

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением учреждений высшего образования
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов учреждений
высшего образования по технологическим специальностям
и учебно-методическим объединением учреждений высшего образования
Республики Беларусь по образованию в области природопользования
и лесного хозяйства в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования
по специальностям 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды
и рациональное использование природных ресурсов»,
1-57 01 03 «Биоэкология», 1-48 01 05 «Химическая технология
переработки древесины»

Минск 2012

УДК 543(076.5)(075.8)

ББК 24.4я73

А64

А в т о р ы :

А. Е. Соколовский, Н. Ф. Шакуро, А. К. Болвако, Е. В. Радион

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра аналитической химии

Белорусского государственного университета;

доктор химических наук, заведующий лабораторией

химического катализа Института физико-органической химии

НАН Беларуси *Н. Г. Козлов*

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

Аналитическая химия. Лабораторный практикум :

А64 учеб.-метод. пособие для студентов химико-технологических специальностей и специальностей 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», 1-57 01 03 «Биоэкология», 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / А. Е. Соколовский [и др.]. – Минск : БГТУ, 2012. – 111 с.

ISBN 978-985-530-144-9.

Учебно-методическое пособие содержит 20 лабораторных работ по качественному и количественному химическому анализу. Работы по гравиметрии и различным методам титриметрии многоуровневые – от типовых до более сложных, предполагающих анализ многокомпонентных смесей, реальных природных и технологических объектов. Особенности практикума являются разнообразная тематика экспериментальных заданий и компьютерная обработка результатов анализа.

Приведены основные сведения об используемой химической посуде и химико-аналитическом оборудовании, приемах работы с ними, а также о технике выполнения химико-аналитических операций.

УДК 543(076.5)(075.8)

ББК 24.4я73

ISBN 978-985-530-144-9

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

Лабораторные занятия по аналитической химии проводятся согласно графику прохождения лабораторного практикума (табл. 1).

Таблица 1

**График прохождения лабораторного практикума
по аналитической химии**

Содержание лабораторных занятий	Самостоятельная работа под контролем преподавателя
Темы «Введение», «Теоретические основы аналитической химии», «Качественный анализ»	
Инструктаж по технике безопасности Техника выполнения операций в качественном анализе Выполнение 2–4 ЛР по теме «Качественный анализ» Защита теоретического и практического материала по темам «Введение», «Теоретические основы аналитической химии», «Качественный анализ»	Решение задач по теме «Теоретические основы аналитической химии» Компьютерное тестирование по теме «Теоретические основы аналитической химии»
Тема «Гравиметрический метод анализа»	
Техника выполнения операций в гравиметрии. Оборудование для гравиметрического анализа. Весовое оборудование и техника взвешивания Выполнение 1–2 ЛР по теме «Гравиметрический метод анализа» Защита теоретического и практического материала по теме «Гравиметрический метод анализа» и разделу «Равновесие в системе осадок – раствор»	Решение задач по теме «Гравиметрический метод анализа» и разделу «Равновесие в системе осадок – раствор» Компьютерное тестирование по теме «Гравиметрический метод анализа» и разделу «Равновесие в системе осадок – раствор»
Темы «Титриметрический метод анализа», «Метод кислотно-основного титрования»	
Техника выполнения операций в титриметрии. Мерная посуда и правила работы с ней Выполнение ЛР по калиброванию мерной посуды	Решение задач по теме «Титриметрический метод анализа» Компьютерное тестирование по теме «Титриметрический метод анализа»

Содержание лабораторных занятий	Самостоятельная работа под контролем преподавателя
Выполнение 1–2 ЛР по приготовлению и стандартизации рабочих растворов метода кислотно-основного титрования Выполнение 2–4 контрольных анализов по теме «Метод кислотно-основного титрования» Защита теоретического и практического материала по темам «Титриметрический метод анализа», «Метод кислотно-основного титрования» и разделу «Кислотно-основное равновесие»	Решение задач по теме «Метод кислотно-основного титрования» и разделу «Кислотно-основное равновесие» Компьютерное тестирование по теме «Метод кислотно-основного титрования» и разделу «Кислотно-основное равновесие» Расчет (компьютерный расчет) кривой кислотно-основного титрования
Темы «Методы окислительно-восстановительного титрования», «Комплексонометрия»	
Выполнение 1–3 ЛР по стандартизации рабочих растворов методов окислительно-восстановительного и комплексонометрического титрования Выполнение 3–5 контрольных анализов по темам «Методы окислительно-восстановительного титрования» и «Комплексонометрия» Защита теоретического и практического материала по темам «Методы окислительно-восстановительного титрования», «Комплексонометрия» и разделам «Окислительно-восстановительное равновесие», «Комплексообразование»	Решение задач по теме «Методы окислительно-восстановительного титрования» и разделу «Окислительно-восстановительное равновесие» Компьютерное тестирование по теме «Методы окислительно-восстановительного титрования» и разделу «Окислительно-восстановительное равновесие» Решение задач по теме «Комплексонометрия» Компьютерное тестирование по теме «Комплексонометрия»
Зачетное проблемное задание. Зачет	
Защита проблемного задания. Зачет	Выполнение проблемного задания

К выполнению лабораторных работ допускаются студенты, которые:

- прошли инструктаж по технике безопасности;
- сдали допуск к выполнению лабораторной работы;
- составили отчеты и защитили выполненные работы (имеют не более двух незащищенных работ);
- защитили теоретический и практический материал по всем предыдущим темам.

Лабораторные работы по *качественному* химическому анализу считаются успешно выполненными, если студент верно иден-

тифицировал все компоненты пробы. Лабораторные работы по *количественному* химическому анализу считаются успешно выполненными, если полученный студентом результат соответствует истинному значению с допустимой погрешностью. При получении ошибочного результата студент выполняет работу еще раз, заново взяв контрольную пробу.

После выполнения каждого цикла работ проводится проверка усвоения теоретического и практического материала в форме индивидуального устного собеседования с преподавателем, письменного ответа с последующей защитой либо компьютерного тестирования. К защите темы допускаются студенты, которые выполнили все лабораторные и расчетные задания по ней.

Студенты, полностью выполнившие программу лабораторного практикума, допускаются к сдаче зачета по курсу, который проводится в устной или письменной форме. При выставлении зачета учитывается вся работа студента на протяжении семестра: выполнение лабораторных работ и расчетных заданий, знание теоретического и практического материала, ведение рабочего журнала.

ВЕДЕНИЕ РАБОЧЕГО ЖУРНАЛА

Отчеты о выполненных лабораторных работах оформляются в отдельной тетради, которая является *рабочим журналом* студента. По желанию студента можно вести *электронный рабочий журнал* с распечаткой отчетов для проверки преподавателем. После защиты работ отчеты подписываются преподавателем и служат документом, подтверждающим успешное выполнение лабораторного практикума.

При выполнении лабораторных работ по теме «*Качественный анализ*» отчет представляется по форме 1 (см. приложение).

При выполнении лабораторных работ по теме «*Количественный анализ*» отчет представляется по разным формам (см. приложение) в зависимости от изучаемого метода анализа и цели работы. При выполнении работы по *гравиметрии* отчет представляется по форме 2, а по *титриметрии* – по форме 3 (*стандартизация рабочего раствора*) или форме 4 (*выполнение контрольного анализа*).

При выполнении работ по количественному анализу обязательным является *соблюдение правил записи результатов измерения и указание единиц измерения. Точность измерения* основных

величин и правила записи результатов измерения приведены в табл. 2, а точность расчета величин – в табл. 3.

Таблица 2

**Точность измерения основных величин
и правила записи результатов измерения**

Измеряемая величина	Средство измерения	Пример записи	Точность измерения
V , мл (при использовании точной мерной посуды)	Пипетка	25,00	$\pm 0,05$
	Бюретка	12,45	
	Мерная колба	100,0	$\pm 0,1$
V , мл (при использовании мерной посуды с ориентировочными делениями)	Мерный стакан	200	± 1
	Мерный цилиндр	15	
	Мензурка	30	
m , г	Технические весы	0,10	$\pm 0,01$
	Аналитические весы	0,1023	$\pm 0,0001$

При выполнении всех лабораторных работ по количественному анализу можно использовать документ *Microsoft Excel* «Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа» с целью:

- оценки неопределенности измерений;
- проведения Q -теста для исключения грубых промахов, если имеется достаточная выборка – 4 и более результатов параллельных измерений;
- проведения статистической обработки результатов анализа: расчет среднего, дисперсии, среднеквадратичного отклонения, доверительного интервала и др.

Таблица 3

Точность расчета величин

Рассчитываемая величина	Точность расчета	Пример записи
m , г	$\pm 0,0001$	0,1200
V , мл	$\pm 0,05$	12,35
ω , %	$\pm 0,01$	8,65
ω , [доли ед.]	$\pm 0,0001$	0,0865
Атомная масса, молярная масса, г/моль	С точностью, указанной в таблице Д. И. Менделеева, или по справочникам [10, 15]	126,033
C , моль/л	4 значащие цифры (цифры, начинающая с первой ненулевой)	0,1025
ρ^* , г/л		0,09168
T , $T(A/B)$, г/мл		0,005286
n , моль, ммоль		6,728

Отчеты о проведенной компьютерной обработке данных распечатываются и прикладываются к отчету о выполненной лабораторной работе.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Для изучения курса аналитической химии имеется учебная литература, кафедральные издания на электронных и бумажных носителях, программное обеспечение и т. п. Список рекомендуемой литературы и учебно-методических материалов приведен в приложении. Литературу можно получить в библиотеке БГТУ, в т. ч. материалы на электронных носителях. Кроме того, кафедральные разработки и прикладное программное обеспечение можно записать на флэш-карту в учебных лабораториях, многие из них размещены на сайте кафедры.

Для самостоятельной работы рекомендуется использовать следующие учебно-методические материалы:

- 1) *для изучения теории:*
 - учебники [1, 4–6];
 - конспекты лекций и их электронные версии;
 - электронное кафедральное издание [17];
 - кафедральное учебно-методическое пособие [11] и его электронная версия;
 - электронная версия кафедрального учебно-методического пособия [12];
- 2) *для выполнения лабораторных работ и составления отчетов о выполненных лабораторных работах:*
 - настоящее издание лабораторного практикума и его электронная версия;
 - кафедральная разработка «Электронный рабочий журнал по аналитической химии»;
 - лабораторные практикумы [2, 4, 7, 13];
- 3) *для решения расчетных задач:*
 - задачки [3, 8, 9];
 - учебно-методическое пособие [13];
 - электронная версия кафедрального учебно-методического пособия [14];
 - электронное кафедральное издание [20];
- 4) *для поиска справочной информации:*
 - справочник [10];

– кафедральное справочное издание [15] и его электронная версия;

5) для выполнения проблемного задания:

– кафедральное издание [16] и его электронная версия;

– лабораторные практикумы [2, 4, 7];

6) компьютерные программы, презентации и видеоматериалы.

Название	Назначение
Прикладное ПО «Практикум по АХ и ФХМА»	Для проведения компьютерной обработки результатов химического анализа (см. руководство по использованию [17])
Прикладное ПО «Расчет кривых кислотно-основного титрования»	Для компьютерного расчета кривых кислотно-основного титрования различных протолитов и их смесей (см. руководство по использованию [20])
«Современное весовое оборудование», «Современное оборудование для титрования», «Процесс титрования» и др.	Иллюстративный и мультимедийный материал по дисциплине
Программа Chemistry Assistant ver. 3.0. Calculator for chemists	Для проведения химико-аналитических расчетов [18]
ChemLab (Model Science Software Inc.)	Для проведения виртуальных лабораторных работ [19]
Программа для проведения компьютерного тестирования	

В настоящем издании использованы следующие обозначения:



Справочные данные для расчета результатов лабораторной работы, дополнительные сведения.



Задания по компьютерной обработке результатов анализа с использованием программного обеспечения (ПО) *Microsoft Excel* «Практикум по АХ и ФХМА» и «Расчет кривых кислотно-основного титрования».

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

При проведении качественного анализа *неорганического* вещества его переводят в раствор и затем обнаруживают входящие в его состав *катионы* и *анионы*. Для удобства выполнения анализа катионы и анионы подразделяются на *аналитические группы*, в которые включены сходные по химико-аналитическим свойствам ионы. Классификации катионов и анионов, используемых при выполнении лабораторного практикума, приведены в табл. 4–5.

Таблица 4

Сульфидная классификация катионов

№ группы	Катионы	Групповой реагент
1	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} и др.	Нет
2	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и др.	$(NH_4)_2CO_3$ в аммиачном буфере (pH = 9,2)
3	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.	$(NH_4)_2S$ в аммиачном буфере (pH = 7–9)
4	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} и др.	H_2S в присутствии HCl (pH = 0,5)
5	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl

Классификации имеют большое значение при *систематическом ходе анализа* сложной смеси. В этом случае ионы выделяют из нее не поодиночке, а целыми группами, используя *групповые реагенты*.

Таблица 5

Классификация анионов, основанная на растворимости солей бария и серебра

№ группы	Анионы	Групповой реагент
1	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, F^- , $C_2O_4^{2-}$	$BaCl_2$ при pH = 7–9
2	Cl^- , I^- , Br^- , SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	$AgNO_3$ в присутствии 2 н. HNO_3
3	NO_3^- , NO_2^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , MnO_4^- и др.	Нет

Систематический ход анализа подразумевает *последовательное* выполнение следующих действий:

- разделение ионов на группы с помощью групповых реагентов;
- разделение мешающих ионов внутри каждой группы;
- обнаружение ионов с помощью характерных реакций.

При *дробном методе* анализа ионы открывают непосредственно из анализируемой смеси, используя селективные и специфические реакции.

ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ

1. Нагревание растворов в пробирках производится на водяной бане. Воду в баню периодически добавляют, не допуская ее выкипания.

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

3. Осаждение. При проведении осаждения в пробирке исходный объем раствора не должен превышать 2 мл. После создания нужных условий (рН, 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 полнота осаждения достигнута, если же он мутнеет, то проводят повторное добавление осадителя и после центрифугирования системы вновь проверяют полноту осаждения. При использовании осаждения как реакции обнаружения иона объем раствора составляет 2–3 капли, а выделившийся осадок после центрифугирования и промывания исследуется дополнительно.

4. Центрифугирование проводится с целью отделения раствора от осадка. Для этого конические пробирки с осадком и раствором помещают в гильзы электрической центрифуги строго симметрично (попарно друг напротив друга), включают центри-

фугу и центрифугируют в течение 1–2 мин. Под действием центробежной силы осадок собирается на дне пробирки, а над ним остается прозрачный раствор – *центрифугат, фильтрат*.

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

6. Растворение осадка. Растворение осадка производят для дальнейшего анализа твердой фазы, а также 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 разбавлению раствора и необходимости в дальнейшем приводить систему к нужному значению pH.

7. Выполнение пробирочных реакций. В пробирках проводят идентификацию веществ по образованию характерных осадков, появлению, исчезновению или изменению окраски и разделению ионов.

В пробирку пипеткой вносят 2–3 капли анализируемого раствора и затем по каплям (пипеткой) добавляют раствор реактива в нужном количестве. При необходимости реактив может быть внесен в твердом состоянии с помощью шпателя или стеклянной лопаточки. Выполняя реакцию, 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. Растворы перемешивают в пробирке стеклянной палочкой.

8. Выполнение микрокристаллоскопических реакций. На чистое и сухое предметное стекло наносят стеклянной палочкой (не пипеткой!) каплю исследуемого раствора, рядом помещают каплю реагента. 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.

9. Выполнение капельных реакций. Чаще всего эти реакции проводятся на полоске фильтровальной бумаги, в центр которой наносятся капля пробы и капля реагента. Если ион присутствует, то на бумаге появляется пятно, окрашенное в соответствующий цвет. Если жидкость растекается по бумаге, значит нанесена слишком большая капля и опыт следует повторить.

10. Идентификацию газов можно проводить в так называемой «газовой камере», состоящей из двух часовых стекол. В этом случае несколько капель анализируемого раствора и реактива помещают на часовое стекло, которое закрывают другим часовым стеклом. Для идентификации NH_3 предварительно к вогнутой стороне второго стекла прикрепляют влажную полоску индикаторной бумаги, изменяющей окраску при взаимодействии с аммиаком.

11. Для создания нужной кислотности прежде всего проверяют значение рН исходного раствора. Для этого стеклянной палочкой (*не пипеткой!*) наносят каплю раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги и сравнивают полученную окраску с цветной шкалой. Затем в зависимости от результата и необходимого значения рН в исследуемый раствор вводят кислоту или щелочь. Их следует добавлять по каплям, каждый раз перемешивая раствор стеклянной палочкой и обязательно вновь проверяя значение рН.

12. Выполнение холостого опыта. При проведении реакций обнаружения полезно сравнивать наблюдаемый эффект с результатом холостого опыта, в котором использовались все те же реагенты в тех же условиях, что и в основном опыте, но в отсутствие открываемого иона. Заключение о наличии иона в системе можно

делать лишь в том случае, если наблюдаемый эффект аналитической реакции гораздо интенсивнее, чем в холостом опыте.

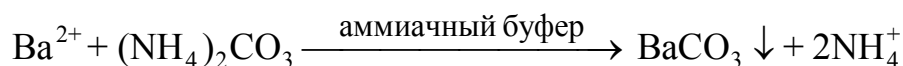
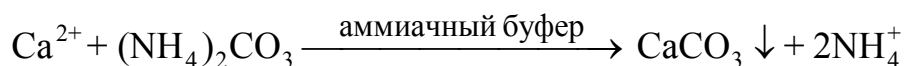
Лабораторная работа № 1 **СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ** **СМЕСИ КАТИОНОВ I И II ГРУПП**

Цель работы: провести качественный анализ раствора, в котором возможно присутствие ионов NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

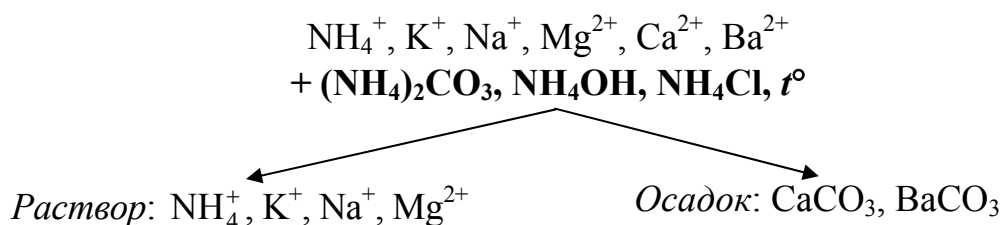
Сущность работы

Согласно сульфидной классификации ионы NH_4^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} относятся к I аналитической группе, а ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} – к II аналитической группе.

