентрацией эквивалента $C(^{1/z}R_1)$. Затем непрореагировавший избыток R_1 оттитровывают стандартным раствором титранта R_2 .

Схема титрования:



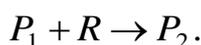
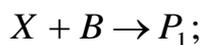
Количество молей эквивалента определяемого вещества равно разности между количеством молей эквивалента веществ R_1 и R_2 :

$$v(^{1/z}R_2) = v_{\text{ост}}(^{1/z}R_1);$$

$$v(^{1/z}X) = v_{\text{исх}}(^{1/z}R_1) - v_{\text{ост}}(^{1/z}R_1).$$

В *методе титрования по заместителю* к определяемому веществу X добавляют неточно отмеренный избыток реагента B , вступающего с ним в реакцию. Затем продукт взаимодействия (заместитель) оттитровывают титрантом R .

Схема титрования:



Количество молей эквивалента определяемого вещества при титровании заместителя всегда равно количеству молей эквивалента титранта:

$$v(^{1/z}R) = v(^{1/z}P_1) = v(^{1/z}X).$$

3.2. Техника выполнения основных операций

3.2.1. Мерная химическая посуда

При выполнении титриметрических определений измерение объемов стандартных или анализируемых растворов проводят с помощью точной мерной посуды:

- мерные колбы;
- пипетки;
- бюретки.

При измерении объемов необходимо, чтобы глаз наблюдателя находился на одной горизонтальной линии с нижним мениском жидкости. Нижний мениск жидкости должен быть на одном уровне с меткой (рис. 3.1). Для непрозрачных и интенсивно окрашенных растворов отсчет ведут по верхнему мениску (нижний мениск плохо виден).

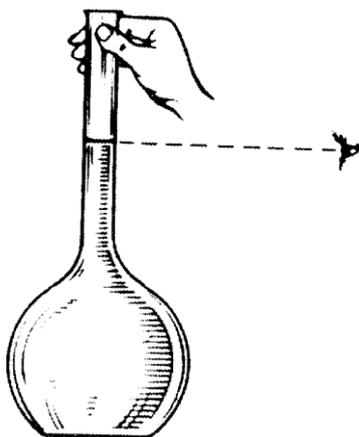


Рис. 3.1 Правильное определение уровня жидкости в мерной колбе

Мерные колбы применяют для приготовления стандартных растворов и разбавления анализируемых растворов до заданного объема. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка и указана вместимость колбы (рис. 3.1). На горле колбы над меткой не должно быть капель жидкости, внутренние стенки колбы должны быть чистыми, и жидкость должна смачивать их ровным слоем. Доведение уровня жидкости до метки проводят в несколько приемов. Сначала колбу заполняют до $\frac{1}{3}$ ее объема и перемешивают ее содержимое до полного растворения навески внесенного вещества. Затем добавляют дистиллированную воду на 0,5–1,0 см ниже метки, после чего доводят до метки, добавляя воду по каплям из пипетки. После доведения уровня жидкости до метки колбу закрывают и тщательно перемешивают раствор, переворачивая колбу вверх-вниз.

Нагревать мерные колбы нельзя, так как произойдет деформация стекла, что приведет к изменению их вместимости.

Пипетки применяют для отмеривания и переноса определенного объема жидкости (рис. 3.2). Они бывают двух типов:

- мерные, или пипетки Мора (рис. 3.2, *а*);
- градуированные, или измерительные (рис. 3.2, *б*).

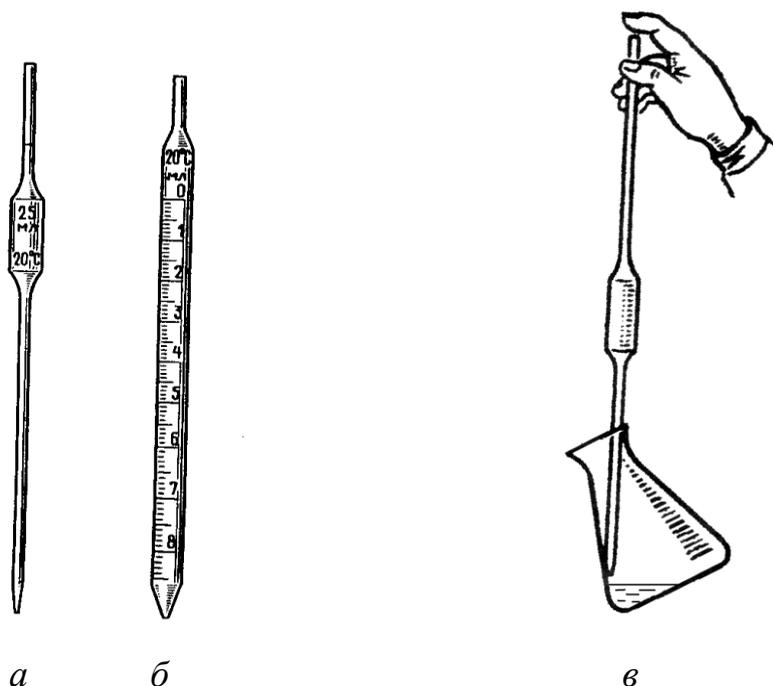


Рис. 3.2. Мерные пипетки (*а*, *б*),
перенос отмеренного объема раствора
в колбу для титрования (*в*)

Мерные пипетки (пипетки Мора) представляют собой стеклянные трубки с расширением посередине. Нижний конец пипетки слегка оттянут. В верхней ее части находится круговая метка, до которой набирают жидкость. Для наполнения нижний конец пипетки опускают в жидкость до дна сосуда. С помощью груши набирают жидкость, следя, чтобы кончик пипетки все время находился в жидкости. Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2–3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем, придерживая пипетку большим и средним пальцами. После этого ослабляют нажим указательного пальца, в результате чего жидкость медленно вытекает из пипетки. Как только нижний мениск жидкости опустится до метки (метка должна находиться на уровне глаз), палец снова прижимают. Пипетку с раствором переносят в колбу для титрования,

которую держат левой рукой в наклонном положении. Держа пипетку вертикально, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке колбы (рис. 3.2, в). После того как жидкость стечет, пипетку держат еще несколько секунд прислоненной к стенке колбы, слегка поворачивая ее. Выдувать жидкость из пипетки нельзя, так как пипетка отградуирована с учетом оставшейся в ней капли.

По окончании работы пипетки моют и ополаскивают дистиллированной водой.

Бюретки представляют собой стеклянные градуированные трубки, снабженные притертым краном или стеклянным капилляром, присоединенным к бюретке с помощью резиновой трубки (рис. 3.3, а).

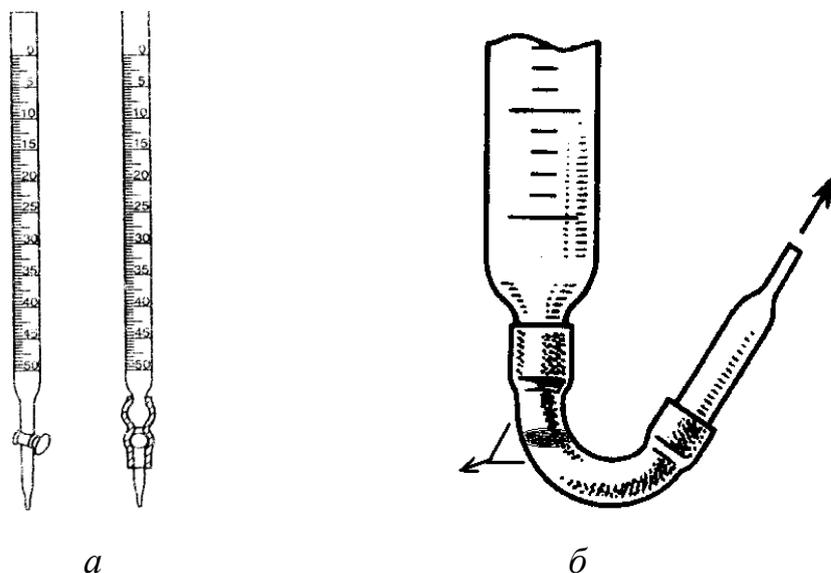


Рис. 3.3. Бюретки для титрования (а), удаление воздуха из капилляра (б)

Внутри резиновой трубки находится стеклянный шарик, закрывающий выход жидкости из бюретки. Для вытекания жидкости резиновую трубку оттягивают от шарика. Бюретку заполняют жидкостью через воронку, при этом должен быть заполнен и стеклянный капилляр. Если в капилляре остается пузырек воздуха, кончик капилляра загибают кверху и, подставив под него пустую колбу или стакан, выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален (рис. 3.3, б). Перед началом титрования уровень жидкости в бюретке должен быть установлен на нулевом делении. Для этого наливают раствор в бюретку на 2–3 см выше нулевого деления, а затем снимают воронку и сливают избыток раствора. Уровень прозрачных растворов

устанавливают по нижнему краю мениска, непрозрачных или интенсивно окрашенных – по верхнему краю. В процессе титрования выливать жидкость из бюретки нужно медленно, по каплям. После окончания титрования отсчет проводят не ранее чем через 30 с, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. При отсчете по бюретке глаза должны находиться на уровне жидкости.

Для получения достаточно точных результатов необходимо устанавливать нулевой уровень бюретки перед каждым титрованием, т. е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Кроме того, объем раствора, пошедшего на титрование, должен составлять от $\frac{1}{3}$ до $\frac{2}{3}$ вместимости бюретки. Обычно при титровании стараются брать такие аликвоты титруемого раствора, чтобы на титрование расходовалось 10–20 мл рабочего раствора.

По окончании работы титрант из бюретки сливают, бюретку моют и ополаскивают дистиллированной водой.

3.2.2. Весы и техника взвешивания

Весы лабораторные электронные «Adventurer™» (рис. 3.4) – это точные измерительные приборы, предназначенные для статического взвешивания грузов.

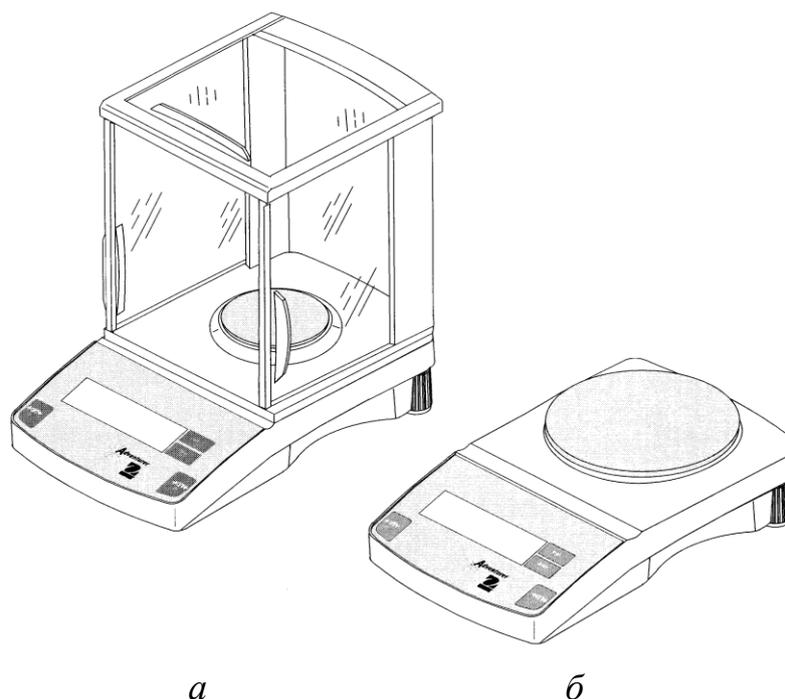


Рис. 3.4. Весы: *а* – аналитические; *б* – технические

Принцип действия весов основан на компенсации веса груза электромагнитной силой, создаваемой системой автоматического уравновешивания.

Весы настроены на измерение массы в граммах. В зависимости от требуемой точности в лабораториях используют технические (рис. 3.4, б) или аналитические весы (рис. 3.4, а).

Погрешность взвешивания на технических весах составляет $\pm 0,01$ г, предельная нагрузка – 510 г.

Погрешность взвешивания на аналитических весах составляет $\pm 0,0001$ г, предельная нагрузка – 210 г. Аналитические весы имеют защитный кожух.