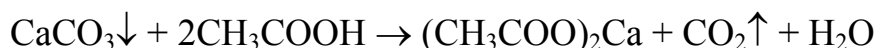
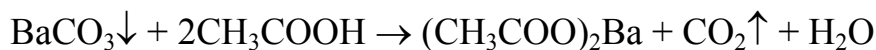
Катионы II группы мешают обнаружению катионов I группы, поэтому их надо предварительно *отделить*, используя *групповой реагент* – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии аммиачного буфера:



В результате выполнения групповой реакции катионы II группы перейдут в осадок в виде карбонатов, а катионы I группы останутся в растворе:

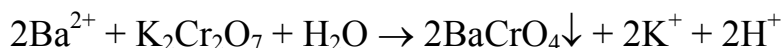


После разделения на группы проводят анализ раствора и анализ осадка. Осадок необходимо предварительно растворить. Для этого используют уксусную кислоту:



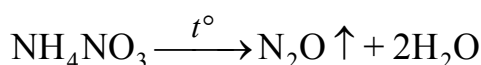
Ион Ba^{2+} мешает обнаружению иона Ca^{2+} , поэтому необходимо провести *разделение* этих ионов *внутри группы*. Для этих целей

используется та же реакция, с помощью которой открывают Ba^{2+} , действуя раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии ацетатного буфера (CH_3COOH и CH_3COONa):

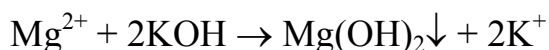


В результате ион Ba^{2+} переходит в осадок в виде хромата, а ион Ca^{2+} остается в фильтрате, где его и открывают с помощью характерной реакции.

При анализе раствора, содержащего катионы I группы, также необходимо провести *разделения внутри группы*. Ионы NH_4^+ мешают обнаружению K^+ и Na^+ , поэтому прежде всего их надо удалить. Удаление проводится путем выпаривания раствора до сухих солей и прокаливания сухого остатка до полного удаления NH_4^+ :



В растворе, полученном после удаления NH_4^+ , находятся K^+ , Na^+ и Mg^{2+} , причем ионы Mg^{2+} мешают обнаружению ионов Na^+ . Поэтому проводят их разделение, используя реакцию со щелочью KOH:



В полученном фильтрате открывают ионы Na^+ .

Для *обнаружения* отдельных ионов в лабораторной работе используют следующие *характерные реакции*.

Ион	Реагент, условия проведения реакции	Аналитическая реакция	Аналитический эффект
<i>Катионы I группы</i>			
NH_4^+	NaOH (KOH), t° , индикаторная бумага	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Посинение индикаторной бумаги
	реактив Несслера, t°	$\text{NH}_3 + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 3\text{KOH} \rightarrow \text{HN-Hg}_2\text{IOH}\downarrow + 7\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$	Образование красно-бурого осадка или желтого окрашивания
K^+	$\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$, t°	$2\text{K}^+ + \text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 \rightarrow \text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6 + 2\text{Na}^+$	Образование черных кубических кристаллов
Mg^{2+}	KOH, t°	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{K}^+$	Образование белого аморфного осадка
	Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{MgPO}_4\downarrow$	Образование белого кристаллического осадка

Ион	Реагент, условия проведения реакции	Аналитическая реакция	Аналитический эффект
Na ⁺	KH ₂ SbO ₄ , t° (микрорентгенофлуоресцентная реакция)	Na ⁺ + KH ₂ SbO ₄ → → NaH ₂ SbO ₄ + K ⁺	Образование бесцветных прозрачных кристаллов зернообразной формы
	KH ₂ SbO ₄ , pH = 7 (пробирочная реакция)	Na ⁺ + KH ₂ SbO ₄ → → NaH ₂ SbO ₄ ↓ + K ⁺	Образование белого кристаллического осадка
<i>Катионы II группы</i>			
Ba ²⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇ в присутствии CH ₃ COOH и CH ₃ COONa	2Ba ²⁺ + K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ O → → 2BaCrO ₄ ↓ + 2K ⁺ + 2H ⁺	Образование желтого мелкокристаллического осадка
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , t°	Ca ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ → CaC ₂ O ₄ ↓	Образование белого кристаллического осадка

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Получают пробу для проведения анализа, записывают ее номер в лабораторный журнал. Описывают внешний вид раствора (окраска, прозрачность). Далее используют отдельные порции исследуемого раствора для проведения предварительных испытаний и систематического хода анализа.

1. Предварительные испытания

Определение реакции среды. Определяют значение pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги, нанеся каплю раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги стеклянной палочкой и сравнив полученную окраску с цветной шкалой.

Обнаружение NH₄⁺. Реакцию проводят в «газовой камере», состоящей из двух часовых стекол одинакового размера. На нижнее стекло помещают 1–2 капли анализируемого раствора, 1–2 капли 2 н. раствора NaOH и накрывают другим стеклом, на вогнутую поверхность которого прикреплен кусочек влажной индикаторной бумаги (рис. 1). Посинение индикаторной бумаги свидетельствует о наличии в растворе ионов NH₄⁺.

Проба на присутствие K⁺. Если ион NH₄⁺ не обнаружен, то можно провести пробу на ион K⁺ в предварительных испытаниях. На предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора и нагревают его на плитке до появ-

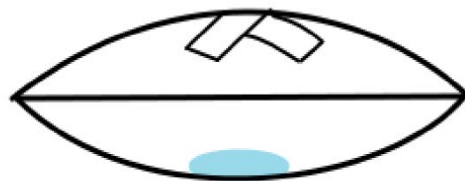


Рис. 1. Газовая камера

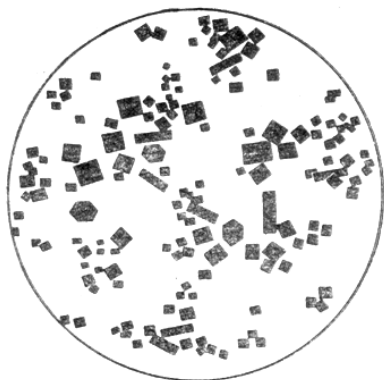


Рис. 2. Кристаллы $K_2PbCu(NO_2)_6$

ления каемочки сухой соли. На некотором расстоянии от нее наносят каплю $Na_2PbCu(NO_2)_6$. Реактив осторожно подводят к сухой каемочке соли и через 2–3 мин рассматривают выпавшие кристаллы под микроскопом.

Если в растворе присутствуют ионы K^+ , то образуются кубические кристаллы $K_2PbCu(NO_2)_6$ черного или коричневого цвета (рис. 2). Ионы NH_4^+ образуют такие же кристаллы и поэтому мешают реакции.

2. Систематический ход анализа

2.1. Разделение катионов на группы

К 10–12 каплям исследуемого раствора приливают 1–2 капли NH_4OH и по каплям – NH_4Cl (для растворения осадка $Mg(OH)_2$, который может образоваться при действии NH_4OH). Даже если осадок не образовался, все равно надо добавить 1–2 капли NH_4Cl для создания буферного раствора.

Затем приливают к раствору избыток $(NH_4)_2CO_3$ и нагревают содержимое пробирки на водяной бане до 60–70°C. Если осадок карбонатов катионов II группы образовался, то его отделяют центрифугированием. Чтобы убедиться в полноте осаждения катионов II группы, к прозрачному раствору над осадком добавляют несколько капель $(NH_4)_2CO_3$. Если раствор мутнеет, прибавляют еще $(NH_4)_2CO_3$, нагревают, центрифугируют и снова проверяют полноту осаждения.

|| После проведения групповой реакции катионы I и II групп оказываются разделенными: *фильтрат* содержит катионы I группы, а *осадок* – катионы II группы в виде карбонатов.

2.2. Анализ фильтрата

Удаление NH_4^+ . Фильтрат переносят в фарфоровый тигель, ставят его на плитку и выпаривают досуха. Затем оставляют тигель на плитке на 20–30 мин для прокаливания сухих солей. Как только прекратится выделение белого дыма, тигель снимают с плитки тигельными щипцами и дают ему остыть. Добавляют в тигель несколько капель дистиллированной воды для растворения сухого остатка.

В полученном растворе проверяют *полноту удаления* ионов NH_4^+ с помощью реактива Несслера. Для этого каплю раствора переносят на часовое стекло и добавляют 1–2 капли реактива

Несслера. Если выпадает красно-бурый осадок, то раствор содержит заметные количества ионов NH_4^+ . Если образуется желтое окрашивание, то в растворе есть следовые количества ионов NH_4^+ . В случае положительной пробы с реактивом Несслера выпаривание и прокалывание продолжают проводить до тех пор, пока проба не даст отрицательный результат. Полезно сделать холостой опыт, поместив на такое же стекло 1–2 капли реактива Несслера. Сравнить окраски основной и холостой проб.

Обнаружение K^+ выполняют, как описано выше, если в предварительных испытаниях его не проводили.

Обнаружение Mg^{2+} . Ионы Mg^{2+} открывают, используя одну из реакций:

– к 2–3 каплям раствора прибавляют несколько капель NH_4Cl , NH_4OH и Na_2HPO_4 . В присутствии Mg^{2+} выпадает белый осадок магнийаммонийфосфата NH_4MgPO_4 ;

– к 2–3 каплям раствора добавляют несколько капель 2 н. раствора KOH . Содержимое пробирки нагревают на водяной бане. Образование белого аморфного осадка указывает на присутствие ионов Mg^{2+} .

Обнаружение ионов Na^+ можно проводить только в отсутствие ионов Mg^{2+} и NH_4^+ , используя микрокристаллоскопическую или пробирочную реакцию с KH_2SbO_4 .

Проведение реакций в отсутствие ионов Mg^{2+}

1. Микрокристаллоскопическая реакция с KH_2SbO_4 . Каплю раствора, полученного после удаления ионов NH_4^+ , выпаривают досуха на предметном стекле. Затем прямо на высохшую каплю наносят каплю раствора KH_2SbO_4 . Если ионы Na^+ присутствуют, то под микроскопом отчетливо видны бесцветные прозрачные кристаллы зернообразной формы (рис. 3). Кристаллы образуются в месте соединения капли реактива и высушенной капли. Часто кристаллы встречаются только в определенном месте капли и их нужно искать. При выполнении этой реакции необходимо провести *холостой опыт*, так как в растворе самого реактива практически всегда под микроскопом заметны кристаллы. Они имеют другую форму, которая отличается от формы, приведенной на рис. 3.



Рис. 3. Кристаллы NaH_2SbO_4

2. Пробирочная реакция с KH_2SbO_4 . В пробирку наливают 2–3 капли раствора, полученного после удаления ионов NH_4^+ . Затем создают строго нейтральную среду, добавляя пипеткой раствор HNO_3 или KOH до $\text{pH} = 7$ по индикаторной бумаге. К нейтральному раствору прибавляют равный объем раствора реактива KH_2SbO_4 и перемешивают стеклянной палочкой. Образование белого *кристаллического* (не аморфного!) осадка свидетельствует о наличии в растворе ионов Na^+ . Для ускорения образования осадка надо потереть палочкой о стенки пробирки и охладить ее содержимое.

Проведение реакции с предварительным отделением ионов Mg^{2+} .

Если ионы Mg^{2+} были обнаружены в предыдущем испытании, то их необходимо предварительно *отделить*. Для этого к отдельной порции раствора из тигля добавляют несколько капель 2 н. раствора KOH , нагревают на водяной бане и центрифугируют. Проверяют полноту осаждения Mg^{2+} , снова центрифугируют и отбрасывают осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Полученный фильтрат нейтрализуют 2 н. раствором HCl до $\text{pH} = 7$ по индикаторной бумаге (избыток кислоты недопустим из-за разложения KH_2SbO_4 в кислой среде!) и выпаривают 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 (рис. 3).

2.3. Анализ осадка

Растворение осадка. Осадок карбонатов растворяют в 8–10 каплях 2 н. уксусной кислоты, добавляя ее небольшими порциями и перемешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой.

Обнаружение Ba^{2+} . Отдельную порцию полученного уксуснокислого раствора нагревают на водяной бане и добавляют несколько капель CH_3COONa . Затем добавляют избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ так, чтобы раствор стал оранжевым. Если при этом выпадает желтый мелкокристаллический осадок, то в анализируемом растворе присутствуют ионы Ba^{2+} .

После охлаждения в раствор над осадком добавляют еще несколько капель $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, проверяя таким образом полноту осаждения ионов Ba^{2+} . После полного осаждения ионов Ba^{2+} осадок BaCrO_4 отделяют центрифугированием, а фильтрат используют для обнаружения ионов Ca^{2+} .

Обнаружение Ca^{2+} . Катионы открывают в отдельной пробе раствора, не содержащего ионов Ba^{2+} . Для этого к 1–2 каплям рас-

твору прибавляють 2–3 краплі розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ і нагрівають розчин на водяній бані. В присутстві катіонів кальцію утворюється білий кристалічний осадок оксалату кальцію.

При відсутстві іонів Ba^{2+} в аналізованому розчині пробу на наявність іонів Ca^{2+} краще провести в свіжій порції уксуснокислого розчину, отриманого при розчиненні осаду карбонатів.

Лабораторна робота № 2 **АНАЛІЗ СМЕСІ КАТІОНІВ ІІІ ГРУППИ**

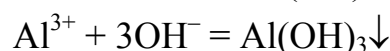
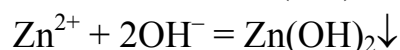
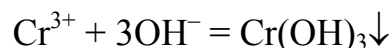
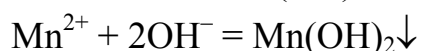
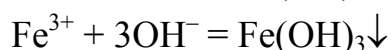
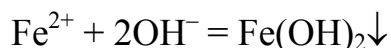
Ціль роботи: провести якісний аналіз розчину, в якому можливо наявність іонів Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} .

Суть роботи

Згідно сульфідної класифікації іони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} належать до ІІІ аналітичної групи. На деякі з них є *селективні реакції*, за допомогою яких можна відкрити конкретний іон в присутстві всіх інших, не проводячи розділення. Так, іони Fe^{2+} , Fe^{3+} і Zn^{2+} відкривають в попередніх випробуваннях, діючи реагентами $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і дитізоном відповідно. Інші іони, присутні в розчині, не перешкоджають їх виявленню.

Однак багато іонів ІІІ аналітичної групи необхідно *відокремити* одне від одного перед проведенням характерних реакцій. В лабораторній роботі для цієї мети використовується *пероксидний метод* систематичного аналізу суміші катіонів ІІІ групи, передбачаючий використання надлишку NaOH в присутстві H_2O_2 .

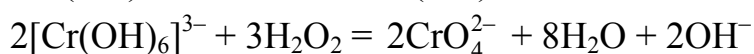
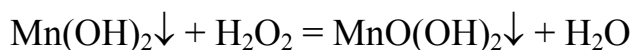
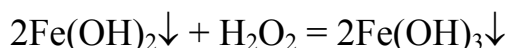
Розділення з використанням H_2O_2 і надлишку NaOH ґрунтується на різних *окислюючих-відновлюючих властивостях* катіонів ІІІ групи і *амфотерному характері гідроксидів* $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ і $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В процесі розділення спочатку всі іони вступають в реакцію з лугами, утворюючи нерозчинні гідроксиди:



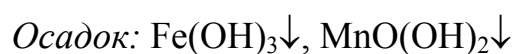
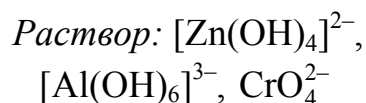
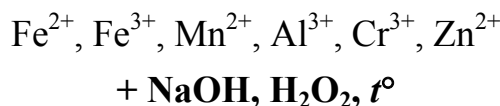
Після додавання надлишку лугу *амфотерні* гідроксиди розчиняються:



В результате часть катионов остается в растворе, а часть находится в осадке в виде малорастворимых гидроксидов. Затем под действием H_2O_2 в щелочной среде происходит окисление гидроксидов Fe(OH)_2 и Mn(OH)_2 в осадке и гидроксохромита $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$ в растворе:



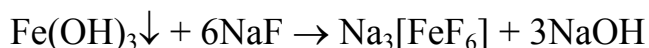
В результате разделения ионов внутри III аналитической группы получаются раствор и осадок следующего состава:



При *анализе раствора* необходимо провести обнаружение только ионов Al^{3+} и Cr^{3+} , поскольку Zn^{2+} обнаруживается в предварительных испытаниях.

При *анализе осадка* нужно открыть только ионы Mn^{2+} , так как наличие или отсутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} также устанавливается в ходе предварительных испытаний. Растворять осадок не надо, потому что используется характерная реакция обнаружения Mn^{2+} по образованию комплексного соединения $\text{H}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ при действии раствора щавелевой кислоты на осадок MnO(OH)_2 .

Однако проведению этой реакции мешает Fe(OH)_3 . Его необходимо *замаскировать* до выполнения реакции на Mn^{2+} , если по результатам предварительных испытаний в пробе обнаружены ионы Fe^{2+} и / или Fe^{3+} . Маскирующим агентом является NaF , который образует с ионами Fe^{3+} прочные фторидные комплексы:



Для обнаружения отдельных ионов в лабораторной работе используют следующие характерные реакции.

Ион	Реагент, условия проведения реакции	Аналитическая реакция	Аналитический эффект
Fe^{2+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 2 н. HCl	$3\text{Fe}^{2+} + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + 6\text{K}^+$	Образование синего осадка
Fe^{3+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 2 н. HCl	$4\text{Fe}^{3+} + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow + 12\text{K}^+$	Образование синего осадка
Zn^{2+}	дитизон H_2Dz (капельная реакция на фильтровальной бумаге)	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{Dz} \rightarrow \text{Zn}(\text{HDz})_2 + 2\text{H}^+$	Появление розового пятна
Cr^{3+}	1) H_2O_2 , NaOH 2) H_2O_2 , амиловый спирт, H_2SO_4	1) $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{OH}^- \rightarrow \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_6$	1) появление желтой окраски раствора 2) появление синей окраски органического слоя
Al^{3+}	HCl , ализарин, NH_4OH (конц.), CH_3COOH (капельная реакция на фильтровальной бумаге)	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \rightarrow \text{«алюминиевый лак»}$	Появление красно-розового пятна
Mn^{2+}	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2\text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \rightarrow 2\text{H}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2\text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	Появление малиново-розового окрашивания

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Получают пробу для проведения анализа, записывают ее номер в лабораторный журнал. Описывают внешний вид раствора (окраска, прозрачность). Далее используют отдельные порции исследуемого раствора для проведения предварительных испытаний и систематического хода анализа.

1. Предварительные испытания

Определение реакции среды. Определяют значение pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги, нанеся каплю раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги стеклянной палочкой и сравнив полученную окраску с цветной шкалой.

Проба на присутствие Fe^{2+} . Ион Fe^{2+} открывают первым, так как он легко окисляется кислородом воздуха до Fe^{3+} . Небольшую порцию раствора подкисляют 2 н. HCl и приливают к ней 1–2 кап-

ли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, стараясь не перемешивать содержимое пробирки. Выпадение синего осадка $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ свидетельствует о наличии иона Fe^{2+} . Следует иметь в виду, что в присутствии катионов III группы осадок будет менее интенсивно окрашен.

Если основной эффект не проявился, то необходимо зафиксировать *побочные эффекты*, которые могут наблюдаться за счет возможного присутствия ионов Fe^{3+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} .

Проба на присутствие Fe^{3+} . К отдельной порции исследуемого раствора, подкисленной 2 н. HCl, прибавляют несколько капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Выпадение синего осадка $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ свидетельствует о наличии иона Fe^{3+} . Присутствие катионов III группы несколько изменяет темно-синий цвет осадка. Следует иметь в виду, что растворы солей Fe^{2+} всегда содержат примесь Fe^{3+} за счет окисления кислородом воздуха, поэтому в отчете необходимо указать не только окраску раствора, но и ее интенсивность.

Проба на присутствие Zn^{2+} . В центр полоски фильтровальной бумаги наносят каплю раствора дитизона и каплю анализируемого раствора. Появление малиново-красного окрашивания свидетельствует о присутствии ионов Zn^{2+} . Для сравнения полезно провести *холостой опыт и модельный опыт*.

Опыт	Растворы	Эффект
Холостой	Дитизон	Окраска дитизона
Основной	Дитизон + проба	<i>Сравнить эффект с эффектами холостого и модельного опытов</i>
Модельный	Дитизон + Zn^{2+}	Окраска дитизоната цинка

2. Систематический ход анализа

2.1. Разделение катионов внутри группы

К 10–12 каплям анализируемого раствора прибавляют при тщательном перемешивании концентрированный раствор NaOH до щелочной реакции по индикаторной бумаге. Затем прибавляют еще 5–8 капель раствора NaOH и 4–5 капель 3%-ного раствора H_2O_2 . После прекращения реакции содержимое пробирки нагревают на водяной бане для разложения избытка H_2O_2 . Необходимо убедиться, что реакции прошли **до конца**: после проведения такой обработки раствор может быть либо бесцветным, либо желтым, а осадок – бурым, если он образовался. Затем отделяют осадок от раствора путем центрифугирования.

В результате катионы III группы оказываются разделенными: *фильтрат* содержит анионы CrO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, а *осадок* – гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

2.2. Анализ фильтрата

Обнаружение Cr^{3+} . Для установления наличия ионов Cr^{3+} их окисляют до CrO_4^{2-} и проводят реакцию образования надхромовой кислоты H_2CrO_6 . Для этого к отдельной порции фильтрата, полученного по п. 2.1 (5–6 капель), прибавляют 5 капель раствора пероксида водорода и 2–3 капли амилового спирта. Тщательно перемешивают полученную систему, состоящую из двух жидких фаз (верхняя – органическая, нижняя – водная), и медленно прибавляют к ней 5 капель серной кислоты. Если органический слой окрашивается в интенсивный синий цвет, то это указывает на присутствие надхромовой кислоты H_2CrO_6 .

При проведении реакции в отсутствие амилового спирта синяя окраска также образуется, однако она менее интенсивна и быстро исчезает.

Обнаружение Al^{3+} . В центр полоски фильтровальной бумаги наносят 1–2 капли фильтрата, затем 1 каплю раствора HCl . Помещают полоску над склянкой с концентрированным раствором аммиака и держат ее 1–2 мин в парах аммиака. Затем на пятно наносят каплю раствора ализарина и снова держат бумагу в парах аммиака. Пятно окрашивается в фиолетовый цвет, характерный для ализарина в аммиачной среде.

Бумагу подсушивают, наносят на пятно 1–2 капли раствора уксусной кислоты и снова подсушивают. При этом фиолетовая окраска ализарина исчезает. Если в пробе присутствуют ионы Al^{3+} , то пятно становится розово-красным.

2.3. Анализ осадка

Обнаружение Mn^{2+} . Ионы Mn^{2+} открывают, действуя щавелевой кислотой на осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Проведению реакции мешает $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поэтому его предварительно маскируют.

Проведение реакции в отсутствие $\text{Fe}(\text{OH})_3$. К осадку после центрифугирования осторожно, по стенке пробирки пипеткой вводят 2 н. раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В присутствии $\text{MnO}(\text{OH})_2$ образуется малиново-розовое комплексное соединение марганца $\text{H}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Образующееся соединение неустойчиво, поэтому раствор перемешивать не следует.

Проведение реакции в присутствии $Fe(OH)_3$. К осадку добавляют несколько кристалликов NaF , а затем вводят $H_2C_2O_4$, как описано выше.

Лабораторная работа № 3

АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

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

Сущность работы

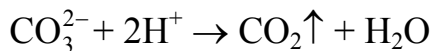
Согласно классификации анионов, основанной на растворимости солей бария и серебра, ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и PO_4^{3-} относятся к первой, ионы Cl^- и I^- – ко второй, а ионы NO_2^- и NO_3^- – к третьей аналитическим группам.

В отличие от катионов, анионы различных групп не мешают открытию друг друга, поэтому анализ предложенной смеси можно выполнить *дробным методом*, т. е. в отдельных порциях исследуемого раствора, не проводя групповых разделений.

При анализе смеси анионов *групповые реагенты* чаще всего применяют не для разделения групп, а для того, чтобы установить их наличие или отсутствие в ходе *предварительных испытаний*. Если установлено отсутствие анионов всей группы, то не следует проводить реакции на отдельные анионы. Таким образом, проведение *групповых реакций* значительно облегчает работу и экономит время. В работе используются следующие групповые реакции.

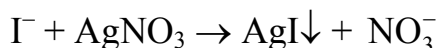
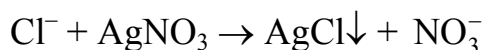
Группа	Групповой реагент, условия	Групповые реакции	Аналитический эффект
I	$BaCl_2$ при $pH = 7-9$	$SO_4^{2-} + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2Cl^-$ $CO_3^{2-} + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + 2Cl^-$ $2PO_4^{3-} + 3BaCl_2 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 \downarrow + 6Cl^-$	Образование белых мелкокристаллических осадков
II	$AgNO_3$ в 2 н. HNO_3	$Cl^- + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NO_3^-$ $I^- + AgNO_3 \rightarrow AgI \downarrow + NO_3^-$	Образование белого творожистого ($AgCl$) или светло-желтого (AgI) осадка

При проведении предварительных испытаний на анионы делают также *пробу на выделение газов*, действуя на раствор 2 н. H_2SO_4 . При этом анионы летучих кислот разлагаются с выделением пузырьков газа. Из анионов, которые могут быть в анализируемом растворе, такой эффект дают только CO_3^{2-} и NO_2^- :

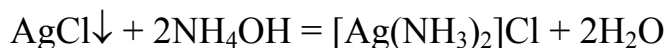


Анионы I аналитической группы не мешают обнаружению друг друга, а внутри II и III аналитических групп необходимо провести *разделение* ионов.

Ионы Γ мешают открытию ионов Cl^- , поэтому их предварительно отделяют, используя *селективное растворение* осадков галогенидов серебра в NH_4OH (конц.). Сначала действуют групповым реагентом AgNO_3 в 2 н. HNO_3 , в результате оба иона переходят в осадок:

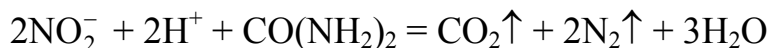


Затем добавляют NH_4OH (конц.), в котором осадок AgCl растворяется с образованием аммиаката, а AgI – не растворяется вследствие различия в значениях произведений растворимости ($\sim 10^{-10}$ и $\sim 10^{-17}$ соответственно):



Осадок AgI отбрасывают, а в полученном фильтрате открывают ионы Cl^- .

Ионы NO_2^- мешают обнаружению ионов NO_3^- , поэтому их предварительно необходимо удалить. С этой целью проводят реакцию контрпропорционирования с мочевиной в кислой среде, в результате которой ионы NO_2^- уходят из раствора в виде газа:



При проведении характерных реакций на анионы для доказательства их присутствия часто необходимо не только убедиться в выпадении осадка, но и провести *испытание на его растворимость* в растворах различных реагентов.

В работе используются следующие *характерные реакции*.

Ион	Реагент, условия проведения реакции	Аналитическая реакция	Аналитический эффект
<i>Анионы I группы</i>			
SO_4^{2-}	BaCl_2 при pH = 7–8, HCl	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$	Образование белого мелкокристаллического осадка, не растворимого в HCl
CO_3^{2-}	HCl, $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 \uparrow + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$	Выделение из раствора пузырьков газа и помутнение баритовой воды
PO_4^{3-}	Mg^{2+} , NH_4OH , NH_4Cl	$\text{PO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$	Образование белого кристаллического осадка
<i>Анионы II группы</i>			
I^-	Хлорная вода, H_2SO_4 , бензол	$2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	Окрашивание бензольного слоя в малиновый цвет
Cl^-	AgNO_3 , 2 н. HNO_3 , 25%-ный NH_4OH , KBr	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ $\text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KBr} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgBr} \downarrow + \text{KCl} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	Образование белого творожистого осадка; растворение осадка в NH_4OH ; появление муты при действии KBr
<i>Анионы III группы</i>			
NO_2^-	KI, HCl или CH_3COOH , крахмал (пробирочная реакция)	$2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	Побурение раствора; появление темно-синей окраски после добавления крахмала
	KI, HCl или CH_3COOH , крахмал (капельная реакция)		Появление синей окраски
NO_3^-	Дифениламин в конц. H_2SO_4	$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \rightarrow$ \rightarrow продукт окисления синего цвета	Появление интенсивной синей окраски на стенках пробирки

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Получают пробу для проведения анализа, записывают ее номер в лабораторный журнал. Описывают внешний вид раствора (окраска, прозрачность). Далее используют отдельные порции ис-

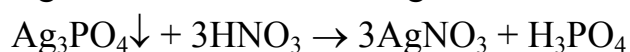
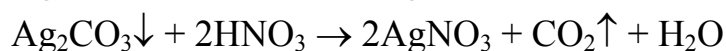
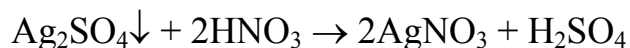
следуемого раствора для проведения предварительных испытаний и дробного анализа.

1. Предварительные испытания

Определение реакции среды. Определяют значение рН раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги, нанеся каплю раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги стеклянной палочкой и сравнив полученную окраску с цветной шкалой.

Проба на анионы I группы. К 2 каплям нейтрального или слабощелочного раствора (рН = 7–8) добавляют 2–3 капли раствора BaCl₂. Образование белого осадка указывает на присутствие анионов I группы.

Проба на анионы II группы. К 2–3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли AgNO₃. При этом может образоваться осадок, содержащий *нерастворимые соли серебра с анионами I и II аналитических групп*. К нему прибавляют несколько капель HNO₃ для растворения солей, образованных анионами I группы:



Если осадок не растворяется в азотной кислоте, то это указывает на присутствие анионов II группы.

Проба на выделение газов. К небольшой порции анализируемого раствора добавляют несколько капель 2 н. раствора серной кислоты и наблюдают, выделяются ли пузырьки газа *в момент ее приливания*. Образование газа указывает на возможность присутствия CO₃²⁻ или NO₂⁻.

Реакция является не очень чувствительной, поэтому даже при отсутствии аналитического эффекта необходимо провести характерные реакции на ионы CO₃²⁻ и NO₂⁻ в ходе основных испытаний.

2. Открытие анионов I группы

Если предварительные испытания показали наличие анионов I группы, то проводят их осаждение групповым реагентом из отдельной порции анализируемого раствора объемом 1–2 мл, как при проведении пробы на анионы I группы. Осадок отделяют от раствора центрифугированием и проверяют полноту осаждения.

Обнаружение сульфат-ионов. К полученному осадку прибавляют избыток соляной кислоты и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Если осадок *не растворился полностью*, то это

указывает на присутствие сульфат-ионов. Одновременно необходимо зафиксировать, выделяются ли пузырьки газа при попытке растворения осадка.

Обнаружение карбонат-ионов. Если растворение осадка в соляной кислоте сопровождается выделением пузырьков газа, то следует проверить присутствие карбонат-ионов по помутнению раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

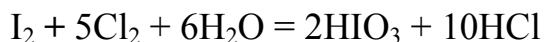
Реакцию проводят в специальном приборчике, представляющем собой пробирку, плотно закрытую пробкой с отверстием, в которое вставляется отводная трубка. На дно пробирки помещается анализируемый раствор, сюда же добавляют 2 н. раствор соляной кислоты, после чего пробирку плотно закрывают пробкой. Отводную трубочку быстро опускают в пробирку с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. В случае выделения CO_2 баритовая вода мутнеет вследствие образования BaCO_3 .

Обнаружение фосфат-ионов. В пробирку добавляют 2–3 капли раствора MgCl_2 , 2–3 капли 2 М раствора аммиака и столько же раствора хлорида аммония. Полученную *магнезиальную смесь* нагревают на водяной бане и добавляют к ней несколько капель анализируемого раствора. В случае присутствия фосфат-ионов выпадает белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 .

3. Открытие анионов II группы

Обнаружение иодид-ионов. К отдельной порции анализируемого раствора прибавляют 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты и несколько капель бензола или хлороформа (органический слой будет сверху). Затем в эту же пробирку по одной капле добавляют хлорную воду, каждый раз хорошо взбалтывая ее содержимое. При наличии в растворе иодид-ионов появится фиолетовая окраска бензольного или хлороформного слоя за счет растворения I_2 .

Если добавить слишком много хлорной воды, то окраска не появится ввиду дальнейшего окисления I_2 до иодноватой кислоты:



Обнаружение хлорид-ионов. К отдельной порции анализируемого раствора добавляют несколько капель 2 н. HNO_3 до кислой реакции и несколько капель AgNO_3 . Образовавшийся осадок отделяют от раствора центрифугированием, промывают дистиллированной водой, после чего к нему добавляют 25%-ный раствор NH_4OH . Тщательно перемешивают содержимое пробирки стеклянной палочкой.

При наличии в растворе иодид-ионов осадок растворяется не полностью. Нерастворившийся осадок AgI отделяют центрифугированием и отбрасывают.

Фильтрат помещают в другую пробирку и добавляют 3–4 капли раствора KBr. Появление обильной мути AgBr указывает на присутствие в исследуемом растворе хлорид-ионов.

4. Открытие анионов III группы

Обнаружение нитрит-ионов. Характерную реакцию на NO_2^- с иодидом в кислой среде можно выполнять разными способами.

Пробирочная реакция. К 2–3 каплям анализируемого раствора добавляют 1–2 капли 2 М HCl или CH_3COOH и 2–3 капли раствора KI. Раствор буреет вследствие выделения I_2 . При добавлении 1–2 капель крахмала появляется темно-синяя окраска.

Капельная реакция. На фильтровальную бумагу наносят последовательно каплю раствора крахмала, каплю 2 М CH_3COOH и каплю раствора KI. Капля должна оставаться бесцветной. Вносят каплю анализируемого раствора. Если нитриты присутствуют, то появляется синяя окраска.

Обнаружение нитрат-ионов. Обнаружению NO_3^- мешают анионы NO_2^- . Если присутствие NO_2^- в растворе доказано, то его необходимо предварительно удалить.

Проведение реакции в отсутствие NO_2^- . В тщательно вымытую пробирку добавляют 3–4 капли анализируемого раствора, смачивая им стенки пробирки. Затем по стенке пробирки аккуратно пускают 1 каплю дифениламина, приготовленного на концентрированной серной кислоте (*осторожно!*). Появление интенсивной синей окраски указывает на присутствие NO_3^- .

Большие количества ионов I^- могут помешать этой реакции за счет проявления побочного аналитического эффекта – коричневого окрашивания.

Проведение реакции в присутствии NO_2^- . К 4 каплям анализируемого раствора добавляют на кончике шпателя мочевины (карбамид), после чего в полученную смесь по каплям прибавляют 2–4 капли раствора H_2SO_4 , перемешивая раствор стеклянной палочкой. Через некоторое время отдельную порцию испытывают на нитрит-ион реакцией с KI в присутствии крахмала.

Только убедившись в полноте удаления NO_2^- , открывают NO_3^- реакцией с дифениламином, как описано выше.

Лабораторная работа № 4 **АНАЛИЗ СМЕСИ СУХИХ СОЛЕЙ**

Цель работы: провести анализ предложенной смеси сухих солей на содержание в ней катионов и анионов:

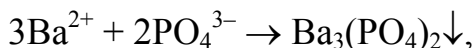
– проба А – смесь сухих солей, образованных катионами I и / или II аналитических групп и анионами различных групп;

– проба Б – смесь сухих солей, образованных катионами III аналитической группы и анионами различных групп.

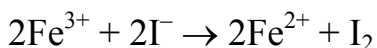
Сущность работы

В качестве контрольной задачи предлагается смесь сухих солей, в состав которой входят изученные ранее катионы и анионы. Поскольку анализ проводится «мокрым путем», то анализируемую смесь прежде всего необходимо *растворить*.

При растворении смесей солей в воде могут протекать химические реакции между различными компонентами смеси. *Например*, при растворении смеси сухих солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и K_3PO_4 произойдет реакция осаждения:



а при растворении смеси сухих солей FeCl_3 и NaI – окислительно-восстановительная реакция:



Протекание этих реакций усложняет ход анализа, поэтому для выполнения лабораторной работы предлагается специально подобранная смесь сухих солей, *полностью растворимая в воде*.

После перевода пробы в раствор проводят его анализ на наличие *катионов* и *анионов*. Катионы открывают, используя *систематический* ход анализа, а анионы – *дробный*. Анализ целесообразно начинать с обнаружения катионов, так как наличие некоторых из них свидетельствует об отсутствии ряда анионов. Следует учесть, что число открытых катионов и анионов может совпадать либо не совпадать. *Например*, в смеси солей KCl , NaCl , NH_4Cl и MgCl_2 присутствуют 4 катиона и 1 анион.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Получают пробу для проведения анализа, записывают ее номер в лабораторный журнал. Описывают внешний вид пробы (окраска кристаллов, расплывание на воздухе).

Растворяют пробу в дистиллированной воде, добавляя ее небольшими порциями и перемешивая раствор стеклянной палочкой. Большой объем воды использовать не следует, поскольку раствор будет сильно разбавленным, что усложнит анализ.

Описывают внешний вид полученного раствора (окраска, прозрачность) и определяют значение рН с помощью универсальной индикаторной бумаги. Далее используют *отдельные порции* раствора для проведения предварительных испытаний, обнаружения катионов и анионов.