Настройка весов. Вблизи весов не должны находиться источники тепла, водяных паров и электромагнитных волн. Исключаются сквозняки. Для обеспечения воспроизводимости результатов взвешивания весы должны стоять ровно и устойчиво. Горизонтальное выравнивание весов проводится по встроенному уровню (1) вращением двух задних ножек. При этом пузырек воздуха устанавливается по центру встроенного уровня между двумя концентрическими окружностями (2):



1



2

Правила обращения с весами:

1. Не нагружать весы выше предельной нагрузки.
2. Не ставить на чашку весов теплые или очень холодные предметы, надо довести их температуру до температуры весов.
3. Не облакачиваться на стол, на котором установлены весы, во избежание смещения и нарушения их горизонтальности.
4. Взвешиваемый предмет необходимо аккуратно помещать на центр платформы весов.
5. Для взвешивания веществ нужно использовать чистую, сухую специальную посуду – бюксы, тигли, часовые стекла и т. п.
6. Дверцы аналитических весов во время взвешивания должны быть закрыты.
7. Нельзя подсыпать и отсыпать вещество непосредственно на аналитических весах. Для этой цели бюкс или тигель с веществом необходимо вынуть из весов.

8. Весы необходимо содержать в чистоте, случайно просыпанное вещество следует удалить специальной кисточкой, не надавливая на платформу.

9. После окончания работы весы обязательно выключают.

Включение весов:

1. Вставить сетевой адаптер в розетку на электрощитке. Включить электрощиток.

2. Нажать клавишу «О/Т». На дисплее появится индикация массы: «0,00» (технические весы) или «0,0000» (аналитические весы). Это нулевые значения.

3. Прогреть весы в течение 20 мин.

Взвешивание:

1. Проверка нуля. Перед началом взвешивания необходимо обнулить значения на дисплее нажатием клавиши «О/Т».

2. Поместить на платформу весов взвешиваемый предмет (пустой тигель или тигель с веществом). На дисплее появляется значение его массы, г. Если в левой части дисплея загорается индикатор (*), значит, результат взвешивания стабилен.

3. Записать результат в рабочий журнал.

4. Снять взвешиваемый предмет с платформы весов. Убедиться в индикации нулевого значения, в противном случае – взвесить заново.

При приготовлении первичных стандартных растворов или растворов анализируемых веществ используют следующие два варианта взятия точной навески:

Вариант 1.

1. На технических весах взвесить пустой тигель или бюкс.

2. Добавить рассчитанное количество вещества и снова взвесить тигель на технических весах.

3. Поместить тигель с веществом на аналитические весы, взвесить его, записать значение.

4. Снять с весов тигель с веществом, осторожно, не распыляя, пересыпать навеску вещества через сухую воронку в мерную колбу.

5. Тигель с оставшимися частицами вещества вновь взвесить на аналитических весах, записать значение массы. По разнице двух взвешиваний на аналитических весах находят точную массу взятой навески.

Вариант 2.

1. На технических весах взвесить пустой тигель.

2. Перенести его на аналитические весы и снова взвесить.

3. Затем поместить пустой тигель на технические весы, добавить рассчитанное количество вещества и снова взвесить.

4. Тигель с веществом взвесить на аналитических весах. По разнице двух взвешиваний находят массу взятой навески.

5. Взвешенное вещество количественно перенести в мерную колбу. Для этого навеску осторожно помещают через сухую воронку в колбу, а оставшиеся на стенках тигля и в воронке частицы вещества смывают дистиллированной водой в колбу.

Выключение:

1. Нажать клавишу «Mode Off», удерживая ее до появления на дисплее индикации «Off».

2. Выключить электрощиток. Достать сетевой адаптер из розетки на электрощитке.

3.2.3. Приготовление стандартных растворов

Различают *первичные* и *вторичные* стандартные растворы.

Первичные стандартные растворы готовят:

– растворением точной навески установочного вещества (марка х. ч. или ч. д. а.), взятой на аналитических весах, в мерной колбе с последующим доведением объема раствора до метки. Ориентировочную массу навески вещества для приготовления раствора рассчитывают по следующей формуле:

$$m(X) = C(^{1/z}X) \cdot V(X) \cdot M_r(^{1/z}X);$$

– из «фиксанала» (стандарт-титра). «Фиксанал» представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую точную навеску стандартного твердого вещества или определенный объем стандартного раствора, необходимых для приготовления 1 л точно 0,1000 н. раствора. Для приготовления стандартных растворов из «фиксанала» в горлышко мерной колбы вставляют воронку, в нее помещают стеклянный боек, на который устанавливают ампулу «фиксанала». Легким ударом ампулы о боек разбивают стекло и, пробив верхнее отверстие в ампуле другим бойком, переносят вещество в мерную колбу. Ампулу и воронку тщательно промывают дистиллированной водой, убирают воронку, доводят объем колбы до метки и перемешивают.

Вторичные стандартные растворы готовят приблизительной концентрации взвешиванием на технических весах кристаллических веществ с их последующим растворением или разбавлением более концентрированных растворов. При приготовлении вторичных стан-

дартных растворов нет необходимости брать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взятия навески нельзя получить раствор с известной концентрацией. Например, твердый NaOH всегда содержит неконтролируемое количество Na_2CO_3 и H_2O , поэтому даже взвешивание на аналитических весах не позволяет получить раствор с точно известной концентрацией. Вещество взвешивают на технических весах, растворяют и разбавляют до определенного объема. Если используют концентрированные растворы для последующего разбавления, то необходимый объем отмеряют мерным цилиндром, а затем разбавляют полученный раствор.

Независимо от способа приготовления концентрацию вторичных стандартных растворов уточняют по подходящему первичному стандартному раствору.

Способы приготовления первичных и вторичных стандартных растворов представлены на схеме:



3.2.4. Титрование

Проводится с целью точного измерения объема стандартного раствора, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Перед началом титрования необходимо подготовить лабораторную посуду следующим образом:

- 1) бюретку вымыть, ополоснуть дистиллированной водой, а затем раствором титранта;
- 2) пипетку вымыть, ополоснуть дистиллированной водой, а затем анализируемым раствором;
- 3) колбы для титрования и мерную колбу вымыть, ополоснуть дистиллированной водой.

Аликвоту контрольного раствора из мерной колбы с помощью пипетки помещают в колбу для титрования, добавляют 2–3 капли ин-

дикатора и, в случае необходимости, вспомогательные растворы. Объем вспомогательных растворов отмеривают цилиндром.

Титрование проводят на фоне листа белой бумаги, помещенной на штатив.

Опускают капилляр бюретки в колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и находился в верхней части ее горла.

При титровании по каплям приливают стандартный раствор из бюретки в колбу с контрольным раствором. Содержимое колбы непрерывно перемешивают плавными круговыми движениями.

Конец титрования устанавливают по резкому изменению окраски раствора при добавлении *одной* капли титранта. После окончания титрования отсчет объема титранта проводят не ранее чем через 30 с после окончания титрования с тем, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. При отсчете по бюретке глаза должны находиться на уровне жидкости.

Результаты титрования обязательно записывают в рабочий журнал. Каждый контрольный раствор титруют *не менее трех раз*. Если результаты трех параллельных титрований отличаются друг от друга более чем на 0,1 мл, титрование повторяют до получения сходных результатов.

4. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

4.1. Основные положения

К методу кислотно-основного титрования относят все титриметрические определения, в основе которых лежит реакция



В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот (HCl , H_2SO_4 и т. д.) или сильных оснований (NaOH , KOH и т. д.). Рабочие растворы чаще всего готовят с молярной концентрацией эквивалента от 0,05 до 0,10.

Для стандартизации рабочих растворов используют установочные вещества – химически чистые соединения, реагирующие с кислотой или основанием в стехиометрических соотношениях. Например, для стандартизации растворов кислот используют тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, безводный карбонат натрия Na_2CO_3 . Для установления точной концентрации оснований применяют щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, янтарную кислоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

Для фиксирования точки эквивалентности применяют индикаторы, реагирующие на изменение рН раствора: метиловый оранжевый, фенолфталеин, метиловый красный и др. Выбор индикатора в каждом конкретном случае осуществляют на основании анализа кривой титрования.

Методом кислотно-основного титрования определяют кислоты, основания, соли, подвергающиеся гидролизу, азот и серу в органических соединениях и т. д.

4.2. Практические работы

Лабораторная работа № 3 ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА HCl

Цель работы: приготовление 0,1 н. раствора HCl путем разбавления более концентрированного раствора и установление точной концентрации приготовленного раствора (стандартизация).

Сущность работы. Точную концентрацию раствора HCl устанавливают по результатам титрования стандарта – раствора тетрабората

натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который с HCl взаимодействует по уравнению реакции



Таким образом, в точке эквивалентности рН раствора определяется присутствием слабой ортоборной кислоты.

Анализ кривой титрования (рис. 4.1) показывает, что скачок титрования охватывает область рН = 3–5. Поэтому титрование можно проводить с метиловым оранжевым ($\Delta\text{pH} = 3,1\text{--}4,4$). Титрование с фенолфталеином в данном случае дает неверные результаты. Фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ равен $1/2$.

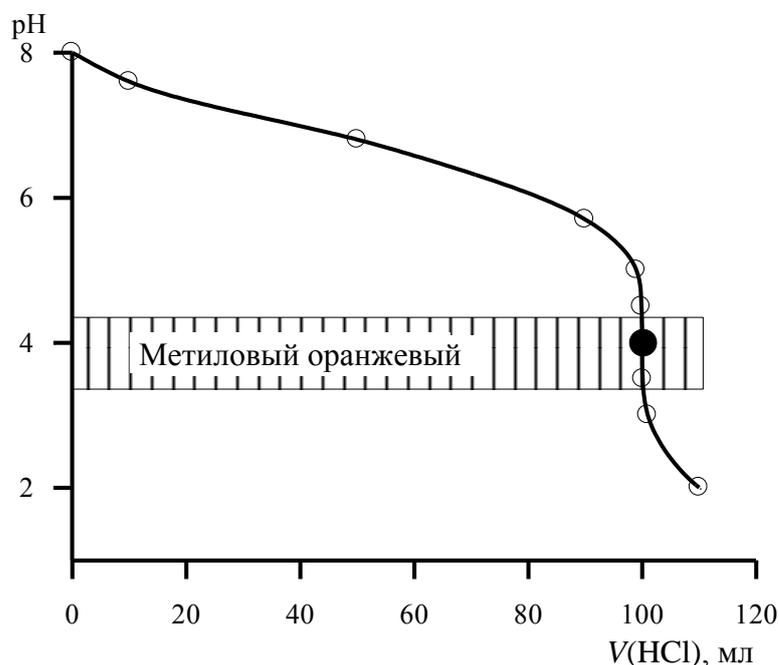


Рис. 4.1. Кривая титрования 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1 н. раствором HCl

Приборы и посуда: технические и аналитические весы; электрическая плитка; мерные цилиндры (10–20 мл, 250, 500 мл); денсиметр (ареометр); склянка с этикеткой для хранения рабочего раствора; мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования; тигель.

Реактивы: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), концентрированный раствор HCl , индикатор – метиловый оранжевый.

Выполнение работы.

1. Приготовление рабочего раствора HCl .

Для определения плотности концентрированного раствора HCl в мерный цилиндр помещают денсиметр и осторожно приливают раствор HCl до всплытия денсиметра. Отсчет показаний денсиметра проводят по верхнему делению шкалы, выступающему на уровне поверхности жидкости.

Используя полученное значение плотности, по справочнику находят массовую долю, %, или молярную концентрацию, моль/л, HCl в растворе. Затем рассчитывают объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора.

В мерный цилиндр вместимостью 500 мл наливают небольшое количество дистиллированной воды (~100 мл), затем вносят рассчитанный объем концентрированного раствора HCl, отмеренный другим мерным цилиндром. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до нужного объема.

Приготовленный раствор переливают через воронку в склянку для хранения, закрывают, тщательно перемешивают содержимое и наклеивают этикетку.

2. Установление точной концентрации приготовленного раствора (стандартизация).

Исходя из того, что необходимо приготовить 100,0 мл 0,1 н. раствора тетрабората натрия, рассчитывают ориентировочную массу установочного вещества – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

На технических весах взвешивают пустой тигель, затем вносят в него рассчитанную массу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\pm 10\%$ от расчетного), переносят тигель с веществом на аналитические весы и взвешивают.