Проба А. Смесь солей, образованных катионами I и / или II аналитических групп и анионами различных групп. Анализ проводят в следующем порядке:

1) предварительные испытания и систематический ход анализа катионов по методике, описанной в работе № 1;

2) вывод по результатам анализа катионов – каких анионов в смеси не может быть, учитывая, что смесь растворилась в воде без остатка;

3) предварительные испытания и подробный ход анализа анионов по методике, описанной в работе № 3. *Если сделан вывод об отсутствии ряда анионов, то не следует проводить реакции с целью их обнаружения;*

4) окончательный результат анализа.

Проба Б. Смесь солей, образованных катионами III аналитической группы и анионами различных групп. Анализ проводят в следующем порядке:

1) предварительные испытания и систематический ход анализа катионов по методике, описанной в работе № 2;

2) вывод по результатам анализа катионов – каких анионов в смеси не может быть, учитывая, что смесь растворилась в воде без остатка;

3) предварительные испытания и подробный ход анализа анионов по методике, описанной в работе № 3, из которой должны быть исключены все операции с явно отсутствующими анионами;

4) окончательный результат анализа.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

При проведении гравиметрического анализа измеряется *аналитический сигнал* – масса гравиметрической формы (ГФ). На основании полученного аналитического сигнала проводится расчет результатов анализа по уравнению реакции или с использованием *гравиметрического фактора (F)*.

ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ В ГРАВИМЕТРИИ

Осаждение проводят для выделения того или иного компонента образца из раствора в виде малорастворимого соединения. Осаждение считают *количественным* в том случае, если остаточная концентрация иона в растворе не превышает 10^{-6} моль/л.

Осадитель приливают в стакан с раствором по палочке, перемешивая раствор после добавления каждой порции. Потом проверяют *полноту осаждения*: дают осадку собраться на дне стакана и к прозрачному раствору (*фильтрату*) добавляют несколько капель осадителя, наблюдая, не появится ли муть в местах падения этих капель. Если муть не появляется, то можно считать, что полнота осаждения достигнута.

Фильтрование и промывание осадка проводят для отделения осадка от раствора и очистки его от адсорбированных примесей.

Аморфные осадки отфильтровывают через 5–10 мин после осаждения, дав осадку собраться на дне стакана. Отделять осадок от раствора можно с помощью *фильтрующих тиглей* или *фильтровальной бумаги*. В гравиметрии чаще всего применяют специальные бумажные фильтры, которые называются *беззольными*. После сжигания фильтра остается зола, масса которой мала и указана на упаковке, поэтому при необходимости в результате взвешивания можно внести поправку.

Беззольные фильтры выпускаются разного диаметра и разной степени пористости, которую обозначают специальной лентой,

опоясывающей пачку фильтров (табл. 6). Выбор фильтра конкретной степени пористости определяется природой осадка.

Таблица 6

Виды фильтров, используемых в гравиметрии

Вид фильтра	Плотность	Назначение
«Синяя лента»	Наиболее плотные	Для фильтрования мелкокристаллических осадков (например, $BaSO_4$)
«Белая лента»	Средней плотности	Для фильтрования осадков средней дисперсности (например, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$)
«Красная лента» или «черная лента»	Наименее плотные	Для фильтрования крупнокристаллических и аморфных осадков

Размер фильтра выбирают не по объему жидкости, которую нужно профильтровать, а по объему осадка – он должен занимать не более половины сложенного конусом фильтра. Чаще всего употребляются фильтры, имеющие диаметр 6, 9 и 12 см.

Таким образом, для проведения операции фильтрования химик-аналитик должен выбрать подходящий по пористости и размерам беззольный фильтр.

Выбранный фильтр перегибают по диаметру пополам, затем полученный полукруг перегибают еще раз пополам. После этого разворачивают фильтр, чтобы образовался конус (рис. 4, а), и вставляют его в воронку (рис. 4, б).

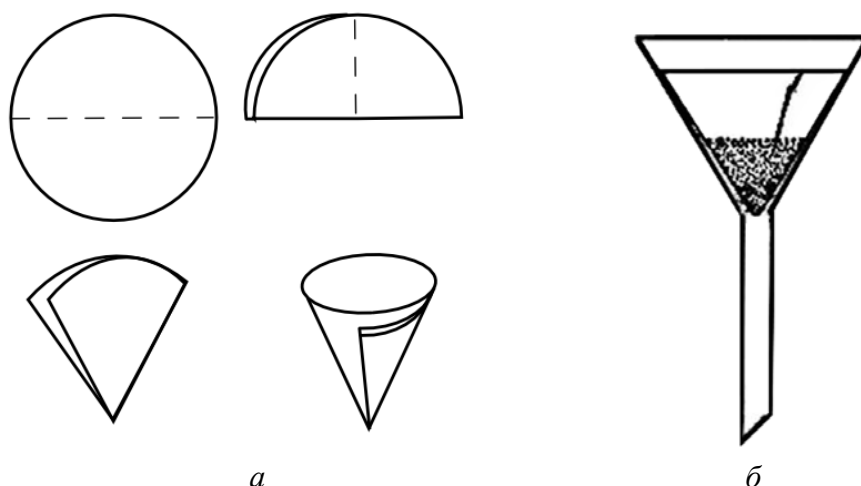


Рис. 4. Подготовка воронки с фильтром для фильтрования:
а – складывание фильтра;
б – подготовленная к работе воронка с фильтром

Смачивают фильтр дистиллированной водой и осторожно прижимают его края к стенкам воронки так, чтобы фильтр плотно, без зазоров прилегал к ней. Край фильтра должен быть *ниже края воронки* на 5–8 мм.

Воронку с фильтром вставляют в кольцо штатива. Под нее подставляют стакан или коническую колбу для сбора фильтрата так, чтобы носик воронки касался внутренней стенки стакана.

После подготовки и установки в кольцо воронки с фильтром можно приступить к фильтрованию методом *декантации*. Осадок должен находиться на дне стакана, его не следует взмучивать. Если взмутить осадок, то после внесения на фильтр первых порций жидкости с осадком, фильтрование сильно замедлится, так как частицы осадка забьют поры фильтра.

Стакан с осадком подносят к воронке, осторожно вынимают палочку из стакана, чтобы ни одна капля раствора не попала мимо фильтра. Ставят палочку почти вертикально над воронкой в той части фильтра, где он сложен втрое (*палочка не должна касаться фильтра!*), подносят стакан и по палочке сливают жидкость на фильтр (рис. 5). Уровень жидкости на фильтре должен быть на 4–5 мм *ниже его края*. Стеклопалочка должна быть или в руке над воронкой, или в стакане. *Нельзя класть ее на стол!*

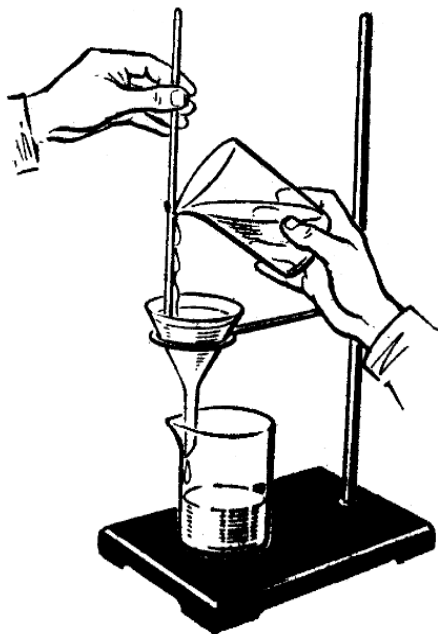


Рис. 5. Фильтрование

После этого приступают к *промыванию* осадка методом декантации. Наливают в стакан промывную жидкость, перемешивают осадок палочкой, дают ему отстояться несколько минут. Затем прозрачную жидкость сливают по палочке на фильтр, оставляя основную часть осадка в стакане. Операцию повторяют несколько раз. После каждой промывки проверяют *полноту промывания* осадка. Для этого в пробирку отбирают несколько капель промывной жидкости, вытекающей из воронки, и проводят качественную реакцию на отмываемый ион. Промывку прекращают только в случае отрицательной реакции.

После этого с помощью небольших порций промывной жидкости, взмучивая осадок и не давая ему отстаиваться, переносят его на фильтр. Для *перенесения на фильтр* осадка, оставшегося на стенках стакана и палочке, поступают следующим образом. В стакан наливают промывную жидкость небольшими порциями и сдвигают в нее осадок со стенок стакана резиновым наконечником стеклянной палочки. Затем ополаскивают палочку промывной жидкостью над стаканом, берут четвертинку беззольного фильтра и протирают им палочку и стакан, снимая частицы осадка. Потом этот кусочек фильтра с частицами осадка присоединяют к собранному на фильтре основному осадку.

После этого фильтр с осадком *извлекают из воронки*. С помощью стеклянной палочки отделяют край фильтра от стенок воронки в той части, где он сложен в три слоя (рис. 6, *а*), и загибают их над осадком, полностью закрывая последний (рис. 6, *б*). Пакетик с осадком извлекают из воронки, складывают, как показано на рис. 6, *в*, помещают в фарфоровый тигель (рис. 6, *г*) и озоляют.

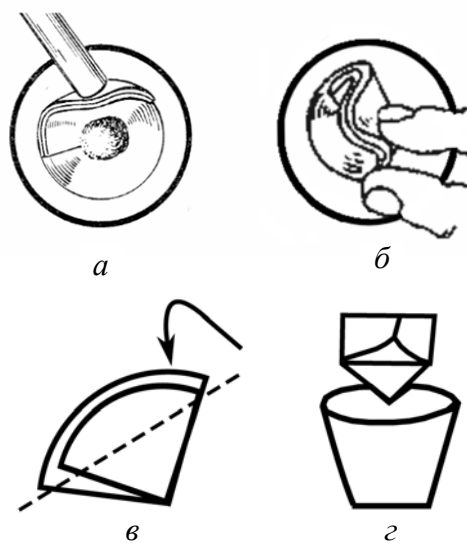


Рис. 6. Перенос фильтра с осадком в тигель:
а – отделение фильтра от края воронки;
б – извлечение фильтра из воронки;
в – складывание фильтра с осадком;
г – перенос фильтра с осадком в тигель

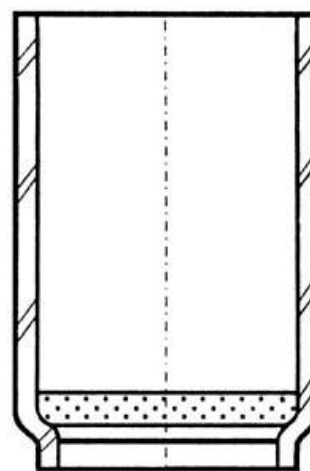


Рис. 7. Фильтрующий тигель

Для фильтрования осадков, которые разлагаются при высокой температуре, например органических, применяют *стеклянные*

фильтрующие тигли – стеклянные тигли с вплавленными фильтрующими пластинками из прессованного пористого стекла (рис. 7). Стеклянные фильтрующие тигли выпускаются с различным размером пор, которые обозначаются номерами. С увеличением номера фильтра пористость уменьшается.

Озоление и прокаливание проводятся с целью перевода осаждаемой формы в гравиметрическую.

Фильтр с осадком *озоляют* при температуре 400°C в *электропечи*. При этом бумага превращается в золу, минуя стадию горения. Бумага не должна гореть, поскольку пламя может унести частицы осадка. Когда бумага полностью обуглится, приступают к *прокаливанию* осадка при более высокой температуре.

Затем тигель с помощью *тигельных щипцов* (рис. 8) переносят в *эксикатор*. Тигель захватывают щипцами за края, а не обхватывают его. После охлаждения тигля до комнатной температуры его взвешивают.

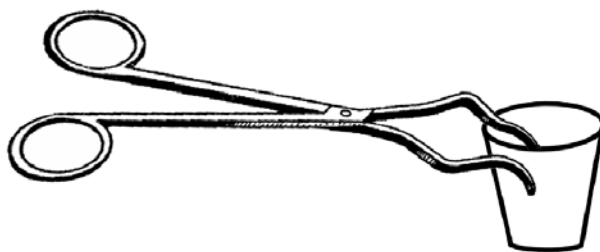


Рис. 8. Тигельные щипцы

Затем повторяют прокаливание в течение 30 мин и помещают тигель в эксикатор, ждут, пока он не охладится до комнатной температуры, и вновь взвешивают. Операцию повторяют до тех пор, пока два последних взвешивания не будут отличаться друг от друга не более чем на 0,0002 г.

Такая операция называется *прокаливанием до постоянной массы*. В процессе работы тигель с осадком должен находиться либо в печи, либо в эксикаторе. Хранить его на воздухе недопустимо! Тигель вынимают из эксикатора только для взвешивания.

Эксикатор – это специальный сосуд, служащий для защиты предметов от поглощения влаги из воздуха. В нижней части эксикатора находится осушающее вещество. Эксикатор снабжен притертой крышкой, шлиф которой смазан вазелином. Для того чтобы открыть или закрыть крышку эксикатора, ее сдвигают в сторону. Если в эк-

сикатор помещают сильно нагретый тигель, то не следует сразу плотно закрывать крышку, нужно слегка сдвинуть ее для выхода воздуха, а затем уже плотно закрыть. Перенося эксикатор с места на место, необходимо придерживать крышку большими пальцами обеих рук (рис. 9), так как она может упасть и разбиться.



Рис. 9. Эксикатор

Высушивание проводят при более низкой температуре в *сушильном шкафу*. Для высушивания навесок веществ их помещают в стеклянные *бюксы* (рис. 10) или фарфоровые *тигли*.



Рис. 10. Стеклянные бюксы

При высушивании осадков с целью получения гравиметрической формы используют стеклянные фильтрующие тигли. Работа с ними, не рекомендуется проводить высушивание при температуре выше 200°C .

Взвешивание гравиметрической формы проводят на *аналитических весах* с точностью $0,0001$ г.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Электropечи лабораторные. Электropечь лабораторная SNOL 8,2/1100 (рис. 11) предназначена для термообработки веществ при температуре от 50 до 1100°C . Работа с ней требует предельной собранности, осторожности и соблюдения всех правил безопасности

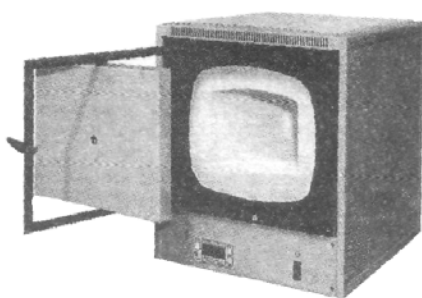


Рис. 11. Электродпечь

во избежание получения термических ожогов. Студенты могут пользоваться печью только после обучения приемам безопасной работы и под контролем преподавателя.

Печь включается нажатием тумблера на передней панели, при этом загорится сигнальная лампа. Управление температурным режимом производится с помощью кнопок «больше» или «меньше», расположенных на пульте управления. Нажимая на них, устанавливают на нижнем дисплее необходимую температуру. На верхнем дисплее высвечивается значение текущей температуры в камере электродпечи. После окончания работы необходимо отключить печь нажатием тумблера.

Весы лабораторные электронные (рис. 12) – это точные измерительные приборы, предназначенные для статического взвешивания грузов. Принцип действия весов основан на компенсации веса груза электромагнитной силой, которая создается системой автоматического уравнивания.

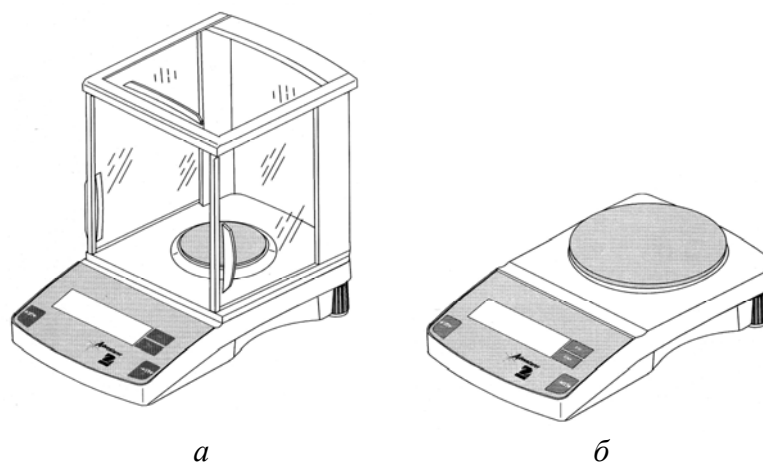


Рис. 12. Весы:
a – аналитические; *б* – технические

В зависимости от *требуемой точности* в лабораториях используют *аналитические* (рис. 12, *a*) или *технические* (рис. 12, *б*) весы.

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

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

Для обеспечения воспроизводимости результатов взвешивания весы должны стоять ровно и устойчиво.

Горизонтальное выравнивание весов проводится по встроенному уровню (рис. 13, а) вращением двух задних ножек. При этом пузырек воздуха устанавливается по центру встроенного уровня между двумя концентрическими окружностями (рис. 13, б).



Рис. 13. Горизонтальное выравнивание весов по встроенному уровню:

а – вид встроенного уровня;

б – правильное положение пузырька воздуха

Включение весов осуществляется кратковременным нажатием клавиши «**O/T**» (**ON**). На дисплее появится индикация массы: «0,00» (технические весы) или «0,0000» (аналитические весы).

Для выключения следует нажать и удерживать клавишу «**Mode / Off**» до появления на дисплее индикации «**OFF**».

Правила работы с весами

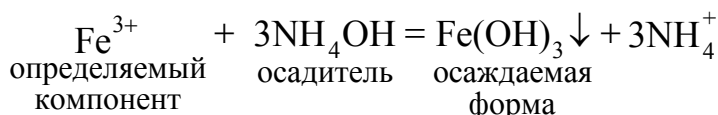
1. Не нагружать весы выше предельной нагрузки.
2. Не ставить на чашку весов теплые предметы.
3. Не облакачиваться на стол, на котором установлены весы.
4. Взвешиваемый предмет помещать на центр чашки весов.
5. Взвешивать вещества в чистой, сухой таре (*бюксы, тигли*).
6. Нельзя помещать вещества непосредственно на чашку весов или взвешивать их на кусочке бумаги.
7. Дверцы аналитических весов во время взвешивания должны быть закрыты.
8. При выполнении лабораторной работы все взвешивания нужно производить на одних и тех же весах.
9. Нельзя подсыпать и отсыпать вещество непосредственно на аналитических весах.

Лабораторная работа № 5
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) В РАСТВОРЕ

Цель работы: определить массу соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или железа(III) в пробе (г).