Навеску аккуратно пересыпают через сухую воронку в мерную колбу, а тигель с оставшимися на стенках частицами тетрабората натрия снова взвешивают на аналитических весах. По разности находят точную массу вещества, перенесенного в мерную колбу.

Струей *горячей* воды смывают навеску в мерную колбу (в холодной воде $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяется плохо) и добавляют горячей воды до $\frac{2}{3}$ объема колбы. Снимают с колбы воронку и, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, добиваются полного растворения тетрабората натрия. Охлаждают раствор до комнатной температуры, разбавляют его дистиллированной водой, причем последнюю порцию воды добавляют по каплям до тех пор, пока вогнутый мениск своей нижней частью не совпадет с линией метки на верхней узкой части колбы (метка должна находиться на уровне глаз).

После тщательного перемешивания раствора установочного вещества вычисляют молярную концентрацию эквивалента $C(^{1/2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ с точностью до четырех значащих цифр и приступают к титрованию.

Перед началом титрования лабораторную посуду необходимо вымыть и сполоснуть дистиллированной водой.

Бюретку, закрепленную в штативе, промывают небольшим количеством приготовленного раствора кислоты и заполняют через воронку этим же раствором кислоты выше нулевой отметки. Подняв кверху стеклянный кончик бюретки и нажав на шарик, удаляют пузырьки воздуха из трубки. Затем, убрав воронку, доводят объем раствора в бюретке до нуля по нижнему мениску.

Промывают пипетку приготовленным раствором тетрабората натрия. При наборе жидкости в пипетку используют резиновую грушу или другие специальные устройства.

В чистую коническую колбу переносят пипеткой 10,0 мл раствора тетрабората натрия и к раствору прибавляют 1–2 капли метилового оранжевого. На основание штатива кладут лист белой бумаги. Готовят раствор *свидетеля*, добавив в колбу 10–20 мл воды, 1–2 капли раствора HCl и 1–2 капли метилового оранжевого. Титрование проводят, добавляя сначала небольшие порции кислоты, а затем по каплям, при непрерывном перемешивании раствора в колбе. Необходимо уловить тот момент, когда от одной капли раствора HCl произойдет изменение окраски метилового оранжевого от желтой в оранжевую. Окраску титруемого раствора сравнивают с окраской свидетеля.

Титрование повторяют до тех пор, пока объемы кислоты в параллельных пробах будут отличаться не более чем на 0,1 мл.

Все результаты записывают в рабочий журнал. Из трех сходящихся отсчетов рассчитывают среднее значение объема HCl , пошедшего на титрование, а затем вычисляют точную концентрацию приготовленного раствора кислоты (до четырех значащих цифр).

Пример оформления отчета по лабораторной работе № 3

Дата

Лабораторная работа № 3

Приготовление и стандартизация рабочего раствора HCl

Цель работы: приготовить 0,1 н. раствор HCl путем разбавления концентрированного раствора и установить его точную концентрацию.

Сущность работы. Точную концентрацию раствора HCl устанавливают по результатам титрования стандарта – раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При титровании с метиловым оранжевым протекает реакция



Фактор эквивалентности $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ равен $1/2$.

Приборы и посуда: технические и аналитические весы; мерные цилиндры (20 и 50 мл); бюретка, пипетка Мора (10,0 мл); мерная колба (100,0 мл); конические колбы для титрования; денсиметр.

Реактивы: концентрированный раствор HCl; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.); индикатор – метиловый оранжевый.

Экспериментальные данные.

1. Приготовление рабочего раствора HCl.

С помощью денсиметра измерили плотность концентрированного раствора HCl: $\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$. По данным справочника этой плотности соответствует концентрация 5,509 моль/л.

Расчет объема концентрированной HCl, необходимого для приготовления 500 мл 0,1 н. HCl:

$$V(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 500}{5,509} = 9,08 \text{ мл}.$$

В стакан объемом 500 мл прилили немного дистиллированной воды (~100 мл), внесли с помощью цилиндра рассчитанный объем концентрированной HCl (~9 мл) и довели объем раствора до 500 мл дистиллированной водой.

2. Стандартизация приготовленного раствора HCl.

Расчет навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \times \\ \times M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O});$$

$$m = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 190,69 = 1,9069 \text{ г}.$$

Результаты взвешивания.

Технические весы	$m_{\text{T}} = 24,5 \text{ г}.$
Аналитические весы	$m_{\text{T} + \text{вещество}} = 26,3246 \text{ г}$
	$m_{\text{T} + \text{остатки}} = 24,5130 \text{ г}$
$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$	<hr/> 1,8116 г

Навеску перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл.

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{1,8116}{190,69 \cdot 0,1} = 0,09500 \text{ моль/л.}$$

Результаты титрования.

$V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, мл	$V(\text{HCl})$, мл
10,0	11,8
10,0	11,7
10,0	11,5
10,0	11,7

Средний объем раствора HCl:

$$V_{\text{cp}} = \frac{11,8 + 11,7 + 11,7}{3} = 11,73 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора HCl:

$$C(\frac{1}{1}\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7),$$

$$C(\frac{1}{1}\text{HCl}) = \frac{0,09500 \cdot 10,0}{11,73} = \mathbf{0,08099 \text{ моль/л.}}$$

Расчет титра приготовленного раствора соляной кислоты $T(\text{HCl})$:

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(\frac{1}{1}\text{HCl}) \cdot M_r(\frac{1}{1}\text{HCl})}{1000} = \frac{0,08099 \cdot 36,461}{1000} = \mathbf{0,002953 \text{ г/мл.}}$$

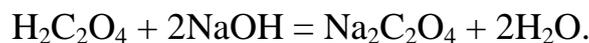
Расчет титра $T(\text{HCl}/\text{Zn})$:

$$T(\text{HCl}/\text{Zn}) = \frac{C(\frac{1}{1}\text{HCl}) \cdot M_r(\frac{1}{2}\text{Zn})}{1000} = \frac{0,08099 \cdot 32,685}{1000} = \mathbf{0,002647 \text{ г/мл.}}$$

Лабораторная работа № 4 ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА NaOH

Цель работы: приготовление 0,1 н. раствора NaOH путем разбавления более концентрированного раствора и установление точной концентрации приготовленного раствора (стандартизация).

Сущность работы. Для установления точной концентрации раствора NaOH используют в качестве установочного вещества щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая с NaOH взаимодействует по уравнению реакции



Таким образом, в точке эквивалентности (т. э.) pH раствора определяется присутствием соли слабой кислоты. Анализ кривой титрования (рис. 4.2) показывает, что т. э. находится в области $\text{pH} > 7$.

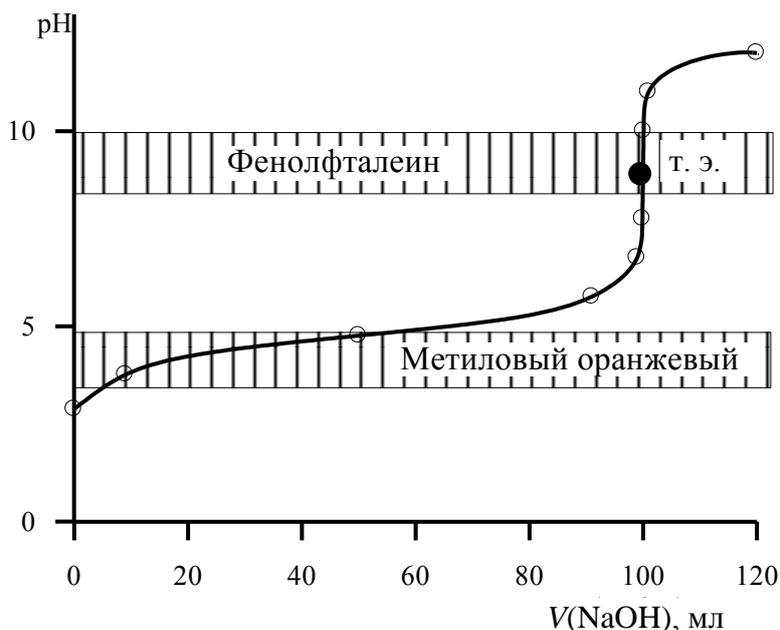


Рис. 4.2. Кривая титрования 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 н. раствором NaOH

Скачок титрования для 0,1 н. раствора соответствует изменению pH от 8 до 10. Для этого титрования пригоден фенолфталеин. Индикаторы метиловый оранжевый, метиловый красный непригодны для данного титрования. Фактор эквивалентности $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равен $1/2$.

Приборы и посуда: технические и аналитические весы; мерные цилиндры (10–20 мл, 250 мл и 500 мл); денсиметр (ареометр); склянка с этикеткой для хранения рабочего раствора; мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования; тигель.

Реактивы: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), концентрированный раствор NaOH, индикатор – фенолфталеин.

Выполнение работы.

1. Приготовление рабочего раствора NaOH.

Для определения плотности концентрированного раствора NaOH в мерный цилиндр помещают денсиметр и осторожно приливают испытуемый раствор до всплытия денсиметра. Отсчет показаний денсиметра проводят по верхнему делению шкалы, выступающему на уровне поверхности жидкости. Измерив таким образом плотность концентрированного раствора NaOH, по справочнику находят массовую долю, %, или молярную концентрацию, моль/л, NaOH в растворе. Затем рассчитывают объем концентрированного раствора, необходимый для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора NaOH.

В мерный цилиндр вместимостью 500 мл предварительно наливают небольшое количество дистиллированной воды (~100 мл) и вносят рассчитанный объем концентрированного раствора NaOH, отмеренный мерным цилиндром. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 500 мл. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, переливают через воронку в склянку для хранения, закрывают пробкой и наклеивают на склянку этикетку.

2. Установление точной концентрации приготовленного раствора NaOH (стандартизация).

Для стандартизации приготовленного раствора NaOH в качестве установочного вещества используют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (щавелевую кислоту). Рассчитывают ориентировочную массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 100,0 мл 0,1 н. раствора.

На технических весах взвешивают пустой тигель, затем вносят в него рассчитанную массу щавелевой кислоты ($\pm 10\%$ от расчетного), переносят тигель с веществом на аналитические весы и снова взвешивают. Навеску аккуратно пересыпают через сухую воронку в мерную колбу. Пустой тигель с оставшимися на стенках частицами щавелевой кислоты взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний находят точную массу $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перенесенную в мерную колбу. Струей дистиллированной воды смывают навеску в мерную колбу и добавляют воды до $\frac{2}{3}$ объема колбы. Снимают с колбы воронку и, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, добиваются полного растворения щавелевой кислоты. Раствор доводят до метки дистиллированной водой, причем последнюю порцию воды добавляют по каплям до тех пор, пока вогнутый мениск раствора своей нижней частью не совпадет с линией метки на верхней узкой части колбы (метка должна находиться на уровне глаз). Содержимое колбы тщательно перемешивают. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора щавелевой кислоты $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ с точностью до четырех значащих цифр.

Вымытую бюретку промывают небольшим количеством приготовленного раствора щелочи и заполняют через воронку этим же раствором щелочи выше нулевой отметки. Подняв кверху стеклянный кончик бюретки и нажав на шарик, удаляют пузырьки воздуха из трубки. Затем, убрав воронку, доводят объем раствора в бюретке до нуля по нижнему мениску. На основание штатива кладут лист белой бумаги. Промывают пипетку небольшим количеством раствора щавелевой кислоты. Раствор набирают при помощи резиновой груши или других специальных устройств. В чистую коническую колбу помещают аликвоту раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, прибавляют 1–2 капли фенолфталеина и титруют, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями. Вначале раствор щелочи добавляют небольшими порциями, а затем по каплям до появления бледно-розовой окраски от одной избыточной капли щелочи. Титрование повторяют до тех пор, пока объемы щелочи в параллельных пробах будут отличаться не более чем на 0,1 мл. Все результаты записывают в рабочий журнал. Рассчитывают среднее значение объема раствора NaOH, пошедшего на титрование, и вычисляют точную (до четырех значащих цифр) концентрацию приготовленного раствора щелочи.

Пример оформления отчета по лабораторной работе № 4

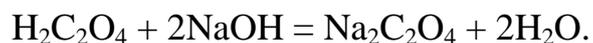
Дата

Лабораторная работа № 4

Приготовление и стандартизация рабочего раствора NaOH

Цель работы: приготовить 0,1 н. раствор NaOH путем разбавления концентрированного раствора и установить его точную концентрацию.