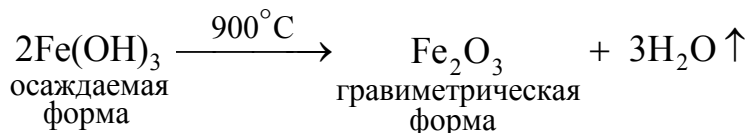
Сущность работы

Под действием NH_4OH железо(III) осаждается в виде гидроксида:



Растворимость гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ очень мала ($\text{ПР} = 3,2 \cdot 10^{-38}$), поэтому он количественно осаждается даже из слабокислых растворов. Малая растворимость приводит к тому, что относительное пересыщение раствора во время осаждения велико, благодаря чему выделившийся осадок аморфен и имеет очень большую поверхность. Для лучшей коагуляции осадка и уменьшения адсорбции примесей на его поверхности осаждение проводят при нагревании. С целью окисления примесных ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} и предотвращения гидролиза Fe^{3+} в раствор добавляют HNO_3 . Во избежание пептизации осадок промывают раствором электролита-коагулятора NH_4NO_3 .

Полученный осадок прокаливают при температуре 900°C . При этом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) теряет воду и превращается в оксид, который потом взвешивают:



Длительного прокаливания следует избегать, чтобы не произошло частичное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , так как это приведет к погрешностям определения.

Оборудование и реактивы: аналитические весы, электрическая плитка, электропечь, химический стакан (150–200 мл), стеклянная палочка с резиновым наконечником, конические колбы, пробирка, штатив с кольцом, воронка, мерный цилиндр, беззольный фильтр, 10%-ный раствор NH_4OH , 2%-ный раствор NH_4NO_3 , 2 н. раствор HNO_3 , 2 н. раствор BaCl_2 .

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Анализируемый раствор получают в стакан у лаборантов. Номер стакана записывают в лабораторный журнал. В стакан помещают стеклянную палочку с резиновым наконечником (направлен вниз).

2. По палочке в стакан добавляют 2–3 мл 2 н. HNO_3 (объем отмеряют цилиндром).

3. Раствор нагревают на плитке, не допуская кипения.

4. К горячему раствору по палочке добавляют 10%-ный раствор NH_4OH , перемешивая раствор после добавления каждой порции до появления бурого осадка и явного запаха аммиака.

5. К раствору с осадком добавляют 50–70 мл горячей дистиллированной воды, дают осадку собраться на дне стакана. Проверяют полноту осаждения железа(III), добавляя несколько капель NH_4OH .

6. Через 5 мин приступают к фильтрованию раствора через беззольный фильтр методом декантации.

7. Осадок в стакане многократно промывают горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 . Раствор декантируют на фильтр. Осадок продолжают промывать горячим NH_4NO_3 до полного удаления из него SO_4^{2-} . Полноту удаления проверяют по качественной реакции на SO_4^{2-} с BaCl_2 в промывных водах. Промывку ведут до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} .

8. Осадок из стакана количественно переносят на фильтр. Оставшиеся на стенке стакана и палочке частицы осадка снимают четвертинкой беззольного фильтра, которую присоединяют к основному осадку.

9. Фильтр с осадком достают из воронки, загибают края фильтра (рис. 6) и помещают в фарфоровый тигель, предварительно записав его номер.

10. Фильтр обугливают при 400°C , затем тигель с осадком прокаливают 30 мин в электропечи при температуре 900°C .

11. Тигель извлекают из электропечи и помещают в эксикатор. Как только тигель охладится до комнатной температуры, проводят первое взвешивание.

12. Тигель снова помещают в электропечь, прокаливают 30 мин, охлаждают и взвешивают.

13. Если разница результатов последнего и предпоследнего взвешивания больше 0,0002 г, то повторяют п. 12 до достижения постоянной массы, если меньше, то переходят к п. 14.

14. По достижении постоянной массы осадок из тигля высыпают, протирают его стенки фильтровальной бумагой и взвешивают пустой тигель на тех же аналитических весах. По разности двух последних взвешиваний определяют массу гравиметрической формы Fe_2O_3 .

15. Рассчитывают массу Fe^{3+} или соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в пробе, г.



$M(\text{Fe}^{3+}) = 55,847$ г/моль

$M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 507,971$ г/моль

$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69$ г/моль

$F(\text{Fe}^{3+} \text{ по } \text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,6994$



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

– оценить неопределенность измерений;

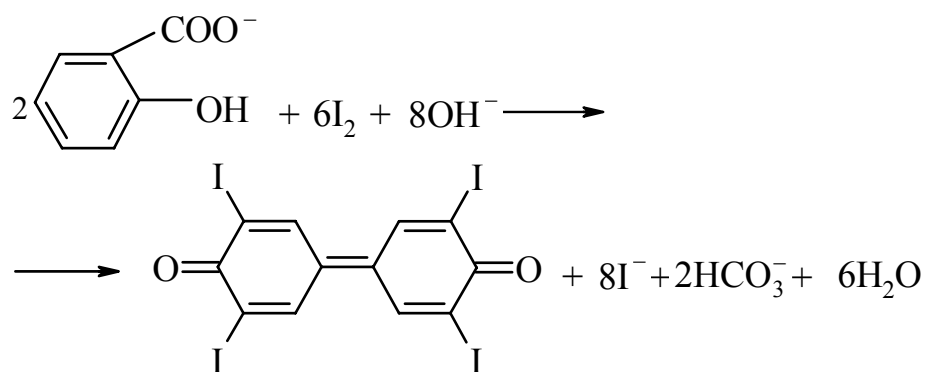
– провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

Лабораторная работа № 6 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Цель работы: определить содержание салициловой кислоты в пробе.

Сущность работы

Метод осаждения можно применять не только для анализа различных неорганических катионов и анионов, но и для определения ряда органических веществ, которые можно перевести в осадок. Так, салициловая кислота в щелочной среде окисляется иодом с образованием желтого осадка тетраиодфениленхинона:

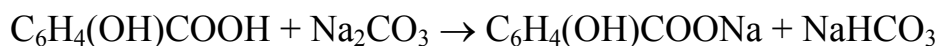


Тетраиодфениленхинон является одновременно и *осаждаемой*, и *гравиметрической* формами. После его высушивания и взвешивания можно рассчитать содержание салициловой кислоты в пробе.

Объектом анализа является препарат салициловой кислоты, содержащий индифферентные примеси. Поскольку салициловая

кислота $C_6H_4(OH)COOH$ (брутто-формула $HC_7H_5O_3$) является кристаллическим веществом, то ее необходимо предварительно перевести в раствор. В воде она растворяется плохо, поэтому ее переводят в растворимое состояние, добавляя раствор Na_2CO_3 .

Салициловая кислота ($pK_a = 2,97$) намного сильнее угольной ($pK_{a,1} = 6,35$) и вытесняет ее из карбоната натрия с образованием хорошо растворимого салицилата натрия. За счет протекания этой кислотно-основной реакции препарат хорошо *растворяется*:



Кроме того, Na_2CO_3 создает *щелочную среду*, необходимую для протекания реакции иодирования салицилат-иона. Под действием иода в щелочной среде происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой образуется тетраиодфениленхинон (брутто-формула $C_{12}H_4O_2I_4$).

Продукт имеет очень *высокую молярную массу*, равную 687,777 г/моль, что обеспечивает большую точность и чувствительность описанной методики анализа. Учитывая, что салициловая кислота имеет гораздо меньшую молярную массу (138,121 г/моль), для анализа достаточно взять совсем небольшую навеску препарата.

Реакция иодирования салицилата имеет сложный механизм и протекает достаточно медленно, поэтому требуется выждать определенное *время* для ее завершения.

При гравиметрическом определении органических веществ осаждаемую форму чаще всего не прокаливают, а *высушивают* в сушильном шкафу, чтобы не произошло ее разложения при высокой температуре. В этом случае для фильтрования осадка применяют *стеклянный фильтрующий тигель*.

Осадок тетраиодфениленхинона необходимо *отмыть* от примесей солей – карбоната, гидрокарбоната и иодида натрия. В качестве *промывной жидкости* применяют дистиллированную воду.

Оборудование и реактивы: аналитические весы, сушильный шкаф, химический стакан (100–150 мл), стеклянная палочка, конические колбы, штатив, стеклянный фильтрующий тигель, мерные цилиндры, 0,025 моль/л I_2 , 1 моль/л Na_2CO_3 .

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Взятие точной навески пробы. На технических весах взвесить пустой тигель или бюкс. Поместить в него примерно 0,05 г

пробы и снова взвесить тигель на технических весах. Поместить тигель с веществом на аналитические весы, взвесить его, записать значение. Снять с весов тигель с веществом, осторожно, не рассылая, пересыпать навеску вещества в стакан. Тигель с оставшимися частицами вещества вновь взвесить на аналитических весах, записать значение массы. По разнице двух взвешиваний на аналитических весах найти точную массу взятой навески.

2. Растворение пробы. Пробу растворяют в растворе карбоната натрия, перемешивая стеклянной палочкой, и разбавляют водой до 50 мл.

3. Осаждение. К анализируемому раствору приливают 30–40 мл раствора иода при перемешивании. Через 2 ч проверяют полноту осаждения. *В течение этого времени проводят следующую операцию!*

4. Доведение тигля до постоянной массы. Стеклянный фильтрующий тигель доводят до постоянной массы, высушивая его в сушильном шкафу при температуре высушивания осадка, т. е. при 80°C, и взвешивая на аналитических весах после каждого высушивания и охлаждения до комнатной температуры.

5. Фильтрация и промывание. Осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель, доведенный до постоянной массы, и промывают 3 раза дистиллированной водой.

6. Высушивание и взвешивание. Тигель с осадком сушат при 80°C в сушильном шкафу до постоянной массы и взвешивают.

7. Расчет результатов анализа. Вычисляют массовую долю салициловой кислоты в пробе ω , %.



$$M(\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{I}_4) = 687,777 \text{ г/моль} \quad F(\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_3 \text{ по } \text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{I}_4) = 0,4016$$
$$M(\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_3) = 138,121 \text{ г/моль}$$



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

- оценить неопределенность измерений;
- провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

Лабораторная работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И ПОТЕРЬ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Цель работы: с использованием гравиметрического метода отгонки определить в различных объектах по указанию преподавателя:

- вариант 1 – содержание гигроскопической воды;
- вариант 2 – содержание кристаллизационной воды;
- вариант 3 – потери при прокаливании.

Сущность работы

Количество гигроскопической, кристаллизационной воды и потери при прокаливании веществ определяют по разности масс взятой навески пробы до и после высушивания или прокаливания, т. е. с использованием *косвенного метода отгонки*.

Перед проведением анализа образец необходимо тщательно *растереть* в ступке и взять точную навеску на аналитических весах. Высушивание или прокалывание проводится при определенной температуре. Термическая обработка продолжается до прекращения убыли массы навески образца. Разность в массе вещества до и после обработки соответствует массе воды (и летучих веществ), удаленной из образца.

Гигроскопическая вода (влага) – это вода, которая адсорбируется из воздуха частицами твердого вещества. Содержание ее в веществе непостоянно, оно изменяется при изменении температуры и влажности воздуха. Изменение количества гигроскопической воды влияет на массовые доли всех других составных частей вещества. Для устранения колебаний состава вещества в зависимости от колебаний влажности результаты анализа веществ, содержащих заметные количества гигроскопической влаги, пересчитывают на абсолютно сухое вещество. Для этого предварительно определяют содержание гигроскопической воды – *влажность* образца.


Такое определение выполняют при анализе самых разнообразных материалов (полистирол, уголь, цемент, известь, глины, каолин, песок, мел и др.). Высушивание проводят при температуре 105–110°C. Влажность $\omega(\text{H}_2\text{O})$, %, рассчитывают по формуле

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_0 и m – массы образца до и после сушки.

Кристаллизационная вода – это вода, входящая в структуру кристаллов веществ (кристаллогидратов). Содержание кристаллизационной воды в них обычно отвечает определенным химическим формулам ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т. п.). При хранении некоторые кристаллогидраты «выветриваются» –

теряют часть кристаллизационной воды при комнатной температуре, а другие – «расплываются», поглощая влагу из воздуха и насыщаясь ей.

При нагревании кристаллизационная вода выделяется из кристаллогидрата, на чем основано определение кристаллизационной воды в кристаллогидратах методом отгонки. Температура дегидратации для различных кристаллогидратов различна (см. ) .

Массовую долю кристаллизационной воды рассчитывают по формуле (1). При анализе *химически чистых* кристаллогидратов можно рассчитать количество молей воды, приходящееся на 1 моль вещества, т. е. установить формулу кристаллогидрата.

Потери при прокаливании (п. п. п.). При прокаливании материалов улетучиваются гигроскопическая влага, химически связанная вода, CO_2 (за счет термического разложения карбонатов и сгорания органических примесей), а также другие летучие продукты. Прокаливание образцов проводят в электропечи при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Потери при прокаливании ω (п. п. п.), %, рассчитывают по формуле

$$\omega(\text{п. п. п.}) = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_0 и m – массы образца до и после прокаливании.

Оборудование и реактивы: аналитические и технические весы, сушильный шкаф или электропечь, ступка для растирания, бюкс, тигель.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Подготовка бюкса к работе (вариант 1, 2). Тщательно вымытый бюкс с открытой крышкой сушат в сушильном шкафу в течение 30–40 мин. Затем переносят тигельными щипцами в эксикатор и охлаждают, не закрывая бюкс крышкой, в течение 20–25 мин. Охлажденный до комнатной температуры бюкс закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах. Высушивание бюкса повторяют до тех пор, пока результаты последовательных взвешиваний будут отличаться не более чем на 0,0002 г.

Подготовка тигля к работе (вариант 3). Тигель прокаливают в электропечи при 900°C до достижения постоянной массы.

Вариант 1. Определение гигроскопической воды. Образец измельчают и растирают в фарфоровой ступке. Затем взвешивают

пустой бюкс, помещают в него около 1 г растертой пробы и снова взвешивают. Крышку ставят на бюкс ребром так, чтобы пары воды свободно выходили наружу, и помещают бюкс в сушильный шкаф. Высушивание ведут в течение 1–1,5 ч при 105–110°C. Затем бюкс переносят в эксикатор и охлаждают, после чего закрывают крышкой и взвешивают. Высушивание и взвешивание образца повторяют до достижения постоянной массы.

По разности масс бюкса с навеской и пустого бюкса определяют массу отобранной навески. Затем по разности масс бюкса с навеской и бюкса с высушенным образцом находят массу удаленной гигроскопической воды. По полученным данным рассчитывают массовую долю (%) гигроскопической воды в образце.

Вариант 2. Определение кристаллизационной воды. Навеску кристаллогидрата 0,2–0,3 г отбирают в бюкс на технических весах, затем бюкс с отобранной навеской (при закрытой крышке) взвешивают на аналитических весах.

После взвешивания открывают крышку бюкса, повернув ее на ребро, и ставят бюкс с кристаллогидратом в сушильный шкаф (электропечь), задав необходимую температуру, на 1,5–2 ч. После охлаждения в эксикаторе в течение 20–25 мин взвешивают на аналитических весах бюкс с обезвоженной солью. Весь цикл повторяют до тех пор, пока кристаллизационная вода полностью не удалится (повторное высушивание – 30 мин), о чем свидетельствует достижение постоянной массы бюкса с высушенной солью.

По разности масс бюкса с навеской и пустого бюкса определяют массу отобранной навески. Затем по разности масс бюкса с навеской и бюкса с обезвоженной солью находят массу удаленной кристаллизационной воды.


По полученным данным рассчитывают массовую долю (%) кристаллизационной воды в кристаллогидрате. Устанавливают формулу кристаллогидрата, т. е. число молей воды, приходящееся на 1 моль соли. Сопоставляют полученные результаты с теоретическими значениями исходя из формулы кристаллогидрата.

Вариант 3. Определение потерь при прокаливании. Образец измельчают в ступке. Для удаления гигроскопической воды порошок высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при 105–110°C (см. вариант 1).

Затем берут навеску 0,5 г высушенного вещества в тигель и прокалывают 25–30 мин в электропечи при 900°C. Тигель охлаж-

дают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание образца повторяют до достижения постоянной массы.

По формуле (2) рассчитывают $\omega(\text{п. п.})$, %, по отношению к высушенной навеске образца.

 Формула кристаллогидрата	Температура дегидратации, °С
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120–125
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	160
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	140–145
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	110–112
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	230
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	270
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	300



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

- оценить неопределенность измерений;
- провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

При проведении титриметрического анализа измеряется *аналитический сигнал* – объем рабочего раствора (титранта), который затрачен на реакцию с определяемым веществом. Расчет результатов анализа в титриметрии проводят по *закону эквивалентов*, согласно которому вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОПЕРАЦИЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Взятие точной навески выполняют при приготовлении первичных стандартных растворов и взвешивании проб анализируемых веществ. Берут точную навеску *двумя способами*.

1. На технических весах вначале взвешивают пустой тигель, а затем – тигель с веществом. Помещают тигель с веществом на аналитические весы и взвешивают (с точностью 0,0001 г). Осторожно пересыпают, не распыляя, вещество через воронку в колбу. Тигель с оставшимися частицами вещества вновь взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний на **аналитических** весах находят массу навески. Этот способ называется «взятием навески по разности», он применяется наиболее часто.

2. Взвешивают на технических, а затем на аналитических весах (с точностью 0,0001 г) чистый сухой тигель. Затем помещают его на технические весы, насыпают в него и отвешивают (с точностью 0,01 г) анализируемое вещество. После этого тигель с веществом взвешивают на аналитических весах. Разность двух взвешиваний на **аналитических** весах дает массу взятой навески. Взвешенное вещество осторожно, не распыляя, пересыпают через воронку в колбу, после чего смывают водой оставшиеся в тигле и на воронке частицы вещества.

Определение плотности жидкости проводится при приготовлении вторичного стандартного раствора из более концентрированного. Для этих целей используется *денсиметр (ареометр)*,

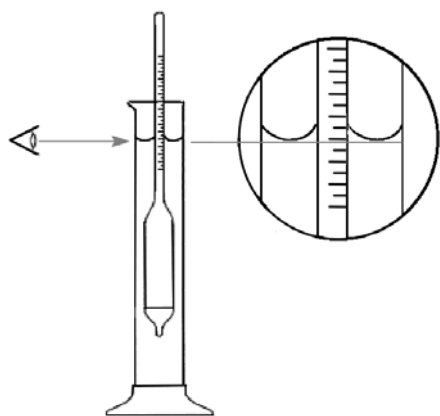


Рис. 14. Определение плотности раствора

который представляет собой полый герметически закрытый цилиндрический стеклянный поплавок с нанесенной на него шкалой. По глубине погружения денсиметра определяют плотность жидкости.

Исследуемую жидкость наливают в высокий стеклянный цилиндр. В нее погружают денсиметр. Необходимо следить за тем, чтобы жидкость не выливалась из цилиндра и денсиметр не касался дна и стенок цилиндра (рис. 14).

Отсчет показаний денсиметра проводят по верхнему делению шкалы, выступающему на уровне поверхности жидкости. Денсиметр при этом не должен вращаться и касаться стенок цилиндра. Отсчет по шкале денсиметра проводят сверху вниз с точностью до половины цены деления.