Сущность работы. Точную концентрацию раствора NaOH устанавливают по результатам титрования стандарта – раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При титровании с фенолфталеином протекает реакция



Фактор эквивалентности $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равен $\frac{1}{2}$.

Приборы и посуда: технические и аналитические весы; мерные цилиндры (20 и 50 мл); бюретка, пипетка Мора (10,0 мл); мерная колба (100,0 мл); конические колбы для титрования; денсиметр.

Реактивы: концентрированный раствор NaOH; H₂C₂O₄ · 2H₂O (х. ч.); индикатор – метиловый оранжевый.

Экспериментальные данные.

1. Приготовление рабочего раствора NaOH.

С помощью денсиметра измерили плотность концентрированного раствора NaOH: $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$. По данным справочника этой плотности соответствует концентрация 6,122 моль/л.

Расчет объема концентрированной NaOH, необходимого для приготовления 500 мл 0,1 н. NaOH:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot 500}{6,122} = 8,17 \text{ мл.}$$

В цилиндр объемом 500 мл прилили немного дистиллированной воды (~100 мл), внесли рассчитанный объем концентрированной NaOH (~8 мл) и довели объем раствора до 500 мл дистиллированной водой.

2. Стандартизация раствора NaOH.

Расчет навески H₂C₂O₄ · 2H₂O:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M_r(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O});$$

$$m = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 63,0333 = 0,6303 \text{ г.}$$

Результаты взвешивания.

Технические весы	$m_T = 20,4 \text{ г}$
Аналитические весы	$m_{T + \text{вещество}} = 21,0545 \text{ г}$
	$m_{T + \text{остатки}} = 20,3974 \text{ г}$
$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	$0,6571 \text{ г}$

Навеску перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл.

$$C(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{0,6571}{63,0333 \cdot 0,1} = 0,1042 \text{ моль/л.}$$

Результаты титрования.

$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, мл	$V(\text{NaOH})$, мл
10,0	10,2
10,0	10,2
10,0	10,3
10,0	10,5

Средний объем раствора NaOH:

$$V_{\text{ср}} = \frac{10,2 + 10,2 + 10,3}{3} = 10,23 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора NaOH:

$$C(\frac{1}{1}\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4),$$

$$C(\frac{1}{1}\text{NaOH}) = \frac{0,1042 \cdot 10,0}{10,23} = \mathbf{0,1019 \text{ моль/л.}}$$

Расчет титра приготовленного раствора NaOH:

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C(\frac{1}{1}\text{NaOH}) \cdot M_r(\frac{1}{1}\text{NaOH})}{1000} = \frac{0,1019 \cdot 39,9972}{1000} = \mathbf{0,004076 \text{ г/мл.}}$$

Расчет титра раствора NaOH по CO₂:

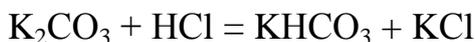
$$T(\text{NaOH}/\text{CO}_2) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot M_r(\frac{1}{2}\text{CO}_2)}{1000} = \frac{0,1019 \cdot 22,005}{1000} = \mathbf{0,002242 \text{ г/мл.}}$$

Лабораторная работа № 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ K₂CO₃

Цель работы: определить массу K₂CO₃ в растворе, г.

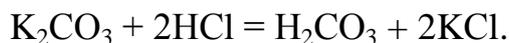
Сущность работы. K₂CO₃ является двухкислотным основанием с константами основности K_{b,1} = 2,1 · 10⁻⁴ и K_{b,2} = 2,1 · 10⁻⁸. Поскольку отношение K_{b,1}/K_{b,2} = 10⁴, то на кривой титрования K₂CO₃ наблюдаются два отчетливых скачка титрования (рис. 4.3).

Первая т. э. (pH = 8,34) соответствует уравнению



и может быть зафиксирована с помощью фенолфталеина (ΔpH = 8–10). Фактор эквивалентности K₂CO₃ в этой реакции равен 1.

Вторая т. э. на кривой титрования K₂CO₃ раствором HCl наблюдается при pH = 4,25 и соответствует уравнению



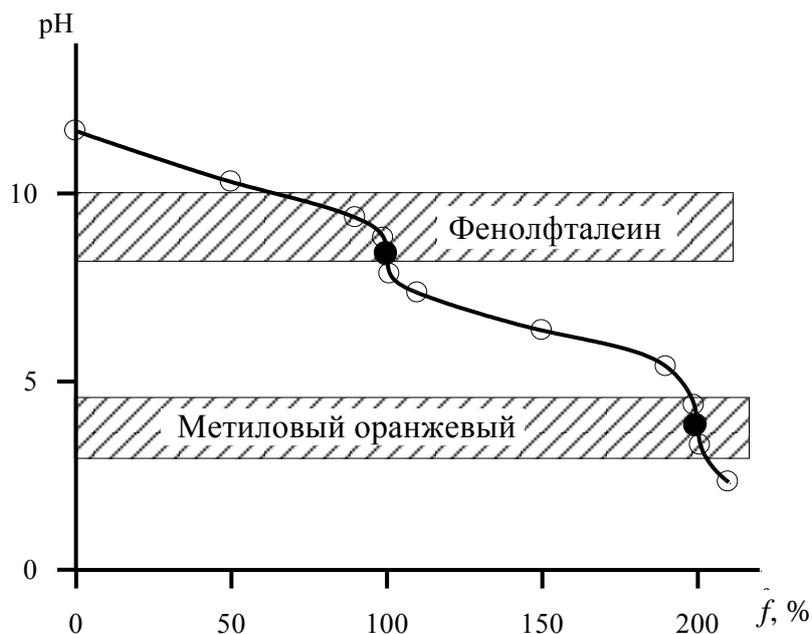


Рис. 4.3. Кривая титрования 0,1 н. раствора K_2CO_3 0,1 н. раствором HCl

Для фиксирования второй т. э. пригоден метиловый оранжевый ($\Delta pH = 3,1-4,4$). В этом случае $f_{\text{экв}}(K_2CO_3)$ равен $1/2$.

Приборы и посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор HCl , индикаторы – фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Выполнение работы. В мерную колбу у лаборантов получают анализируемый раствор, доводят объем до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Аликвотную часть анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу. Прибавляют 1–2 капли индикатора (фенолфталеина или метилового оранжевого) и титруют стандартным раствором HCl до изменения окраски индикатора.

Титрование с каждым индикатором повторяют не менее четырех раз до получения трех сходимых результатов. По полученным результатам рассчитывают массу K_2CO_3 в анализируемом растворе, г.

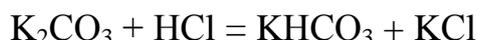
Пример оформления отчета по лабораторной работе № 5

Дата

Лабораторная работа № 5
Определение содержания K_2CO_3

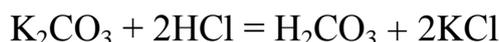
Цель работы: определить массу K_2CO_3 в растворе, г.

Сущность работы. На кривой титрования K_2CO_3 наблюдается два скачка. Первый скачок соответствует уравнению



и отвечает переходу окраски фенолфталеина. Фактор эквивалентности K_2CO_3 в этой реакции равен 1.

Второй скачок на кривой титрования K_2CO_3 раствором HCl соответствует уравнению



и отвечает переходу окраски метилового оранжевого. Фактор эквивалентности K_2CO_3 в этом случае равен $1/2$.

Посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор HCl , индикаторы – фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Экспериментальные данные. Полученный анализируемый раствор довели до метки дистиллированной водой, тщательно перемешали. $V_{p-ра} = 100,0$ мл. Для титрования отобрали аликвотную часть анализируемого раствора ($V_{ал} = 10,0$ мл). Провели титрование с двумя индикаторами (фенолфталеином и метиловым оранжевым).

Результаты титрования в присутствии фенолфталеина

$V(\text{анализ. р-ра}), \text{мл}$	$V(HCl), \text{мл}$
10,0	8,3
10,0	8,2
10,0	8,3
10,0	8,0

Средний объем раствора HCl , пошедший на титрование пробы с фенолфталеином:

$$V_{cp} = \frac{8,3 + 8,2 + 8,3}{3} = 8,27 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора K_2CO_3 по результатам титрования в присутствии фенолфталеина:

$$C(^{1/1}K_2CO_3) \cdot V(K_2CO_3) = C(^{1/1}HCl) \cdot V(HCl),$$
$$C(^{1/1}K_2CO_3) = \frac{8,27 \cdot 0,09932}{10,0} = 0,08214 \text{ моль/л.}$$

Расчет массы K_2CO_3 :

$$m(K_2CO_3) = 0,08214 \cdot 0,1 \cdot 138,213 \cdot 1 = \mathbf{1,1353 \text{ г.}}$$

Результаты титрования в присутствии метилового оранжевого

$V(\text{анализ. р-ра}), \text{ мл}$	$V(\text{HCl}), \text{ мл}$
10,0	16,6
10,0	16,6
10,0	16,5
10,0	16,2

Средний объем раствора HCl, пошедший на титрование пробы в присутствии метилового оранжевого:

$$V_{\text{ср}} = \frac{16,6 + 16,6 + 16,5}{3} = 16,57 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора K_2CO_3 по результатам титрования с метиловым оранжевым:

$$C(\frac{1}{2} K_2CO_3) \cdot V(K_2CO_3) = C(\frac{1}{1} \text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

$$C(\frac{1}{2} K_2CO_3) = \frac{16,57 \cdot 0,09932}{10,0} = 0,1646 \text{ моль/л.}$$

Расчет массы K_2CO_3 :

$$m(K_2CO_3) = 0,1646 \cdot 0,1 \cdot 138,213 \cdot \frac{1}{2} = \mathbf{1,1375 \text{ г.}}$$

Истинный результат:

$$m(K_2CO_3) = 1,1361 \text{ г.}$$

Погрешность определений:

$$\delta_1 = \frac{1,1353 - 1,1361}{1,1361} 100 = -0,07\%;$$

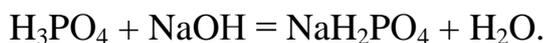
$$\delta_2 = \frac{1,1375 - 1,1361}{1,1361} 100 = 0,12\%.$$

Лабораторная работа № 6 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ H_3PO_4**

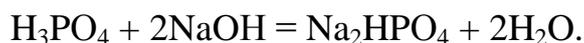
Цель работы: определить массу H_3PO_4 в растворе, г.

Сущность работы. H_3PO_4 является трехосновной кислотой с константами кислотности: $K_{a,1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a,2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a,3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$. Поскольку значение $K_{a,3} < 10^{-7}$ и отношение $K_{a,1}/K_{a,2} \sim 10^5$, то на кривой титрования H_3PO_4 наблюдается два скачка титрования (рис. 4.4).

Первый скачок соответствует оттитровыванию кислоты по первой ступени:



Второй скачок соответствует оттитровыванию H_3PO_4 по второй ступени:



Первая т. э. соответствует $\text{pH} = 4,5$. В этой области лежит интервал перехода окраски метилового оранжевого ($\Delta\text{pH} = 3,1-4,4$).

Вторая т. э. соответствует $\text{pH} = 9,2$. В этой области лежит интервал перехода окраски фенолфталеина ($\Delta\text{pH} = 8-10$).