Разбавление концентрированных растворов кислот и щелочей проводят путем вливания данных растворов в воду (а не наоборот), чтобы предупредить их разбрызгивание. Для разбавления концентрированных растворов используют посуду для *приблизженного* измерения объема – мерные цилиндры и мерные стаканы.

Измерение объемов растворов точной мерной посудой является основной операцией в титриметрии.

К *точной мерной посуде* относятся мерные колбы, пипетки и бюретки. Уровень жидкости в них выводится до совмещения нижнего края мениска с меткой (глаза должны находиться на уровне метки). В случае окрашенных растворов совмещают с отметкой верхний край мениска, так как нижний плохо виден.

Мерными колбами пользуются для разбавления исследуемого раствора до определенного объема и приготовления первичных стандартных растворов (рис. 15). Все мерные колбы имеют длинную узкую шейку (горло), на которую нанесена круговая метка и указана вместимость (мл) при 20°C.

Раствор, находящийся в колбе, доводят до метки дистиллированной водой *в несколько приемов*. Сначала наливают воду примерно до половины вместимости колбы и *кругообразными движениями* перемешивают содержимое колбы. Затем добавляют дис-

тиллированную воду на 0,5–1,0 см ниже метки, после чего доводят до метки, добавляя воду *по каплям* из капельной пипетки до тех пор, пока вогнутый мениск своей нижней частью не совпадет с линией метки. При этом мерную колбу держат за верхнюю часть шейки (выше метки) так, чтобы метка находилась на уровне глаз (рис. 15).

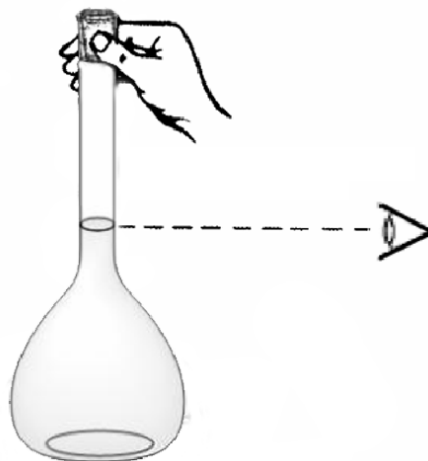


Рис. 15. Мерная колба

На горле колбы, заполненной раствором, над меткой не должно быть капля жидкости. Нельзя держать мерную колбу за ее нижнюю часть, иначе может произойти искажение объема за счет тепла, сообщаемого рукой. Следует также помнить, что вода, как и раствор в колбе, должна иметь температуру рабочего помещения. После доведения уровня жидкости до метки колбу закрывают пробкой и хорошо перемешивают полученный раствор, переворачивая колбу вверх-вниз несколько раз.

Пипетки используются для точного отмеривания определенного объема раствора и переноса его из одного сосуда в другой (*отбор аликвотной части*). Пипетки бывают двух типов:

– *пипетки Мора*, или *мерные* (рис. 16, а, д), которые представляют собой длинные узкие трубки с расширением в середине; в верхней узкой части пипетки имеется кольцевая метка, до которой пипетку наполняют жидкостью;

– *градуированные* (рис. 16, б, в) – измерительные пипетки, напоминающие по форме бюретки и имеющие такую же калибровку.

Кроме того, могут использоваться автоматические пипетки (рис. 16, г).

Пипетки рекомендуется заполнять растворами при помощи *резиновых груш*. Погрузив нижний конец пипетки в жидкость, всасывают в нее раствор так, чтобы уровень жидкости поднялся выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки *указательным пальцем* и, приоткрывая его, дают жидкости медленно стекать до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет метки. При этом глаза должны находиться на уровне метки (рис. 17, а).

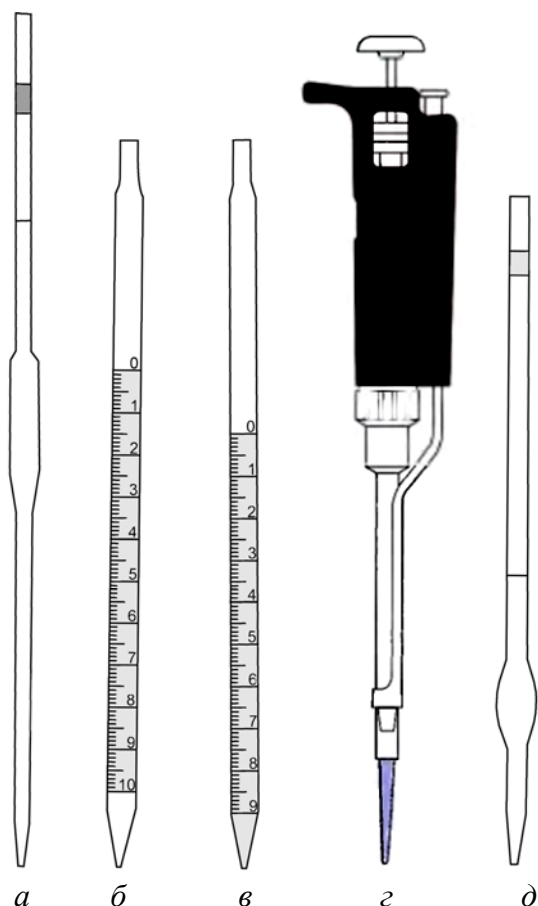


Рис. 16. Пипетки:
a, д – Мора; *б, в* – градуированные;
г – автоматическая

Пипетку с раствором переносят в заранее приготовленную для этой цели коническую колбу (рис. 17, б). Приставляют нижний конец пипетки к внутренней стенке колбы и, держа ее вертикально, дают жидкости вытечь. Затем прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут 15–20 с, пока вытекут остатки раствора. **Небольшую часть раствора, которая остается в пипетке, нельзя выдувать или стряхивать.**

После окончания работы пипетки промывают и помещают в специальный штатив.

Бюретки представляют собой цилиндрические трубки с суженным концом, к которому при помощи резиновой трубки присоединена оттянутая стеклянная трубочка (рис. 18, б, в). Для титрования растворами веществ, которые разрушают резину, используют бюретки со стеклянными кранами (рис. 18, а).

Бюретку закрепляют *строго вертикально* (рис. 18, д) в штативе и заполняют раствором титранта до уровня, превышающего нулевую отметку. Наполняют бюретку через воронку.

Необходимо внимательно следить за тем, чтобы в бюретке и ее нижней узкой трубке (*капилляре*) не осталось пузырьков воздуха. Для их удаления отгибают капилляр кверху (рис. 18, з) и, подставив под него пустую коническую колбу или стакан, выпускают жидкость до тех пор, пока весь воздух не будет удален. Воронку обязательно снимают, после чего устанавливают уровень жидкости в бюретке на нулевое деление. *Если воронку не снять, то во время титрования с нее могут стечь оставшиеся капли раствора, и измерение объема окажется неточным.* Уровень прозрачных растворов устанавливают по нижнему краю мениска, а непрозрачных – по верхнему краю.

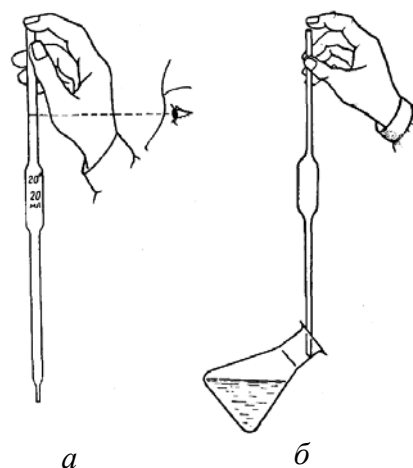


Рис. 17. Отбор аликвоты пипеткой Мора: а – правильное положение руки и глаз при отборе аликвоты; б – перенос аликвоты в колбу для титрования

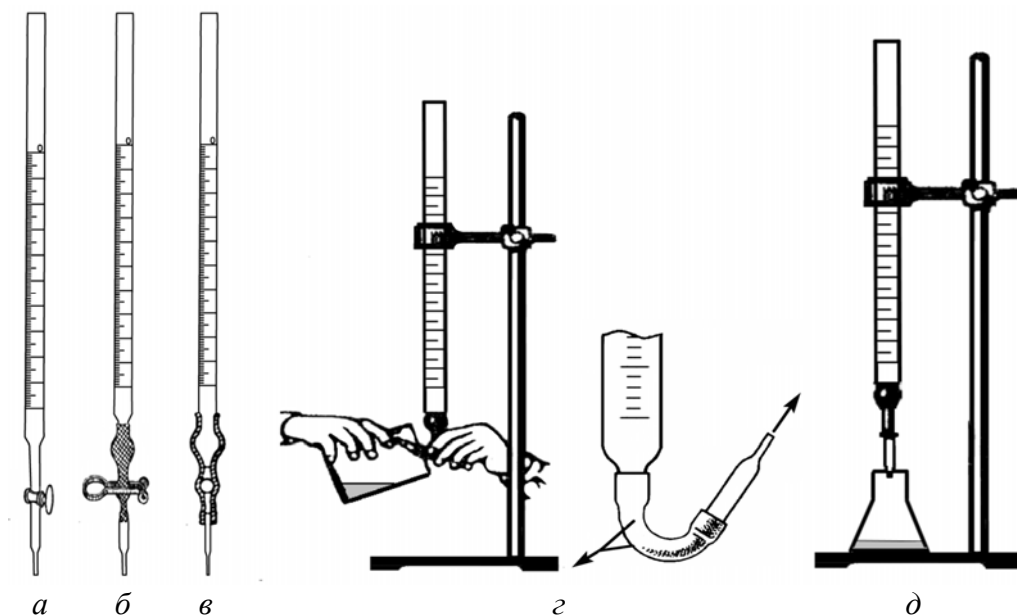


Рис. 18. Бюретка с краном (а); зажимом (б); оливой (в); удаление воздуха из носика бюретки (з); правильно собранная установка для титрования Бюретки и правила работы с ними (д)

Титрование проводится с целью точного измерения объема стандартного раствора реагента (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Перед началом титрования лабораторную посуду необходимо вымыть и сполоснуть дистиллированной водой. *Бюретку*, кроме того, надо *сполоснуть раствором титранта*, а *пипетку* – *анализируемым раствором*.

Аликвоту анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу. Затем создают условия для протекания реакции: добавляют необходимые реагенты, проводят дополнительные операции и т. д.

Опускают капилляр бюретки в коническую колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и находился в верхней части ее горла. Проводят титрование: нажимая левой рукой на шарик, находящийся в резиновой трубке (*оливку*), сливают по каплям жидкость из бюретки в колбу, *непрерывно перемешивая* ее содержимое. Сначала титрант сливают тонкой струйкой. Когда окраска индикатора в месте падения капель титранта начнет изменяться, начинают приливать раствор осторожнее, по каплям, следя за тем, чтобы они попадали в раствор, а не оставались на стенках колбы. Титрование прекращают, как только наступает резкое изменение окраски индикатора от приливания одной капли титранта, и записывают объем израсходованного раствора.

Отсчет проводят по нижнему краю мениска, при этом глаза должны находиться на уровне мениска (рис. 19). Отсчеты нужно записывать с точностью до десятых долей миллилитра, например

14,0 мл, а не 14 мл. Допускается снимать показания с точностью до половины цены деления шкалы, например 14,05 мл.

Перед каждым титрованием следует обязательно установить уровень жидкости в бюретке на нуле.

Для получения достаточно точных результатов титрования необходимо, чтобы объем раствора, затрачиваемый на титрование, не превышал вместимости бюретки и в то же время не был слишком мал. Обычно при

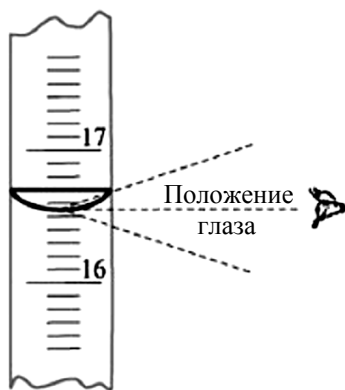


Рис. 19. Снятие отсчета со шкалы бюретки

титровании стараются брать такие аликвоты титруемого раствора, чтобы на титрование его затрачивалось 10–20 мл рабочего раствора.

Титрование проводят несколько раз, чтобы получить не менее 3 близких значений объема ($\Delta V \leq 0,1$ мл).

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

Лабораторная работа № 8 **КАЛИБРОВАНИЕ МЕРНОЙ ПОСУДЫ**

Цель работы: провести калибрование мерной посуды:

- вариант 1 – бюретка;
- вариант 2 – градуированная пипетка или пипетка Мора;
- вариант 3 – мерная колба.

Сущность работы

В титриметрических методах анализа воспроизводимость и правильность конечного результата в очень большой степени определяются точностью приготовления стандартных растворов и точно-стью измерения объемов титранта и титруемого вещества. Для точного измерения объемов используются бюретки, пипетки и мерные колбы двух классов точности различной вместимости и модификаций, которые выпускаются промышленностью в соответствии с требованиями ГОСТ и калибруются при температуре 20°C.

Номинальная вместимость мерной посуды не всегда соответствует ее истинной вместимости. Это отражается на точности титриметрических определений, поэтому для получения точных результатов необходимо проводить калибровку посуды. При расхождении, больше допустимых, такую посуду отбраковывают или учитывают поправки к номинальному объему при работе с ней.

Для калибрования применяют дистиллированную воду. Посуду и воду, предназначенную для ее заполнения, предварительно выдерживают не менее 1 ч в лаборатории, чтобы они приняли комнатную температуру. Температуру воды измеряют термометром с погрешностью не более 0,5°C.

Бюретки применяются для измерения точных объемов при титровании и при других операциях. Все они предназначаются для измерения вылитой из них жидкости, поэтому калиброваны на *выливание*. Существуют макро- и микробюретки. Употребляемые в макро-

анализе бюретки на 50 мл отградуированы на миллилитры и доли миллилитра с ценой наименьшего деления 0,1 мл, а бюретки на 25 мл отградуированы либо аналогично, либо с ценой деления 0,05 мл. Отсчет сотых долей миллилитра производится на глаз с точностью, не большей, чем половина цены деления. Микробюретки имеют вместимость 1, 2, 5, 10 мл с ценой наименьшего деления 0,01–0,02 мл.

Бюретки изготавливают в соответствии с ГОСТ 29251-91, ISO 9002-94, ISO 385-84. Пределы погрешности для бюреток 2-го класса точности вместимостью 25 и 50 см³ при температуре 20°С не должны превышать ±0,1 см³.

Пипетки служат для отмеривания и переноса точного объема раствора из одного сосуда в другой, они бывают двух видов: градуированные и с одной меткой (пипетки Мора) вместимостью от 1 до 100 мл. Градуированные пипетки менее точны, чем пипетки Мора. Существуют микропипетки вместимостью 0,1–0,2 мл.

Пипетки калибруют *на выливание*. Объем свободно вытекающей жидкости, которой предварительно заполнена пипетка, является номинальным объемом. Согласно ГОСТ 29169-91, ISO 9002-94, ISO 835-81, ISO 648-77, пределы допускаемой погрешности номинальной вместимости пипеток не должны превышать значений, указанных в табл. 7.

Таблица 7

Допускаемые погрешности номинальной вместимости пипеток

Вместимость, см ³	Допускаемая погрешность, см ³ , для градуированных пипеток	Допускаемая погрешность, см ³ , для пипеток Мора
1	±0,01	±0,015
2	±0,02	±0,02
5	±0,05	±0,03
10	±0,1	±0,04
20		±0,06
25		±0,06
50		±0,1
100		±0,15

Мерные колбы применяют для приготовления стандартных растворов, точного отмеривания объемов, разбавления растворов и т. п. Мерные колбы изготавливают вместимостью 5–2000 мл и калибруют *на вливание*. На колбе указываются номинальный объем, температура калибрования и класс точности.

Мерные колбы изготавливают в соответствии с ГОСТ 1770-74, ISO 1042-83, ISO 4788-80. Их допускаемые погрешности от номинальной вместимости при температуре 20°C для 2-го класса точности не должны превышать указанных в табл. 8.

Таблица 8

Допускаемые погрешности номинальной вместимости мерных колб

Вместимость мерной колбы, см ³	Допускаемая погрешность, см ³
25	±0,08
50	±0,12
100	±0,20

Оборудование и реактивы: аналитические весы, термометр, бюкс, колба, стакан, мерная посуда (мерные колбы вместимостью 25, 50 или 100 мл, пипетки вместимостью 1–100 мл, бюретка).

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Получают для работы мерную посуду (по указанию преподавателя), моют. Пипетки и бюретки можно не сушить, а мерные колбы сушат в сушильном шкафу. Калибрование посуды проводят, определяя точную массу объема воды, выливаемой из нее (пипетки, бюретки) или заливаемой в нее (мерные колбы). Затем рассчитывают истинную вместимость по формуле

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})},$$

где $m(\text{H}_2\text{O})$ – масса воды, г; $\rho(\text{H}_2\text{O})$ – плотность воды при температуре опыта, г/см³.

Расчеты проводят с точностью до сотых долей миллилитра.

Вариант 1. Калибрование бюретки. Бюретку калибруют, взвешивая воду с интервалом 5 или 10 мл, всегда начиная от нуля: 0–5 мл, 0–10 мл и т. д. Взвешивают воду в бюксе или колбе на аналитических весах. Делают не менее трех измерений для каждого интервала и вычисляют среднее, округляя его до сотых долей миллилитра (табл. 9).

Таблица 9

Результаты калибрования бюретки

Интервал значений объема, см ³	Масса вылитой воды, г			Средняя масса	Объем выливаемой воды, см ³
	№ взвешивания				
	1	2	3		

По результатам выполнения работы составляют таблицу поправок, которой пользуются при работе с бюреткой (табл. 10).

Таблица 10

Таблица поправок

Интервал значений объема, см ³	Поправка, см ³

Вариант 2. Калибрование пипетки. На аналитических весах взвешивают коническую колбу или стакан вместимостью 100 мл. Записывают ее массу m и снимают с весов. Набирают в калибруемую пипетку до метки дистиллированную воду, переносят воду во взвешенную колбу и взвешивают сосуд с водой, записывая массу m_1 . По разности $m_1 - m$ находят массу воды, содержащейся в пипетке. Снимают колбу с весов, не выливая содержащуюся в ней воду. Еще раз набирают в пипетку воду и выливают ее в ту же колбу. Снова взвешивают колбу с водой, записывая массу m_2 . По разности $m_2 - m_1$ снова находят массу воды, содержащейся в одной пипетке.

Отбор и взвешивание воды, содержащейся в пипетке, ведут до тех пор, пока не получат 2–3 результата, различающихся между собой не более чем на 0,02 г для пипетки вместимостью 20 мл, 0,01 г – для пипетки вместимостью 10 мл и т. д. Результаты записывают в табл. 11 и вычисляют вместимость пипетки $V_{п}$, округляя результат до сотых долей миллилитра.

Таблица 11

Результаты калибрования пипетки

Показатели	После вливания n пипеток		
	1	2	3
Масса пустой колбы m , г			
Масса колбы с водой m_n , г			
Масса воды в объеме пипетки $m_n - m$, г			
Температура воды, °С			
Плотность воды ρ , г/см ³			
Объем пипетки $V_i = (m_n - m)/\rho$, мл			
Средний объем пипетки $V_k = \sum V_i / n$, мл			

На основании сравнения полученных результатов с требованиями ГОСТ делают *вывод* о допустимости отклонения вместимости пипетки от номинальной вместимости.

Вариант 3. Калибрование мерной колбы. Мерную колбу заданной вместимости высушивают в сушильном шкафу. Остывшую до температуры лаборатории колбу взвешивают на аналитических весах и записывают ее массу m .

Наполняют мерную колбу дистиллированной водой до метки и взвешивают ее на аналитических весах. Записывают массу m_1 и температуру воды. По разности $m_1 - m$ определяют массу воды, находящейся в колбе. Снимают колбу с чашки весов, отливают некоторый объем воды и снова доводят ее уровень до метки. Еще раз взвешивают колбу с водой и записывают значение m_2 . Затем повторяют эту операцию, чтобы получить 2–3 результата взвешивания, отличающихся друг от друга не более чем на 0,1 г для колбы вместимостью 100 мл, 0,05 г – для колбы вместимостью 50 мл и 0,03 г – для колбы вместимостью 25 мл.

Результаты записывают в табл. 12 и вычисляют объем калибруемой мерной колбы V_k как среднее значение, округляя его до сотых долей миллилитра.

Таблица 12

Результаты калибрования мерной колбы

Показатели	№ взвешивания		
	1	2	3
Масса пустой колбы m , г			
Масса колбы с водой m_n , г			
Масса воды в колбе $m_n - m$, г			
Температура воды, °С			
Плотность воды ρ , г/см ³			
Объем колбы $V_i = (m_n - m) / \rho$, мл			
Средний объем колбы $V_k = \sum V_i / n$, мл			

На основании сравнения полученных результатов с требованиями ГОСТ делают *вывод* о допустимости отклонения вместимости мерной колбы от номинальной вместимости.



Плотность воды ρ при разных температурах T

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$
10,0	0,999700	17,0	0,998774	24,5	0,997171
10,5	0,999654	17,5	0,998686	25,0	0,997044
11,0	0,999605	18,0	0,998595	25,5	0,996914
11,5	0,999553	17,5	0,998501	26,0	0,996783
12,0	0,999498	19,0	0,998405	26,5	0,996649
12,5	0,999439	19,5	0,998305	27,0	0,996512
13,0	0,999377	20,0	0,998203	27,5	0,996373
13,5	0,999312	21,0	0,997992	28,0	0,996232
14,0	0,999244	21,5	0,997882	28,5	0,996089
14,5	0,999173	22,0	0,997770	29,0	0,995944
15,0	0,999099	22,5	0,997655	29,5	0,995796
15,5	0,999023	23,0	0,997538	30,0	0,995646
16,0	0,998943	23,5	0,997418	30,5	0,995494
16,5	0,998860	24,0	0,997296	31,0	0,99534

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Лабораторная работа № 9
**ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ
РАБОЧИХ РАСТВОРОВ
МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ**

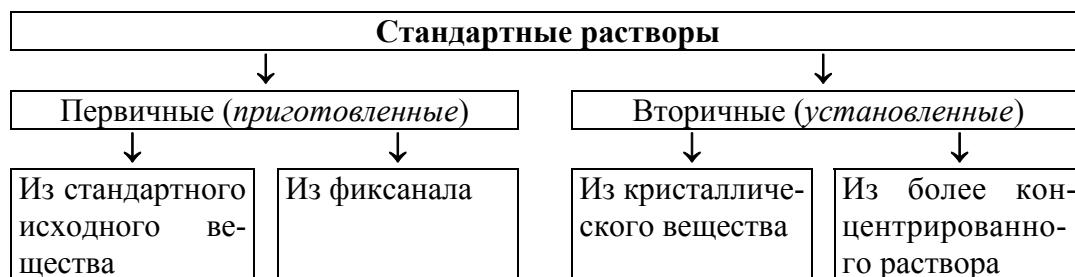
Цель работы: приготовить и стандартизировать рабочие растворы метода кислотно-основного титрования – HCl и NaOH (или KOH).

Сущность работы

Для проведения титриметрического определения необходимо прежде всего приготовить *стандартный* (рабочий) раствор титранта.

Стандартные растворы готовят с использованием *аналитических весов* и *точной мерной посуды* (бюретки, пипетки, мерные колбы). Концентрацию их записывают с точностью до *четвертой значащей цифры*.

Классификация стандартных растворов и все возможные способы их приготовления представлены на схеме.



Первичный стандартный раствор можно приготовить сразу с точно известной концентрацией и не стандартизировать.

Способы приготовления первичных стандартных растворов:

1. *Из кристаллического стандартного вещества* (установочного вещества, исходного вещества, первичного стандарта). Взвешивают на *аналитических весах* точную навеску *стандартного вещества*, переносят в *мерную колбу*, растворяют в дистиллированной воде, затем доводят до метки (рис. 20).

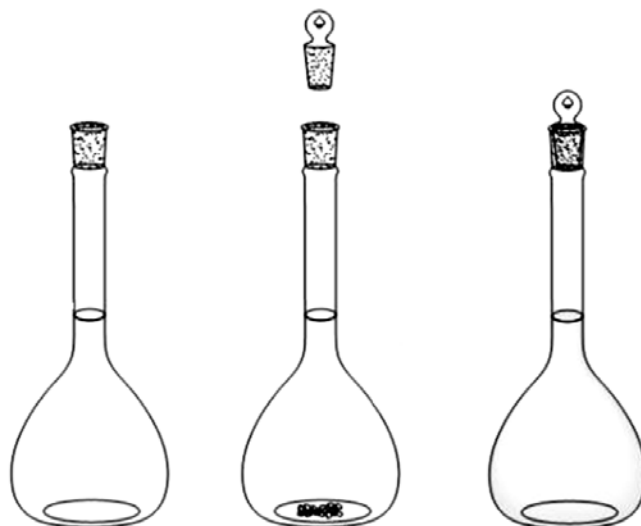


Рис. 20. Приготовление первичного стандартного раствора из кристаллического стандартного вещества


Ориентировочную массу навески вещества для приготовления раствора рассчитывают по формуле

$$m(A) = C\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V(A)M\left(\frac{1}{z}A\right).$$

После взятия навески и ее растворения в мерной колбе рассчитывают точную концентрацию приготовленного раствора по формуле

$$C\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{m(A)}{M\left(\frac{1}{z}A\right) \cdot V(A)}.$$

Кристаллическое вещество для приготовления первичного стандартного раствора должно соответствовать ряду *требований*:

- состав вещества должен строго соответствовать его формуле;
- вещество должно быть устойчиво на воздухе (не должно окисляться, поглощать CO_2 , H_2O) при хранении в твердом состоянии и в растворе;
- вещество должно быть хорошо растворимым, нелетучим, желателен безводный;
- вещество должно быть чистым (квалификации не ниже «х. ч.» или «ч. д. а», см. 

– вещество должно легко очищаться от примесей перекристаллизацией;

– вещество должно иметь большую молярную массу эквивалента (тогда ошибка при взятии навески будет меньше);

– вещество должно быть доступным и недорогим.

Если взять такое вещество, взвесить его на аналитических весах и растворить в мерной колбе, то получится первичный стандартный раствор.

2. Из фиксанала (стандарт-титра). Фиксанал – это точно отвешенная масса твердого вещества «х. ч.», или точно отмеренный объем его раствора, помещенные в запаянные стеклянные ампулы. Содержимое ампулы 1 переносят через воронку 2 в мерную колбу 4, разбивая бойком 3, разбавляют до метки и получают раствор с точно известной концентрацией (рис. 21). Применение фиксаналов значительно сокращает время на приготовление стандартных растворов.

Поскольку чаще всего в ампуле содержится 0,1 моль-экв вещества, то концентрацию стандартного раствора, приготовленного из фиксанала в мерной колбе вместимостью V , находят по формуле

$$C\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}A\right)}{V(A)} = \frac{0,1}{V(A)}.$$

Вторичный стандартный раствор готовят в два этапа.

1. Готовят раствор с *примерно* известной концентрацией из кристаллического вещества или из более концентрированного раствора, используя *технические* весы и мерную посуду с *ориентировочными* делениями (мерные цилиндры, стаканы с делениями).

2. Определяют его *точную* концентрацию (стандартизируют) путем титрования первичного стандартного раствора.

В лабораторной работе рабочие растворы HCl и NaOH готовят как *вторичные стандарты* путем разбавления более концентрированных растворов с последующей стандартизацией по *первичным*

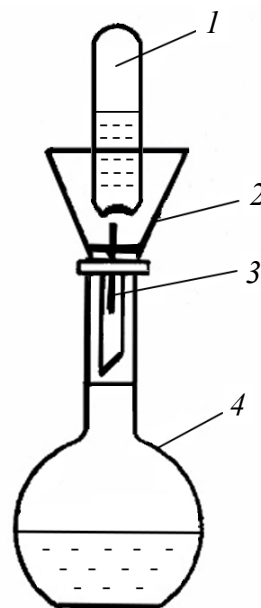
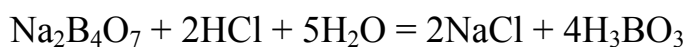
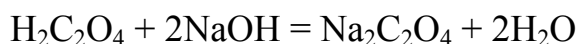


Рис. 21. Приготовление первичного стандартного раствора из фиксанала:
1 – ампула;
2 – воронка; 3 – боек;
4 – мерная колба

стандартным растворам тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При титровании протекают следующие реакции:



$$(f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{1}{2}, f_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = 1)$$



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

Концентрацию растворов установочных веществ задают близкой к концентрации рабочих растворов.

Оборудование и реактивы: технические и аналитические весы, электрическая плитка, мерные цилиндры (10–25 мл, 250 мл), стаканы с делениями (500 мл), денсиметр (ареометр), склянки с этикетками для хранения рабочих растворов, мерная колба, пипетка, бюретка, колбы для титрования, тигель, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), концентрированные растворы HCl и NaOH (или KOH), индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталеин.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Приготовление разбавленных растворов HCl и NaOH :

- с помощью денсиметров измеряют плотности концентрированных растворов HCl и NaOH ;
- по справочнику находят их молярные концентрации (моль/л);
- рассчитывают объемы концентрированных растворов HCl и NaOH , необходимые для приготовления 500 мл (или 300 мл по указанию преподавателя) 0,1 н. растворов;
- цилиндрами отмеряют рассчитанные объемы HCl и NaOH , переносят их в стаканы вместимостью 500 мл и разбавляют дистиллированной водой до нужного объема;
- приготовленные растворы HCl и NaOH переливают в подписанные склянки для хранения, закрывают пробками и тщательно перемешивают.

Приготовленные растворы HCl и NaOH имеют приблизительно известную концентрацию, поэтому их необходимо стандартизировать.

2. *Приготовление первичного стандартного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:*
– рассчитывают ориентировочную массу установочного вещества $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора;

– установочное вещество взвешивают в тигле на технических, а затем на аналитических весах;

– навеску аккуратно пересыпают через воронку в мерную колбу, тигель с оставшимися на стенках частицами $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ снова взвешивают на аналитических весах;

– по разности двух взвешиваний на **аналитических весах** находят массу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, перенесенного в колбу;

– смывают навеску в колбу струей горячей дистиллированной воды, заполняют колбу на 2/3 объема водой. Снимают с колбы воронку и, перемешивая содержимое колбы круговыми движениями, добиваются полного растворения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Затем доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают раствор, многократно переворачивая колбу;

– вычисляют молярную концентрацию эквивалента $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с точностью до четвертой значащей цифры и приступают к титрованию.

3. *Установление точной концентрации приготовленного раствора HCl (стандартизация):*

– вымытую бюретку ополаскивают небольшим количеством приготовленного рабочего раствора HCl и заполняют ее этим раствором;

– в чистую коническую колбу переносят пипеткой определенный объем (*аликвоту*) приготовленного раствора установочного вещества $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, прибавляют 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и начинают титровать, перемешивая жидкость круговым движением колбы. Титрование прекращают, как только произойдет резкое изменение окраски раствора;

– титрование повторяют несколько раз, пока не будет получено не менее трех значений объема титранта, различающихся между собой не более чем на 0,1 мл. Все полученные результаты должны обязательно заноситься в лабораторный журнал, даже если они и одинаковые;

– рассчитывают средний объем титранта, учитывая только те значения, которые различаются не более чем на 0,1 мл;

– по результатам титрования находят точную молярную концентрацию эквивалента приготовленного рабочего раствора HCl .

В некоторых случаях по указанию преподавателя рабочий раствор HCl может быть приготовлен из фиксанала или установление концентрации его может быть проведено по стандартному раствору щелочи, Na₂CO₃ или NaHCO₃.

4. Приготовление первичного стандартного раствора H₂C₂O₄:

– рассчитывают ориентировочную массу установочного вещества H₂C₂O₄ · 2H₂O, необходимую для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора;

– установочное вещество взвешивают в тигле на технических, а затем на аналитических весах;

– навеску аккуратно пересыпают через воронку в мерную колбу, тигель с оставшимися на стенках частицами H₂C₂O₄ · 2H₂O снова взвешивают на аналитических весах;

– по разности двух взвешиваний на **аналитических весах** находят массу H₂C₂O₄ · 2H₂O, перенесенной в колбу;

– смывают навеску в колбу струей дистиллированной воды, заполняют колбу на 2/3 объема водой. Снимают с колбы воронку и, перемешивая содержимое колбы круговыми движениями, добиваются полного растворения H₂C₂O₄ · 2H₂O. Затем доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают раствор, многократно переворачивая колбу;

– вычисляют молярную концентрацию эквивалента H₂C₂O₄ с точностью до четвертой значащей цифры и приступают к титрованию.

5. Установление точной концентрации приготовленного раствора NaOH (стандартизация):

– вымытую бюретку ополаскивают небольшим количеством приготовленного рабочего раствора NaOH и заполняют ее этим раствором;

– в чистую коническую колбу переносят пипеткой определенный объем (*аликвоту*) приготовленного раствора установочного вещества H₂C₂O₄, прибавляют 1–2 капли индикатора фенолфталеина и начинают титровать, перемешивая жидкость круговым движением колбы. Титрование прекращают, как только появится исчезающая розовая окраска раствора;


– титрование повторяют несколько раз, пока не будет получено не менее трех значений объема титранта, различающихся между собой не более чем на 0,1 мл. Все полученные результаты должны обязательно заноситься в лабораторный журнал, даже если они и одинаковые;

– рассчитывают средний объем титранта, учитывая только те значения, которые различаются не более чем на 0,1 мл;

– по результатам титрования находят точную молярную концентрацию эквивалента приготовленного рабочего раствора NaOH.

В некоторых случаях по указанию преподавателя рабочий раствор NaOH может быть приготовлен из фиксанала или установление концентрации его может быть проведено по стандартному раствору HCl.

 $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,372 \text{ г/моль}$ $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,066 \text{ г/моль}$


 Степень чистоты реактивов возрастает в ряду: **техн.** (технический) → → **ч.** (чистый) → **ч. д. а.** (чистый для анализа) → **х. ч.** (химически чистый) → **ос. ч.** (особой чистоты).

 **Плотности и концентрации растворов HCl при 20°C**

Плотность, г/мл	ω, мас. %	C, моль/л	Плотность, г/мл	ω, мас. %	C, моль/л
1,090	18,43	5,509	1,120	24,25	7,449
1,100	20,39	6,150	1,130	26,20	8,118
1,110	22,33	6,796	1,140	28,18	8,809

 **Плотности и концентрации растворов щелочей при 20°C**

NaOH			KOH		
Плотность, г/мл	ω, мас. %	C, моль/л	Плотность, г/мл	ω, мас. %	C, моль/л
1,090	8,28	2,257	1,100	11,03	2,15
1,100	9,19	2,527	1,105	11,56	2,28
1,110	10,10	2,802	1,110	12,08	2,39
1,120	11,01	3,082	1,115	12,61	2,51
1,130	11,92	3,367	1,120	13,14	2,62
1,140	12,83	3,655	1,125	13,66	2,74

 С использованием ПО «Расчет кривых кислотно-основного титрования» провести компьютерный расчет кривых титрования тетрабората натрия кислотой и щавелевой кислоты щелочью. Объяснить их вид и обосновать использование индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина.

Лабораторная работа № 10
АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ

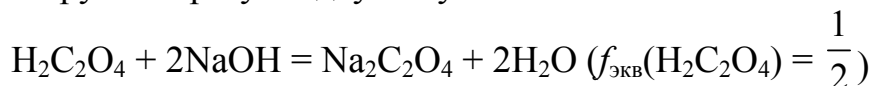
Цель работы: определить массу кислот и солей в анализируемом растворе (г):

- проба А – щавелевая кислота;
- проба Б – фосфорная кислота;
- проба В – смесь серной и фосфорной кислот;
- проба Г – смесь H_3PO_4 и NaH_2PO_4 .

Сущность работы

Сильные кислоты и слабые кислоты с $pK_a < 8-9$ можно определять методом прямого титрования стандартным раствором щелочи.

Щавелевая кислота является слабой органической кислотой, имеющей $pK_{a,1} = 1,25$ и $pK_{a,2} = 4,27$. Поскольку $pK_2 - pK_1 < 4$, то она титруется сразу по двум ступеням:



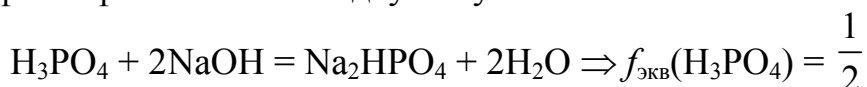
При титровании щавелевой кислоты точка эквивалентности находится в щелочной среде, поэтому для фиксирования конечной точки титрования надо применять индикатор фенолфталеин ($pT = 9$).

Фосфорная кислота является трехосновной, при этом $pK_{a,2} - pK_{a,1} > 4$ и $pK_{a,3} - pK_{a,2} > 4$, поэтому H_3PO_4 титруется ступенчато. Однако $pK_{a,3} > 9$, поэтому третий скачок на кривой титрования отсутствует.