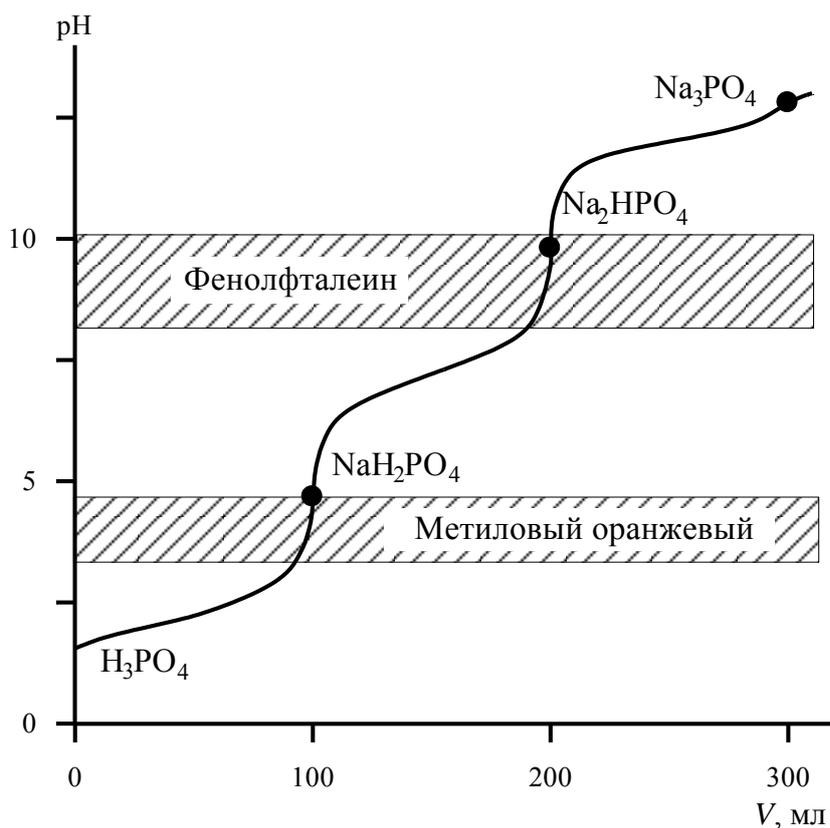


Рис. 4.4. Кривая титрования 0,1 н. раствора H_3PO_4

0,1 н. раствором NaOH

Таким образом, с метиловым оранжевым H_3PO_4 оттитровывается щелочью как одноосновная кислота, а с фенолфталеином – как двухосновная. Фактор эквивалентности H_3PO_4 при титровании с метиловым оранжевым равен 1, а с фенолфталеином – $1/2$.

Приборы и посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор NaOH, индикаторы – фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Выполнение работы. В мерную колбу у лаборантов получают анализируемый раствор. Дистиллированной водой доводят объем раствора до метки, тщательно перемешивают. Ополаскивают и заполняют бюретку щелочью. Отбирают пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора из мерной колбы и переносят в коническую колбу для титрования. Прибавляют 1–2 капли индикатора (метилового оранжевого или фенолфталеина) и титруют стандартным раствором щелочи до перехода окраски. Титрование с каждым индикатором проводят не менее четырех раз до получения трех сходимых результатов.

По полученным результатам рассчитывают массу H_3PO_4 в анализируемом растворе, г.

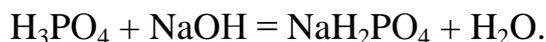
Пример оформления отчета по лабораторной работе № 6

Дата

Лабораторная работа № 6
Определение содержания H_3PO_4

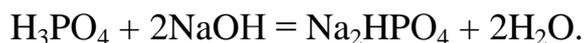
Цель работы: определить массу H_3PO_4 в растворе, г.

Сущность работы. H_3PO_4 является трехосновной кислотой, на кривой титрования которой наблюдается два скачка титрования. При титровании с метиловым оранжевым протекает реакция



Фактор эквивалентности H_3PO_4 в этой реакции равен 1.

Второй скачок соответствует оттитровыванию H_3PO_4 по второй ступени и отвечает переходу окраски фенолфталеина.



Фактор эквивалентности H_3PO_4 в этом случае равен $1/2$.

Посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор NaOH, индикаторы – фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Экспериментальные данные. Анализируемый раствор получили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, довели объем раствора до метки и содержимое колбы тщательно перемешали. Для титрования отобрали аликвотные части анализируемого раствора ($V_{ал} = 10,0$ мл.). Провели титрование с двумя индикаторами (фенолфталеином и метиловым оранжевым).

Результаты титрования в присутствии метилового оранжевого

$V(\text{анализ. р-ра}), \text{мл}$	$V(\text{NaOH}), \text{мл}$
10,0	6,5
10,0	6,7
10,0	6,5
10,0	6,6

Средний объем раствора NaOH, пошедший на титрование пробы в присутствии метилового оранжевого:

$$V_{\text{ср}} = \frac{6,5 + 6,5 + 6,6}{3} = 6,53 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора H_3PO_4 по результатам титрования с метиловым оранжевым:

$$C(^{1/1}\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V(\text{H}_3\text{PO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

$$C(^{1/1}\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0,1019 \cdot 6,53}{10,0} = 0,06649 \text{ моль/л.}$$

Расчет массы H_3PO_4 :

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,06649 \cdot 0,1 \cdot 97,9953 \cdot 1 = \mathbf{0,6516 \text{ г.}}$$

Результаты титрования в присутствии фенолфталеина

$V(\text{анализ. р-ра}), \text{мл}$	$V(\text{NaOH}), \text{мл}$
10,0	12,4
10,0	12,3
10,0	12,3
10,0	12,5

Средний объем раствора NaOH, пошедший на титрование пробы с фенолфталеином:

$$V_{\text{cp}} = \frac{12,4 + 12,3 + 12,3}{3} = 12,33 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора H_3PO_4 по результатам титрования с фенолфталеином:

$$C(\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V(\text{H}_3\text{PO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

$$C(\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0,1019 \cdot 12,33}{10,0} = 0,1256 \text{ моль/л.}$$

Расчет массы H_3PO_4 :

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1256 \cdot 0,1 \cdot 97,9953 \cdot \frac{1}{2} = \mathbf{0,6156 \text{ г.}}$$

Истинный результат:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,6442 \text{ г.}$$

Погрешность определений:

$$\delta_1 = \frac{0,6516 - 0,6442}{0,6442} 100 = 1,14\%;$$

$$\delta_2 = \frac{0,6156 - 0,6442}{0,6442} 100 = -4,32\%.$$

Лабораторная работа № 7 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СОЛЕЙ АММОНИЯ** **МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ**

Цель работы: определить массу хлорида аммония в анализируемом растворе методом обратного титрования, г.

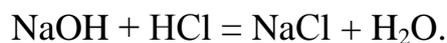
Сущность работы. По теории Бренстеда – Лоури ион аммония NH_4^+ является очень слабой кислотой ($\text{pK}_a = 9,24$), поэтому прямое титрование его невозможно. Поэтому содержание солей аммония определяют методом обратного титрования.

Определение основано на том, что к анализируемому раствору соли аммония добавляют *точно отмеренный*, но заведомо *избыточ-*

ный объем стандартного раствора NaOH и нагревают смесь до полного удаления аммиака:



Непрореагировавший избыток NaOH титруют стандартным раствором HCl в присутствии метилового оранжевого:



Приборы и посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования; электрическая плитка.

Реактивы: стандартный раствор NaOH, стандартный раствор HCl, индикатор – метиловый оранжевый, универсальная индикаторная бумага.

Выполнение работы. Анализируемый раствор получают в мерную колбу объемом 100,0 мл, доводят объем раствора до метки и содержимое колбы тщательно перемешивают. В 2–3 конические колбы переносят одинаковые аликвоты анализируемого раствора и добавляют в каждую из них пипеткой по два таких же объема стандартного раствора NaOH.

Растворы кипятят на плитке до полного удаления аммиака. Полноту удаления контролируют по универсальной индикаторной бумаге. Для этого смоченную дистиллированной водой полоску индикаторной бумаги вносят в пары над кипящим в колбе раствором. Если индикаторная бумага не синееет, то NH₃ полностью удален. Колбы снимают с электроплитки и охлаждают до комнатной температуры. Затем проводят титрование стандартным раствором HCl, добавив 1–2 капли метилового оранжевого. По полученным результатам рассчитывают массу NH₄Cl в анализируемом растворе, г.

Пример оформления отчета по лабораторной работе № 7

Дата

Лабораторная работа № 7
Определение содержания солей аммония
методом обратного титрования

Цель работы: определить массу хлорида аммония в анализируемом растворе методом обратного титрования, г.

Сущность работы. Определение проводится методом обратного титрования и описывается следующими реакциями:





Приборы и посуда: мерная колба; пипетка; бюретка; конические колбы для титрования; электрическая плитка.

Реактивы: стандартный раствор NaOH, стандартный раствор HCl, индикатор – метиловый оранжевый, универсальная индикаторная бумага.

Экспериментальные данные. Анализируемый раствор получили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, довели объем раствора до метки и содержимое колбы тщательно перемешали. В конические колбы поместили пипеткой по 10,0 мл анализируемого раствора и 20,0 мл стандартного раствора NaOH. Растворы нагрели на плитке до полного удаления аммиака, охладили и оттитровали с метиловым оранжевым.

Результаты титрования в присутствии метилового оранжевого

V(анализ. р-ра), мл	V(HCl), мл
10,0	5,8
10,0	5,7
10,0	5,8
10,0	5,7

Средний объем раствора HCl:

$$V_{\text{cp}} = \frac{5,8 + 5,7 + 5,8 + 5,7}{4} = 5,75 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет по методу обратного титрования проводили по формуле

$$\begin{aligned} v(\text{NH}_4\text{Cl}) &= v(\text{NaOH}) - v(\text{HCl}) = \\ &= 0,1019 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} - 0,08099 \cdot 5,75 \cdot 10^{-3} = 1,5723 \cdot 10^{-3} \text{ моль.} \end{aligned}$$

$1,5723 \cdot 10^{-3}$ моль NH_4Cl содержалось в аликвоте (10,0 мл) анализируемого раствора, тогда в мерной колбе (100,0 мл) – 0,015723 моль.

Расчет массы NH_4Cl :

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,015723 \cdot 53,492 = \mathbf{0,8411 \text{ г.}}$$

Истинный результат:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,8275 \text{ г.}$$

Погрешность определения:

$$\delta_1 = \frac{0,8411 - 0,8275}{0,8275} 100 = 1,64\%.$$

Вопросы для самоподготовки

1. Как определяют фактор эквивалентности в кислотно-основном титровании? Приведите примеры.
2. В каких координатах строят кривые кислотно-основного титрования?
3. Что такое прямое титрование? Приведите формулу для расчета результатов титрования.
4. В чем сущность обратного титрования? В каких случаях его используют? Приведите формулу для расчета результатов титрования.
5. Что такое установочные вещества и какие требования к ним предъявляются?
6. Какие способы приготовления первичных стандартных растворов вы знаете? Приведите примеры первичных стандартных растворов, используемых в кислотно-основном титровании.
7. Что такое вторичные стандартные растворы? Приведите примеры вторичных стандартных растворов, используемых в кислотно-основном титровании.
8. При каком условии возможно раздельное титрование многоосновных кислот по ступеням? Можно ли оттитровать по ступеням щавелевую кислоту?
9. Почему содержание NH_4Cl в анализируемом растворе определяют методом обратного, а не прямого титрования?
10. Какие факторы влияют на величину скачка кривой кислотно-основного титрования?
11. Почему в методе кислотно-основного титрования нельзя титровать нагретые растворы?
12. Предложите индикатор для фиксирования конечной точки титрования муравьиной кислоты стандартным раствором NaOH .
13. Предложите индикатор для фиксирования конечной точки титрования гидроксида аммония стандартным раствором HCl .
14. Предложите индикаторы для определения содержания K_2CO_3 при его титровании стандартным раствором HCl .

5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

5.1. Основные положения

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций (ОВР).

В качестве титрантов используют растворы окислителей (окислительное титрование) и восстановителей (восстановительное титрование). Обычно рекомендуется готовить стандартные растворы с концентрацией эквивалента 0,05 моль/л.

Фактор эквивалентности в окислительно-восстановительном титровании показывает, какая доля частицы соответствует одному электрону в полуреакции.

5.2. Перманганатометрия

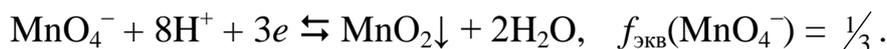
В основе перманганатометрического титрования лежит окислительно-восстановительный процесс с участием окислительно-восстановительной пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Реакцию, как правило, проводят в кислой среде, так как в результате реакции образуются почти бесцветные ионы Mn^{2+} :



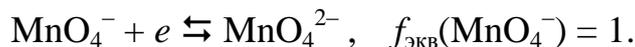
При окислении в нейтральной или щелочной среде выпадает темно-бурый осадок MnO_2 , сильно затрудняющий фиксирование точки эквивалентности. Кроме того, окислительная способность перманганата калия в кислой среде гораздо выше ($E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$), чем в нейтральной ($E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{MnO}_2} = 0,59 \text{ В}$) и количество титруемых им восстановителей в первом случае значительно больше, чем во втором.

В зависимости от pH среды $f_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-)$ может принимать различные значения. При окислении в кислой среде $f_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$, так как в полуреакции принимает участие пять электронов.

При окислении в нейтральной среде протекает следующая реакция:



При окислении в щелочной среде –



Рабочие растворы метода:

- KMnO_4 ;
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и оксалаты;
- растворы других восстановителей (соли Fe^{2+} и др.).

Вспомогательные растворы метода:

- H_2SO_4 – для создания сильноокислой среды;
- смесь Рейнгарда – Циммермана – для титрования в присутствии хлорид-ионов.

Для перманганатометрических определений рекомендуется применять 0,05 н. раствор KMnO_4 . Конечную точку титрования определяют без индикатора по появлению собственной фиолетовой окраски перманганат-иона.

5.3. Иодометрия

Иодометрией называется метод окислительно-восстановительного титрования, при котором о количестве определяемого вещества судят по количеству поглощенного или выделенного иода.

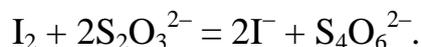
Полуреакция, лежащая в основе метода:



В иодометрических определениях применяют и иод (в качестве окислителя), и иодид-ионы (в качестве восстановителя).

Для фиксирования конечной точки титрования используют в качестве индикатора крахмал, образующий с иодом соединение интенсивно синего цвета. Обычно применяют свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала. При титровании стандартным раствором иода крахмал добавляют в титруемый раствор в начале титрования.

Определения с применением иодида проводят титрованием заместителя. К анализируемому раствору добавляют избыток иодида, а затем выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. При этом образуется тетраионат-ион:



Раствор тиосульфата натрия является вторичным стандартным раствором. Его стандартизацию проводят по дихромату калия. При использовании иодида крахмал добавляют вблизи конечной точки титрования, когда основное количество выделившегося иода уже оттитровано. Это связано с тем, что крахмал образует очень прочное соединение с иодом, что ведет к перерасходу тиосульфата натрия.

5.4. Практические работы

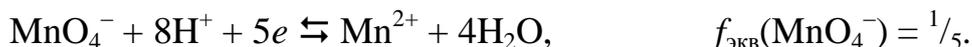
Лабораторная работа № 8 СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Цель работы: установить точную концентрацию раствора KMnO_4 .

Сущность работы. Точную концентрацию раствора перманганата калия устанавливают через 8–10 дней после его приготовления. За это время происходит окисление восстановителей, присутствующих в дистиллированной воде (пыль, следы органических соединений), и концентрация KMnO_4 стабилизируется. В качестве установочных веществ для стандартизации используют: щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, оксалат калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые устойчивы при хранении. Титрование оксалат-ионов перманганатом калия проводят в сильно кислой среде, добавляя H_2SO_4 :



В соответствии с полуреакциями факторы эквивалентности реагирующих веществ равны:



Реакция взаимодействия перманганата калия с оксалат-ионами относится к типу автокаталитических. Она катализируется ионами Mn^{2+} . Первые капли перманганата калия обесцвечиваются медленно даже в горячем растворе. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает и скорость реакции увеличивается.

Титрование ведут в сильноокислой среде, которую создают, добавляя избыток H_2SO_4 . Нельзя использовать для подкисления растворы HCl и HNO_3 , так как в их присутствии протекают побочные реакции.

Нагревание титруемого раствора способствует увеличению скачка титрования.

Приборы и посуда: электрическая плитка; мерный цилиндр (10–20 мл); пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: раствор KMnO_4 ~0,05 н., $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (х. ч.), 2 н. раствор H_2SO_4 . В отдельных случаях можно использовать стандартный раствор щавелевой кислоты, приготовленный из фиксанала, с концентрацией $C(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1000$ моль/л.

Выполнение работы. Промывают и заполняют бюретку раствором KMnO_4 и устанавливают уровень жидкости на нулевом делении бюретки. Отсчеты объемов при титровании перманганатом калия целесообразно делать по верхнему уровню мениска из-за интенсивной окраски титранта.

В коническую колбу для титрования помещают 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , отмеренного при помощи мерного цилиндра, и нагревают содержимое колбы до $80\text{--}85^\circ\text{C}$ (раствор нельзя доводить до кипения во избежание выделения раздражающих паров). К горячему раствору в колбе приливают аликвотную часть стандартного раствора щавелевой кислоты или оксалата и титруют раствором KMnO_4 , прибавляя очередную каплю только после того, как исчезнет окраска от предыдущей. Титрование считают законченным, если слабо-розовая окраска раствора не исчезает в течение 30 с. Все результаты записывают в рабочий журнал. Титрование проводят не менее четырех раз до получения воспроизводимых результатов и рассчитывают точную концентрацию раствора KMnO_4 .

Пример оформления отчета по лабораторной работе № 8

Дата

Лабораторная работа № 8
Стандартизация рабочего раствора KMnO_4

Цель работы: установить точную концентрацию раствора KMnO_4 .

Сущность работы. Для стандартизации раствора KMnO_4 использовали первичный стандартный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с концентрацией 0,1000 моль/л, приготовленный из стандарт-титра.

При титровании протекает реакция



В соответствии с полуреакциями факторы эквивалентности реагирующих веществ равны:



Приборы и посуда: электрическая плитка; мерный цилиндр (10–20 мл); пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: раствор KMnO_4 ~0,05 н., стандартный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2 н. раствор H_2SO_4 .

Экспериментальные данные. Для стандартизации раствора перманганата калия использовали стандартный 0,1000 н. раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, приготовленный из фиксанала.

В колбу для титрования поместили 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , нагрели содержимое колбы, прибавили 5,0 мл стандартного раствора щавелевой кислоты с концентрацией $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1000$ моль/л и оттитровали раствором KMnO_4 до появления розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Результаты титрования.

$V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, мл	$V(\text{KMnO}_4)$, мл
5,0	9,8
5,0	9,9
5,0	9,6
5,0	9,8

Средний объем раствора KMnO_4 :

$$V_{\text{cp}} = \frac{9,8 + 9,9 + 9,8}{3} = 9,83 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора KMnO_4 :

$$C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4),$$

$$C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{0,1000 \cdot 5,0}{9,83} = \mathbf{0,05086 \text{ моль/л.}}$$

Расчет титра раствора KMnO_4 :

$$T(\text{KMnO}_4) = \frac{C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot M_r(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)}{1000} = \frac{0,05086 \cdot 31,6075}{1000} = \mathbf{0,001608 \text{ г/мл.}}$$

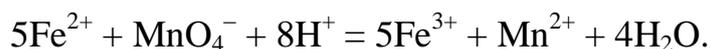
Расчет титра раствора KMnO_4 по щавелевой кислоте:

$$T(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \cdot M_r(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000} = \frac{0,05086 \cdot 45,018}{1000} = \mathbf{0,002290 \text{ г/мл.}}$$

Лабораторная работа № 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (II)

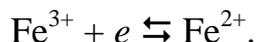
Цель работы: определить массу железа (II) или соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе, г.

Сущность работы. Определение основано на окислении железа (II) перманганатом калия в кислой среде:



Реакция протекает быстро и без нагревания. В титруемый раствор добавляют в качестве маскирующего агента 3–4 мл ортофосфорной кислоты, образующей с окрашенными в желтый цвет ионами Fe^{3+} бесцветные комплексы $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$. Благодаря этому более отчетливо наблюдается переход окраски от бесцветной к розовой. Кроме того, связывание ионов Fe^{3+} в прочные фосфатные комплексы способствует снижению потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и, как результат, увеличению скачка титрования.

Фактор эквивалентности Fe^{2+} в этой реакции равен 1 в соответствии с полуреакцией



Приборы и посуда: мерная колба; мерные цилиндры (100 мл и 10–20 мл), пипетка; бюретка; колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор KMnO_4 , 2 н. раствор H_2SO_4 , H_3PO_4 (конц.).

Выполнение работы. Анализируемый раствор получают в мерную колбу. К содержимому колбы прибавляют 20–40 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . Затем доводят водой объем раствора до метки, тщательно перемешивают. Ополаскивают и заполняют бюретку раствором перманганата. Отбирают пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора из мерной колбы и переносят в колбу для титрования. Перед титрованием в раствор вводят ортофосфорную кислоту (3–4 капли). Титруют до появления слабо-розовой окраски, вызываемой одной избыточной каплей раствора перманганата калия.

Титруют не менее четырех раз до получения сходимых результатов. По полученным данным рассчитывают массу железа (II) или соли Мора в анализируемом растворе, г.

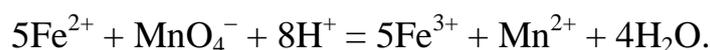
Пример оформления отчета по лабораторной работе № 9

Дата

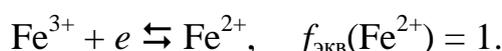
Лабораторная работа № 9
Определение содержания железа (II)

Цель работы: определить массу железа (II) или соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе.

Сущность работы. Определение основано на окислении железа (II) перманганатом калия в кислой среде:



В соответствии с полуреакцией



Приборы и посуда: мерная колба; мерные цилиндры (100 мл и 10–20 мл), пипетка; бюретка; колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор KMnO_4 , 2 н. раствор H_2SO_4 , H_3PO_4 (конц.).

Экспериментальные данные. К анализируемому раствору, полученному в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, прибавили ~30 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . Объем раствора довели до метки дистиллированной водой, перемешали. В коническую колбу для титрования поместили аликвоту (10,0 мл) анализируемого раствора, прибавили 3–4 капли концентрированной ортофосфорной кислоты и оттитровали раствором перманганата калия.

Результаты титрования.

$V(\text{анализ. р-ра}), \text{мл}$	$V(\text{KMnO}_4), \text{мл}$
10,0	7,7
10,0	7,7
10,0	7,6
10,0	7,5

Средний объем раствора KMnO_4 :

$$V_{\text{ср}} = \frac{9,8 + 9,9 + 9,8}{3} = 9,83 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора Fe^{2+} :

$$C(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = C(\frac{1}{1} \text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+}),$$

$$C(\frac{1}{1} \text{Fe}^{2+}) = \frac{0,05086 \cdot 7,67}{10,0} = 0,03901 \text{ моль/л,}$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) = 0,03901 \cdot 0,1 \cdot 55,847 = \mathbf{0,2178 \text{ г.}}$$

Истинный результат:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = 0,2200 \text{ г.}$$

Погрешность определения:

$$\delta_1 = \frac{0,2178 - 0,2200}{0,2200} 100 = -1,00\%.$$

$$m(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,03901 \cdot 0,1 \cdot 374,098 = \mathbf{1,4594 \text{ г.}}$$

Истинный результат:

$$m(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1,4737 \text{ г.}$$

Погрешность определения:

$$\delta_1 = \frac{1,4594 - 1,4737}{1,4737} 100 = -0,97\%.$$

Лабораторная работа № 10 **СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА** **ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ**

Цель работы: установить точную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Сущность работы. Кристаллический тиосульфат натрия содержит кристаллизационную воду $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, количество которой может меняться со временем. Непостоянный состав вещества не позволяет готовить стандартный раствор по точной навеске. В водном растворе ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ разлагаются под влиянием угольной кислоты, растворенной в воде, а также окисляются кислородом воздуха. Поэтому точную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают через 8–10 дней после его приготовления. В качестве установочных веществ для стандартизации рабочего раствора тиосульфата натрия используют стандартные растворы дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, иода I_2 и др.

Стандартные растворы дихромата калия можно приготовить по точной навеске или из стандарт-титров.

Стандартизацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с применением дихромата калия проводят методом замещения. К определенному количеству $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавляют избыток иодида калия и кислоты, затем выделенный I_2 оттитровывают раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



В соответствии с полуреакциями факторы эквивалентности реагирующих веществ равны:



По закону эквивалентов количество молей эквивалента дихромата калия при титровании I_2 равно количеству молей эквивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$v(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = v(1/2 \text{I}_2) = v(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Приборы и посуда: мерный цилиндр (100 мл, 10–20 мл); пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ~0,05 н., 10%-ный раствор KI , стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2 н. раствор H_2SO_4 , раствор крахмала.

Выполнение работы. Промывают и заполняют бюретку стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Устанавливают уровень жидкости на нулевом делении бюретки.

В коническую колбу для титрования помещают 10–15 мл раствора KI , отмеренного мерным цилиндром. Объем раствора KI должен быть одинаков для всех параллельных определений. Затем в колбу с помощью цилиндра добавляют 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . К полученной смеси приливают аликвотную часть (10,0 мл) стандартного раствора дихромата калия и накрывают колбу часовым стеклом для предупреждения потерь иода в результате улетучивания. Приготовленную смесь помещают на 5 мин в темное место.

Далее в колбу прибавляют 100 мл воды и титруют при интенсивном перемешивании раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до бледно-желтой окраски. Затем прибавляют раствор крахмала и продолжают титрование до исчезновения интенсивно-синей окраски.

Результаты титрования записывают в рабочий журнал. На основании сходимых результатов рассчитывают точную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л.

Пример оформления отчета по лабораторной работе № 10

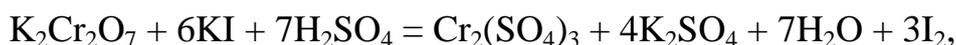
Дата

Лабораторная работа № 10
Стандартизация рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Цель работы: установить точную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Сущность работы. В качестве установочного вещества для стандартизации раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ использовали дихромат калия.

Реакции, лежащие в основе определения:



Факторы эквивалентности реагирующих веществ равны:



По закону эквивалентов

$$v(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = v(1/2 \text{I}_2) = v(1/1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Приборы и посуда: мерный цилиндр (100 мл, 10–20 мл); пипетка; бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ~0,05 н., 10%-ный раствор KI , стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2 н. раствор H_2SO_4 , раствор крахмала.

Экспериментальные данные. В колбу для титрования поместили ~12 мл раствора KI и 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 , прибавили 5,0 мл стандартного раствора дихромата калия с концентрацией $C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1000$ моль/л. Колбу накрыли часовым стеклом, оставили на 5 мин в темном месте. Прибавили ~100 мл H_2O , оттитровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вблизи точки эквивалентности использовали индикатор – раствор крахмала.

Результаты титрования.

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, мл	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл
5,0	10,9
5,0	10,9
5,0	10,8
5,0	10,8

Средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$V_{\text{cp}} = \frac{10,9 + 10,9 + 10,8 + 10,8}{4} = 10,85 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$v\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = v\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = v\left(\frac{1}{1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right),$$
$$C\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \cdot V\left(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = C\left(\frac{1}{1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) \cdot V\left(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right),$$

$$C\left(\frac{1}{1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) = \frac{0,1000 \cdot 5,0}{10,85} = \mathbf{0,04608 \text{ моль/л.}}$$

Расчет титра раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$T\left(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) = \frac{C\left(\frac{1}{1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) \cdot M_r\left(\frac{1}{1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right)}{1000}$$
$$= \frac{0,04608 \cdot 158,11}{1000} = \mathbf{0,007286 \text{ г/мл.}}$$

Расчет титра раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по железу (III):

$$T\left(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{3+}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) \cdot M_r\left(\frac{1}{1}\text{Fe}^{3+}\right)}{1000}$$
$$= \frac{0,04608 \cdot 55,846}{1000} = \mathbf{0,002573 \text{ г/мл.}}$$

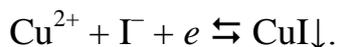
Лабораторная работа № 11 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ (II)**

Цель работы: определить массу меди (II) или соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в пробе, г.

Сущность работы. Определение меди (II) основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} с иодид-ионами с последующим титрованием выделившегося иода стандартным раствором тиосульфата натрия:



Фактор эквивалентности Cu^{2+} в этой реакции равен 1 в соответствии с полуреакцией



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ при комнатной температуре равен $E^0 = 0,153$ В, что меньше E^0 редокс-пары $\text{I}_2/2\Gamma$, равного 0,536 В. Поэтому при комнатной температуре медь (II) не должна была окислять иодид-ионы. Однако в реакции образуется осадок CuI , в результате чего концентрация Cu^+ существенно снижается, реальный потенциал редокс-пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ становится равным 0,8 В и равновесие реакции смещается в сторону образования Cu (I).

Реакцию следует проводить в кислой среде для подавления гидролиза ионов меди (II). Для проведения реакции необходим большой избыток раствора KI , который расходуется на

- образование I_2 ;
- связывание Cu^+ в малорастворимое соединение CuI ;
- растворение выделяющегося иода с образованием комплексного соединения KI_3 .

Приборы и посуда: мерная колба (100,0 мл); мерные цилиндры (100 мл и 10–20 мл), пипетка (10,0 мл); бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10%-ный раствор KI , 2 н. раствор H_2SO_4 , раствор крахмала.

Выполнение работы. Анализируемый раствор получают в мерную колбу вместимостью 100,0 мл. Затем доводят водой объем раствора до метки, тщательно перемешивают. Переносят пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора в колбу для титрования. К содержимому колбы прибавляют 3 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 10–15 мл раствора KI . Накрыв колбу часовым стеклом, оставляют смесь на 5 мин в темном месте для завершения реакции. Выделившийся I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при интенсивном перемешивании.

Для фиксирования конечной точки титрования используют раствор крахмала.

Титруют не менее четырех раз до получения сходимых результатов. По полученным данным рассчитывают массу меди (II) или ее соли в анализируемой пробе, г.

Пример оформления отчета по лабораторной работе № 11

Дата

Лабораторная работа № 11
Определение содержания меди (II)

Цель работы: определить массу меди (II) или соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворе, г.

Сущность работы. Определение меди (II) основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} с иодид-ионами с последующим титрованием выделившегося иода стандартным раствором тиосульфата натрия:



В соответствии с полуреакцией



Приборы и посуда: мерная колба (100,0 мл); мерные цилиндры (100 мл и 10–20 мл), пипетка (10,0 мл); бюретка; конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 10%-ный раствор KI, 2 н. раствор H_2SO_4 , раствор крахмала.

Экспериментальные данные. Анализируемый раствор в мерной колбе объемом 100,0 мл довели до метки дистиллированной водой и перемешали. В колбу для титрования поместили 10,0 мл анализируемого раствора, прибавили 3 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 10–15 мл раствора KI. Накрыв колбу часовым стеклом, оставили смесь на 5 мин в темном месте.

Выделившийся I_2 оттитровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Результаты титрования.

$V(\text{анализ. р-ра}), \text{мл}$	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{мл}$
10,0	7,0
10,0	7,0
10,0	7,1
10,0	7,2

Средний объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$V_{\text{cp}} = \frac{7,0 + 7,0 + 7,0}{3} = 7,03 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора Cu^{2+} :

$$\begin{aligned} \nu(^{1/1}\text{Cu}^{2+}) &= \nu(\frac{1}{2}\text{I}_2) = \nu(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \\ C(^{1/1}\text{Cu}^{2+}) \cdot V(\text{Cu}^{2+}) &= C(^{1/1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \\ C(^{1/1}\text{Cu}^{2+}) &= \frac{0,04608 \cdot 7,03}{10,0} = 0,03239 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = 0,03239 \cdot 0,1 \cdot 63,546 = \mathbf{0,2059 \text{ г.}}$$

Истинный результат:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = 0,2053 \text{ г.}$$

Погрешность определения:

$$\delta_1 = \frac{0,2059 - 0,2053}{0,2053} 100 = 0,29\%.$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,03239 \cdot 0,1 \cdot 249,685 = \mathbf{0,8087 \text{ г.}}$$

Истинный результат:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,8067 \text{ г.}$$

Погрешность определения:

$$\delta_1 = \frac{0,8087 - 0,8067}{0,8067} 100 = 0,25\%.$$

Вопросы для самоподготовки

1. Какие способы фиксирования конечной точки титрования вы использовали при выполнении лабораторных работ по окислительно-восстановительному титрованию?
2. Приведите примеры первичных и вторичных стандартных растворов в перманганометрии, укажите их факторы эквивалентности и напишите соответствующие полуреакции.
3. Приведите примеры вспомогательных растворов в перманганометрии, укажите их роль.

4. Какие условия (температура, pH, скорость добавления титранта) необходимо соблюдать при титровании раствора щавелевой кислоты раствором KMnO_4 ?

5. Какова роль фосфорной кислоты в перманганатометрическом определении солей железа (II)?

6. Приведите примеры первичных и вторичных стандартных растворов в иодометрии, укажите их факторы эквивалентности и напишите соответствующие полуреакции.

7. Приведите примеры вспомогательных растворов в иодометрии, укажите их роль.

8. Напишите реакции, используемые для стандартизации раствора тиосульфата натрия, укажите факторы эквивалентности реагентов.

9. Приведите примеры титрования по заместителю в выполненных вами лабораторных работах. Приведите формулу для расчета результатов анализа.

10. Почему при проведении иодометрических определений необходимо избегать действия света и температуры?

11. Почему в иодометрическом определении меди (II) используют большой избыток раствора KI ?

12. Как определяют фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента в окислительно-восстановительном титровании?

13. Укажите факторы эквивалентности KMnO_4 в кислой, нейтральной и щелочной средах? Запишите уравнения полуреакций.

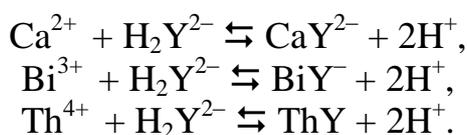
14. В каком случае возможно использование безиндикаторного титрования?

6. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

6.1. Основные положения

Комплексонометрическое титрование основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбонowymi кислотами и их солями (комплексонами). Наибольшее распространение получила этилендиаминтетрауксусная кислота H_4Y . Из-за низкой растворимости этой кислоты обычно используют ее натриевую соль – Na_2H_2Y (ЭДТА).

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА можно представить следующими уравнениями:



Особенности образования комплексонатов ионов металлов:

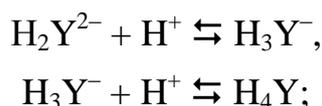
– независимо от заряда иона металла всегда образуются комплексы состава 1 : 1;

– в результате реакции выделяются 2 иона H^+ , поэтому $f_{\text{экв}}(\text{ЭДТА}) = 1/2$ и $f_{\text{экв}}(\text{Me}^{n+}) = 1/2$.

– чем больше заряд иона металла, тем более устойчивые комплексонаты образуются.

На степень протекания реакции образования комплексонатов влияют следующие *побочные реакции*:

– протонирование и депротонирование ЭДТА:



– гидролиз ионов металлов:



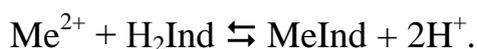
– реакции комплексообразования иона металла с другими лигандами, присутствующими в растворе.

Следовательно, степень протекания реакции комплексообразования зависит от pH раствора и константы устойчивости образующихся комплексонатов. Катионы, образующие устойчивые комплексонаты (например, Fe^{3+}), могут быть оттитрованы в кислых растворах. Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+}

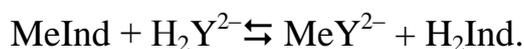
и другие, образующие менее устойчивые комплексоны, титруют в щелочной среде.

Конечную точку титрования чаще всего определяют с помощью металлоиндикаторов. Металлоиндикаторы – хромофорные органические соединения, образующие с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы, причем окраска этих комплексов отличается от окраски свободного индикатора.

Механизм действия металлоиндикаторов заключается в следующем. При добавлении металлоиндикатора к раствору соли металла происходит реакция комплексообразования



При титровании раствором ЭДТА ионы металла переходят из менее устойчивого комплекса с металлоиндикатором в более устойчивый комплекс с ЭДТА:



В результате раствор приобретает окраску свободного индикатора.

Метод комплексометрии применим для анализа широкого круга объектов, поскольку почти все катионы металлов образуют устойчивые комплексоны. Рабочие растворы метода устойчивы. В качестве титрантов метода обычно применяют стандартные водные растворы ЭДТА с молярной концентрацией эквивалента ~0,05 моль/л, а также стандартные растворы сульфата магния или цинка.

6.2. Практические работы

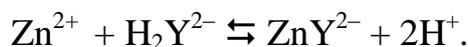
Лабораторная работа № 12

СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА КОМПЛЕКСОНА III

Цель работы: установить точную концентрацию раствора комплексона III (ЭДТА, трилон Б).

Сущность работы. Для приготовления стандартного раствора ЭДТА используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая хорошо растворима в воде. Растворы ЭДТА устойчивы при хранении. В качестве установочных веществ используют соли цинка или магния. Для создания оптимального значения кислотности среды применяют буферные растворы.

Стандартизация основана на реакции взаимодействия комплексона III с ионами цинка в среде аммиачного буфера. Конечную точку титрования фиксируют с помощью индикатора эриохром черного Т:



Лабораторная посуда: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50–100 мл), конические колбы для титрования.

Реактивы: ~0,05 н. раствор комплексона III; кристаллический $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; аммиачный буфер с $\text{pH} = 9$; индикатор эриохром черный Т в смеси с NaCl 1 : 100.

Выполнение работы. Рассчитывают навеску соли $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 0,05 н. раствора. Взвешивают ее на аналитических весах, помещают в мерную колбу, растворяют навеску в дистиллированной воде и доводят объем колбы до метки.

В отдельных случаях раствор комплексона III может быть стандартизирован по растворам солей Zn (II), Mg (II) и других металлов, приготовленным из стандарт-титров.

В колбу для титрования с помощью пипетки Мора переносят aliquотную часть стандартного раствора соли цинка, добавляют 20–25 мл аммиачного буфера и индикатор на кончике шпателя. Титруют раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски раствора в синюю. По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента комплексона III.

Пример оформления отчета по лабораторной работе № 12

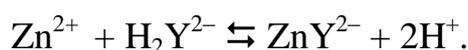
Дата

Лабораторная работа № 12

Стандартизация рабочего раствора комплексона III

Цель работы: установить точную концентрацию раствора комплексона III.

Сущность работы. Определение основано на реакции взаимодействия комплексона III с ионами цинка в среде аммиачного буфера. Конечную точку титрования фиксируют с помощью индикатора эриохром черного Т:



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{Zn}^{2+}) = 1/2.$$

Посуда: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50–100 мл), конические колбы для титрования.

Реактивы: ~0,05 н. раствор комплексона III; стандартный раствор $ZnSO_4$; аммиачный буфер с $pH = 9$; индикатор эриохром черный Т в смеси с $NaCl$ 1 : 100.

Экспериментальные данные. В колбу для титрования с помощью пипетки Мора перенесли 5,0 мл стандартного раствора соли цинка ($C(1/2 Zn^{2+}) = 0,1000$ моль/л), добавили с помощью мерного цилиндра 25 мл аммиачного буфера и индикатор на кончике шпателя. Оттитровали содержимое колбы раствором комплексона III до перехода вино-красной окраски раствора в синюю.

Результаты титрования.

$V(Zn^{2+})$, мл	$V(H_2Y^{2-})$, мл
5,0	10,3
5,0	10,3
5,0	10,4
5,0	10,4

Средний объем раствора H_2Y^{2-} :

$$V_{cp} = \frac{10,3 + 10,3 + 10,4 + 10,4}{4} = 10,35 \text{ мл.}$$

Расчеты определения. Расчет молярной концентрации эквивалента раствора H_2Y^{2-} :

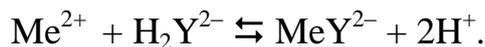
$$C(1/2 Zn^{2+}) \cdot V(Zn^{2+}) = C(1/2 H_2Y^{2-}) \cdot V(H_2Y^{2-})$$

$$C(1/2 H_2Y^{2-}) = \frac{0,1000 \cdot 5,0}{10,35} = \mathbf{0,04831 \text{ моль/л.}}$$

Лабораторная работа № 13 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы: определить общую жесткость воды, ммоль-экв/л.

Сущность работы. Жесткость воды характеризуют молярной концентрацией эквивалента ионов кальция и магния и выражают в ммоль-экв/л. Содержание этих ионов определяют прямым титрованием пробы воды в аммонийном буфере стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохром черного Т:



Лабораторная посуда: бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50–100 мл), конические колбы.

Реактивы: стандартный раствор комплексона III; аммонийный буфер с $\text{pH} = 9$; индикатор эриохром черный Т в смеси с NaCl 1 : 100.

Выполнение работы. Получают анализируемый раствор в коническую колбу. С помощью пипетки Мора отбирают аликвоту 50,0–100,0 мл и переносят в колбу для титрования, прибавляют 25 мл аммиачного буфера, индикатор на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора от сиреневой к синей. По результатам титрования рассчитывают общую жесткость воды, ммоль-экв/л.

Лабораторная работа № 14 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ** **ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ**

Цель работы: определить массу кальция и магния при совместном присутствии в пробе, г.

Сущность работы. Раздельное определение кальция и магния при их совместном присутствии основано на предварительном определении их суммарного содержания титрованием аликвотной части анализируемого раствора в среде аммонийного буфера в присутствии эриохром черного Т. Определение содержания кальция проводят в такой же аликвотной части раствора в присутствии мурексида. Для устранения мешающего влияния магния в последнем случае в раствор добавляют гранулированный NaOH, что позволяет осадить ионы магния в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Лабораторная посуда: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50–100 мл), конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор комплексона III; аммонийный буфер с $\text{pH} = 9$; гранулированный NaOH; индикаторы: эриохром черный Т, мурексид, смесь с NaCl 1 : 100.

Выполнение работы. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Для определения суммарной концентрации ионов кальция и магния аликвоту анализируемого раствора с помощью пипетки Мора помещают в коническую колбу, добавляют цилиндром 20–25 мл аммонийного буфера и

индикатор эриохром черный Т на кончике шпателя. Титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Для определения кальция отбирают такую же аликвоту анализируемого раствора, вносят в него 1–2 гранулы NaOH, мурексид на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски раствора в фиолетовую.

По результатам титрований рассчитывают содержание кальция и магния в растворе, г.

Пример оформления отчета по лабораторной работе № 14

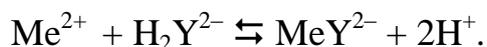
Дата

Лабораторная работа № 14

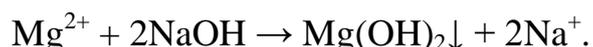
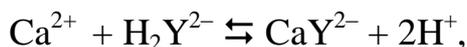
Определение кальция и магния при совместном присутствии

Цель работы: определить массу кальция и магния при совместном присутствии, г.

Сущность работы. Раздельное определение кальция и магния при их совместном присутствии основано на предварительном определении их суммарного содержания титрованием аликвоты анализируемого раствора в среде аммонийного буфера в присутствии эриохром черного Т.



Определение содержания кальция проводят в такой же аликвоте в присутствии мурексида:



Лабораторная посуда: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50–100 мл), конические колбы для титрования.

Реактивы: стандартный раствор комплексона III; аммонийный буфер с pH = 9; гранулированный NaOH; индикаторы: эриохром черный Т, мурексид, смесь с NaCl 1 : 100.

Экспериментальные данные.

1. Анализируемый раствор в мерной колбе объемом 100,0 мл довели до метки дистиллированной водой, содержимое колбы перемешали. Для определения суммарного содержания ионов кальция и магния в коническую колбу для титрования поместили 10,0 мл анализируемого раствора, добавили с помощью мерного цилиндра 25 мл ам-

монийного буферного раствора и индикатор эриохром черный Т. Оттитровали содержимое колбы стандартным раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Результаты титрования.

$V(\text{анализ. р-ра}), \text{мл}$	$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}), \text{мл}$
10,0	12,8
10,0	12,9
10,0	12,8
10,0	12,6

Средний объем раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, пошедшего на реакцию с Ca^{2+} и Mg^{2+} (Me^{2+}):

$$V_{\text{cp}} = \frac{12,8 + 12,9 + 12,80}{3} = 12,83 \text{ мл},$$

$$C(\frac{1}{2}\text{Me}^{2+}) \cdot V(\text{Me}^{2+}) = C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}),$$

$$C(\frac{1}{2}\text{Me}^{2+}) = \frac{0,04831 \cdot 12,83}{10,0} = 0,06198 \text{ моль/л.}$$

2. Для определения кальция такую же аликвоту (10,0 мл) анализируемого раствора поместили в коническую колбу, внесли 2–3 гранулы NaOH , мурексид и оттитровали раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски раствора в фиолетовую.

Результаты титрования.

$V(\text{анализ. р-ра}), \text{мл}$	$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}), \text{мл}$
10,0	5,4
10,0	5,4
10,0	5,3
10,0	5,6

Средний объем раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$:

$$V_{\text{cp}} = \frac{5,4 + 5,4 + 5,3}{3} = 5,37 \text{ мл.}$$

Расчеты определения.

1. Расчет молярной концентрации эквивалента Ca^{2+} :

$$C(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) = C(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}),$$

$$C(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) = \frac{0,04831 \cdot 5,37}{10,0} = 0,02594 \text{ моль/л.}$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0,02594 \cdot 0,1 \cdot (\frac{1}{2} \cdot 40,08) = \mathbf{0,0520 \text{ г.}}$$

Истинный результат:

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 0,0518 \text{ г.}$$

Погрешность определений:

$$\delta_1 = \frac{0,0520 - 0,0518}{0,0518} 100 = 0,39\%.$$

2. Расчет молярной концентрации эквивалента Mg^{2+} :

$$v(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}) = v(\frac{1}{2} \text{Me}^{2+}) - v(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}),$$

$$v(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}) = C(\frac{1}{2} \text{Me}^{2+}) \cdot V(\text{Me}^{2+}) - C(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}),$$

$$v(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}) = 0,06198 \cdot 0,1 - 0,02594 \cdot 0,1 = 0,003604 \text{ моль,}$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = v(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}) \cdot M(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}),$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = 0,003604 \cdot (\frac{1}{2} \cdot 24,305) = \mathbf{0,0438 \text{ г.}}$$

Истинный результат:

$$m(\text{Mg}^{2+}) = 0,0430 \text{ г.}$$

Погрешность определений:

$$\delta_2 = \frac{0,0438 - 0,0430}{0,0430} 100 = 1,86\%.$$

Вопросы для самоподготовки

1. Назовите установочные вещества, используемые для стандартизации ЭДТА.

2. Приведите примеры первичных и вторичных стандартных растворов, используемых в комплексометрии.

3. Какие катионы обуславливают общую жесткость воды? В каких единицах измеряют общую жесткость воды?

4. Как определить жесткость воды методом комплексонометрии? Привести уравнения реакций, формулу для расчета, индикаторы.

5. Почему комплексонометрические определения проводят в присутствии буферных растворов?

6. С какой целью добавляют едкий натр при комплексонометрическом определении кальция в присутствии магния?

7. Какие способы фиксирования конечной точки титрования в комплексонометрии вы знаете?

8. Каков механизм действия эриохром черного Т при комплексонометрическом титровании цинка в аммиачном буферном растворе?

9. Назовите особенности образования комплексонов ионов металлов.

10. Приведите примеры прямого и обратного титрования в комплексонометрии. Приведите формулу для расчета результатов анализа.

11. Приведите примеры комплексонометрического определения анионов прямым, обратным и заместительным титрованием.

12. Почему комплексонометрическое определение железа (III) проводят в кислой среде, а кальция (II) и магния (II) – в щелочной?

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Организация лабораторных занятий на кафедре аналитической химии	5
1.1. Требования безопасности при выполнении лабораторных работ	5
1.2. Первая помощь при несчастных случаях	6
1.3. Организация лабораторных занятий	6
1.4. Оформление отчета	7
2. Качественный анализ	8
2.1. Основные положения	8
2.2. Посуда и рабочее место	11
2.3. Техника выполнения основных операций	11
2.4. Практические работы	16
3. Количественный анализ. титриметрические методы анализа	30
3.1. Основные положения	30
3.2. Техника выполнения основных операций	33
3.2.1. Мерная химическая посуда	33
3.2.2. Весы и техника взвешивания	37
3.2.3. Приготовление стандартных растворов	40
3.2.4. Титрование	41
4. Кислотно-основное титрование	43
4.1. Основные положения	43
4.2. Практические работы	43
5. Окислительно-восстановительное титрование	64
5.1. Основные положения	64
5.2. Перманганатометрия	64
5.3. Иодометрия	65
5.4. Практические работы	66
6. Комплексонометрическое титрование	79
6.1. Основные положения	79
6.2. Практические работы	80

Учебное издание

Коваленко Наталья Александровна
Супиченко Галина Николаевна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

Учебно-методическое пособие

Редактор *В. И. Пунтус*
Компьютерная верстка *В. И. Пунтус*

Подписано в печать 14.10.2009. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,1. Уч.-изд. л. 5,3.
Тираж 300 экз. Заказ 480 .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.