Фосфорная кислота оттитровывается с метиловым оранжевым по первой ступени:

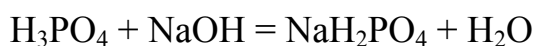
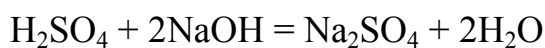


а с фенолфталеином – по двум ступеням:

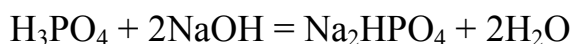
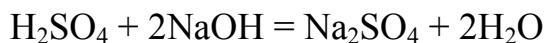


Смесь кислот H_2SO_4 и H_3PO_4 . Раздельное определение компонентов этой смеси основано на титровании щелочью с применением двух индикаторов.

Одну аликвоту анализируемого раствора титруют с индикатором *метиловым оранжевым*, при этом оттитровывается сильная кислота H_2SO_4 , а также H_3PO_4 по первой ступени:

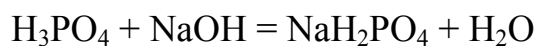


Вторую аликвоту титруют с индикатором *фенолфталеином*, при этом оттитровывается сильная кислота H_2SO_4 , а также H_3PO_4 по двум ступеням:

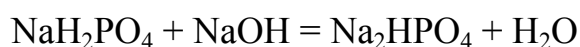
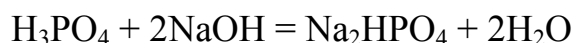


Смесь H_3PO_4 и NaH_2PO_4 . Раздельное определение компонентов этой смеси основано на титровании щелочью с применением двух индикаторов.

Одну аликвоту анализируемого раствора титруют с индикатором *метиловым оранжевым*, при этом оттитровывается H_3PO_4 по первой ступени:



Вторую аликвоту титруют с индикатором *фенолфталеином*, при этом оттитровывается H_3PO_4 по двум ступеням и соль NaH_2PO_4 по одной ступени:



Оборудование и реактивы: мерная колба, пипетка, бюретка, конические колбы, стандартный раствор щелочи, индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталеин.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

В мерную колбу получают у лаборантов анализируемый раствор, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Проба А. Щавелевая кислота. Пипеткой переносят аликвотную часть раствора в коническую колбу. Далее добавляют 1–2 капли фенолфталеина и проводят титрование стандартным раствором щелочи. Титрование прекращают, как только появится исчезающая розовая окраска раствора. Титрование повторяют не менее 3 раз при условии, что $\Delta V \leq 0,1$ мл. По результатам титрования рассчитывают массу кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в анализируемом растворе (г).

Проба Б. Фосфорная кислота. Пипеткой переносят аликвотную часть раствора в коническую колбу. Далее добавляют 1–2 капли выбранного индикатора – метилового оранжевого **или** фенолфталеина и проводят титрование стандартным раствором. Титрование с метиловым оранжевым прекращают, как только произойдет резкое изменение окраски раствора, а с фенолфталеином – когда появится исчезающая розовая окраска. Титрование повторяют не менее 3 раз при условии, что $\Delta V \leq 0,1$ мл. По результатам титрования рассчитывают массу кислоты H_3PO_4 в анализируемом растворе (г).

Пробы В, Г. Смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 , H_3PO_4 и NaH_2PO_4 . Пипеткой переносят аликвотную часть раствора в коническую колбу, добавляют 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и проводят титрование приготовленным раствором щелочи с точно известной концентрацией. Титрование прекращают, как только произойдет резкое изменение окраски раствора. Титрование повторяют не менее 3 раз при условии, что $\Delta V \leq 0,1$ мл.

Пипеткой переносят другую аликвотную часть раствора в чистую коническую колбу, добавляют 1–2 капли индикатора фенолфталеина и проводят титрование приготовленным раствором щелочи с точно известной концентрацией. Титрование прекращают, как только появится исчезающая розовая окраска. Титрование повторяют не менее 3 раз при условии, что $\Delta V \leq 0,1$ мл.

По результатам титрования рассчитывают объем щелочи, пошедший на реакцию с каждым из компонентов смеси, а затем их массы в анализируемом растворе (г).



$M(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = 126,066$ г/моль
 $M(H_3PO_4) = 97,995$ г/моль

$M(H_2SO_4) = 98,08$ г/моль

$M(NaH_2PO_4) = 119,977$ г/моль



1. С использованием ПО «Расчет кривых кислотно-основного титрования» провести компьютерный расчет кривых титрования:

– $H_2C_2O_4$ щелочью (при анализе пробы А);

– H_3PO_4 щелочью (при анализе проб В, Г);

– H_3PO_4 и H_2SO_4 щелочью (при анализе пробы В) с использованием кнопки **Добавить для сравнения** и переходом к сводному графику на листе **Моделирование**.

Объяснить вид полученных кривых и обосновать использование индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина, в т. ч. при титровании смесей веществ.

2. С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

– оценить неопределенность измерений;

– провести Q-тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

Лабораторная работа № 11
АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КАРБОНАТОВ

Цель работы: определить массу (г) солей в анализируемом растворе:

- проба А – Na_2CO_3 ;
- проба Б – NaHCO_3 ;
- проба В – Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

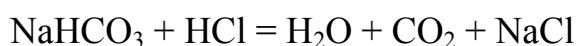
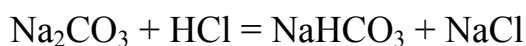
Сущность работы

Угольная кислота является слабой двухосновной кислотой, имеющей $pK_{a,1} = 6,75$ и $pK_{a,2} = 10,32$. Согласно теории Бренстеда – Лоури ее анион – карбонат – является слабым двухкислотным основанием. Значения $pK_{b,1}$ и $pK_{b,2}$ для него рассчитываются по следующим формулам:

$$pK_{b,1}(\text{CO}_3^{2-}) = 14 - pK_{a,2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 14 - 10,32 = 3,68;$$

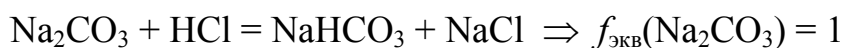
$$pK_{b,2}(\text{CO}_3^{2-}) = 14 - pK_{a,1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 14 - 6,35 = 7,65.$$

Поскольку $pK_{b,2} - pK_{b,1} \approx 4$, то Na_2CO_3 титруется ступенчато. Судя по значениям $pK_{b,1}$ и $pK_{b,2}$, на кривой титрования Na_2CO_3 будут наблюдаться два скачка, которые соответствуют последовательному протеканию реакций:

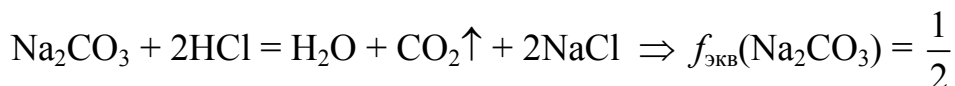


Карбонат натрия можно определять, титруя его либо по первой ступени (до NaHCO_3), либо по двум сразу (до угольной кислоты). При этом используются разные индикаторы, различными оказываются и факторы эквивалентности Na_2CO_3 .

С **фенолфталеином** карбонат титруется по первой ступени:



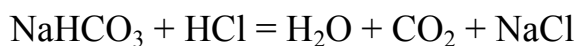
а в присутствии **метилового оранжевого** – по двум ступеням сразу:



Переход окраски при титровании с метиловым оранжевым из щелочной среды в кислую (желтый → оранжевый) лучше воспри-

нимаются человеческим глазом, чем обесцвечивание малинового раствора при титровании с фенолфталеином.

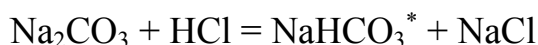
Гидрокарбонат натрия является амфолитом. Если титровать его кислотой, то он выступает в роли слабого основания, имеющего $pK_b(\text{HCO}_3^-) = pK_{b,2}(\text{CO}_3^{2-}) = 7,65$. При титровании протекает реакция



Конечную точку титрования (к. т. т.) фиксируют с помощью индикатора метилового оранжевого.

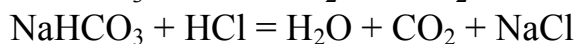
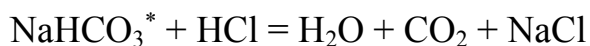
Смесь Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Раздельное определение компонентов этой смеси основано на титровании щелочью с применением двух индикаторов при одном титровании (метод с фиксированием двух к. т. т.).

Сначала анализируемый раствор титруют кислотой в присутствии фенолфталеина, при этом Na_2CO_3 оттитровывается до NaHCO_3 :



и раствор обесцвечивается.

В бесцветный раствор добавляют метиловый оранжевый и **продолжают титровать** кислотой. В этом случае титруются NaHCO_3^* , который образовался из Na_2CO_3 , и NaHCO_3 , который первоначально содержался в растворе:



Оборудование и реактивы: мерная колба, пипетка, бюретка, конические колбы, стандартный раствор HCl , индикаторы фенолфталеин, метиловый оранжевый.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

В мерную колбу получают у лаборантов анализируемый раствор, доводят объем до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и переносят аликвоту раствора в коническую колбу.

Проба А. Na_2CO_3 . Добавляют в колбу для титрования 1–2 капли выбранного индикатора – метилового оранжевого **или** фенолфталеина и проводят титрование стандартным раствором кислоты.

Титрование с метиловым оранжевым прекращают, как только произойдет резкое изменение окраски раствора, а с фенолфталеином – как исчезнет розовая окраска. Титрование повторяют не менее 3 раз при условии, что $\Delta V \leq 0,1$ мл. По результатам титрования рассчитывают массу Na_2CO_3 в пробе (г).

Проба Б. NaHCO_3 . Добавляют в колбу для титрования 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и проводят титрование стандартным раствором кислоты. Титрование прекращают, как только произойдет резкое изменение окраски раствора. Титрование повторяют не менее 3 раз при условии, что $\Delta V \leq 0,1$ мл. По результатам титрования рассчитывают массу NaHCO_3 в пробе (г).

Проба В. Смесь Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Добавляют в колбу для титрования 1–2 капли фенолфталеина и титруют HCl до исчезновения окраски индикатора. Делают отсчет по бюретке (V_1). В этот же раствор добавляют 1–2 капли метилового оранжевого и, доливая рабочий раствор до нулевой отметки, продолжают титрование до изменения окраски раствора. Делают отсчет по бюретке (V_2).

Титрование повторяют не менее 3 раз при условии, что $\Delta V \leq 0,1$ мл. По полученным результатам рассчитывают массу Na_2CO_3 и NaHCO_3 в растворе (г).



$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,989$ г/моль

$M(\text{NaHCO}_3) = 84,007$ г/моль



1. С использованием ПО «Расчет кривых кислотно-основного титрования» провести компьютерный расчет кривых титрования:

- Na_2CO_3 кислотой (при анализе пробы А);
- NaHCO_3 кислотой (при анализе пробы Б), используя кнопку **Основание** и введя значение pK_b иона HCO_3^- ;
- Na_2CO_3 и NaHCO_3 кислотой (при анализе пробы В) с использованием кнопки **Добавить для сравнения** и переходом к сводному графику на листе **Моделирование**.

Объяснить вид полученных кривых и обосновать использование индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина, в т. ч. при титровании смеси карбонатов.

2. С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

- оценить неопределенность измерений;
- провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

Лабораторная работа № 12 ОПРЕДЕЛЕНИЕ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ

Цель работы: приготовить буферные растворы с заданным значением рН и определить их буферную емкость:

- вариант 1 – ацетатный буферный раствор;
- вариант 2 – аммиачный буферный раствор.

Сущность работы

В ряде технологических процессов и при проведении анализов необходимо осуществлять исследования при постоянном значении рН. Для этих целей используются буферные растворы.

Характерной особенностью буферных систем является их способность сохранять постоянное значение рН при разбавлении и при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований. Буферное действие прекращается, как только одна из составных частей буферного раствора полностью израсходуется. Например, на рис. 22 показана область буферного действия ацетатного буфера.

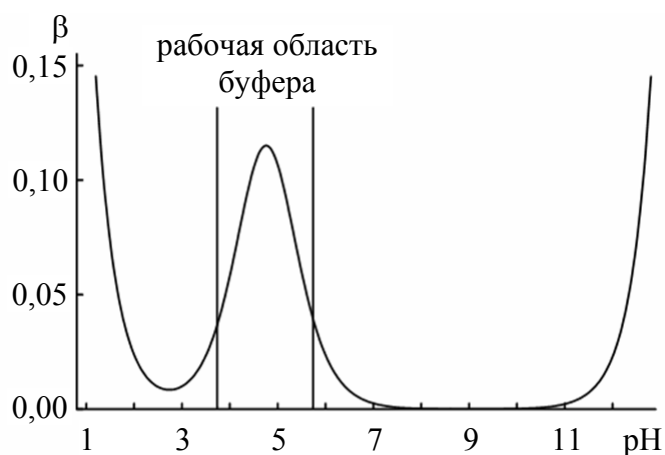


Рис. 22. Зависимость буферной емкости 0,2 М ацетатного буферного раствора от рН

Для количественной характеристики способности буферного раствора противостоять влиянию сильных кислот и оснований используется величина, называемая *буферной емкостью*. *Буферная емкость* (π) – это число моль-экв сильной кислоты или щелочи, которое следует добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его значение рН на единицу (понизить при добавлении кислоты и повысить при добавлении щелочи):

$$\pi = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{\Delta pH V},$$

где $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ – количество моль-экв кислоты или щелочи; ΔpH – изменение рН после добавления кислоты или щелочи; V – объем буферного раствора, л.

Количество моль-экв кислоты или щелочи можно рассчитать по формуле

$$n\left(\frac{1}{z}X\right) = C\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V(X),$$

где $C\left(\frac{1}{z}X\right)$ – молярная концентрация эквивалента кислоты (щелочи), моль/л; $V(X)$ – объем раствора кислоты (щелочи), л.

Величина буферной емкости зависит от концентрации компонентов буферной смеси и отношения между этими концентрациями. С увеличением концентрации компонентов буферной смеси буферная емкость увеличивается. При разбавлении буферной смеси буферная емкость уменьшается.

Буферная емкость максимальна при одинаковых концентрациях соли и кислоты или соли и основания в буферной смеси. Если молярные концентрации эквивалента кислоты и соли равны, то значение рН буферной смеси будет равно pK_a . Следовательно, для приготовления буферной системы с наибольшей буферной емкостью надо выбирать кислоту с наиболее близкой к заданному значению рН величиной pK_a .

Для смесей, образованных слабым основанием и его солью, взятых в одинаковых концентрациях, $pH = 14 - pK_b$, т. е. для их приготовления надо выбирать основание с $pK_b \approx 14 - pH$.

Оборудование и реактивы: мерные цилиндры (10 мл), мерные колбы (50,0 или 100,0 мл), воронка, пипетки (10,00–15,00 мл), бюретка, конические колбы для титрования, уксусная кислота 0,1 М, гидроксид натрия 1 М и 0,1 М, гидроксид аммония 0,2 М, соляная кислота 0,1 М, 0,2 М и 1 М, индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталеин.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Вариант 1. Определение буферной емкости ацетатного буферного раствора

1. *Приготовление буферных растворов.* Получают у преподавателя задание из табл. 13.

Таблица 13

Задания для лабораторной работы

№ задания	Объем буферного раствора, мл	pH	Исходные растворы	
1	50 или 100	4,5	0,1 М CH ₃ COOH	0,1 М NaOH
2		5,0	0,1 М CH ₃ COOH	0,1 М NaOH
3		5,2	0,1 М CH ₃ COOH	0,1 М NaOH

Рассчитывают соотношения и абсолютные значения объемов исходных растворов, необходимые для приготовления буферного раствора заданного объема с определенным значением pH, используя формулу для расчета pH буферного раствора, состоящего из слабой кислоты и ее соли.

Раствором, объем которого меньше, ополаскивают бюретку, затем заполняют им бюретку. В мерную колбу приливают из бюретки необходимый объем этого раствора. Вторым раствором доводят объем буферной смеси до метки, используя воронку (последние 0,5–1,0 мл раствора прибавляют по каплям с помощью пипетки). Колбу плотно закрывают и перемешивают полученный раствор, переворачивая колбу несколько раз.

2. *Определение буферной емкости ацетатного буфера по щелочи.* Отбирают аликвоту 10,00 мл ацетатного буфера в колбу для титрования, добавляют 2 капли фенолфталеина ($pT = 9,0$) и титруют стандартным раствором щелочи до появления исчезающей розовой окраски.

Титрование повторяют не менее 3 раз при условии, что $\Delta V \leq 0,1$ мл. По полученным результатам рассчитывают буферную емкость раствора.

По указанию преподавателя разбавляют исходный буферный раствор в n раз и определяют его буферную емкость путем титрования. Сравнивают полученные значения буферной емкости.

Вариант 2. Определение буферной емкости аммиачного буферного раствора

1. *Приготовление буферных растворов.* Получают у преподавателя задание из табл. 14.

Задания для лабораторной работы

№ задания	Объем буферного раствора, мл	pH	Исходные растворы	
1	50 или 100	9,5	0,2 М NH ₄ OH	0,2 М HCl
2		9,8	0,2 М NH ₄ OH	0,2 М HCl
3		10,0	0,2 М NH ₄ OH	0,2 М HCl

Рассчитывают соотношения и абсолютные значения объемов исходных растворов, необходимые для приготовления буферного раствора заданного объема с определенным значением pH, используя формулы для расчета pH буферного раствора, состоящего из слабого основания и его соли.

Раствором, объем которого меньше, ополаскивают бюретку, затем заполняют им бюретку. В мерную колбу приливают из бюретки необходимый объем этого раствора. Вторым раствором доводят объем буферной смеси до метки, используя воронку (последние 0,5–1,0 мл раствора прибавляют по каплям с помощью пипетки). Колбу плотно закрывают и перемешивают полученный раствор, переворачивая колбу несколько раз.

2. *Определение буферной емкости аммиачного буфера по кислоте.* Отбирают аликвоту 10,00 мл аммиачного буфера в колбу для титрования, добавляют 1–2 капли метилового оранжевого ($pT = 4,0$) и титруют стандартным раствором кислоты до изменения окраски.

Титрование повторяют не менее 3 раз при условии, что $\Delta V \leq 0,1$ мл. По полученным результатам рассчитывают буферную емкость раствора.

По указанию преподавателя разбавляют исходный буферный раствор в n раз и определяют его буферную емкость. Сравнивают полученные значения буферной емкости.



$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$$

$$pK_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,755$$

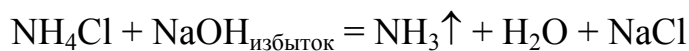
Лабораторная работа № 13
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ АММОНИЯ
МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель работы: определить массу NH₄Cl в пробе (г).

Сущность работы

Ион аммония NH₄⁺ является очень слабой кислотой ($pK_a = 9,25$), поэтому скачок на кривой титрования его щелочью отсутствует и

прямое титрование провести невозможно. Чаще всего соли аммония определяют методом обратного титрования. К раствору добавляют заведомо избыточный, но точно отмеренный объем стандартного раствора щелочи:



Остаток щелочи после реакции с NH_4Cl титруют стандартным раствором кислоты:



Оборудование и реактивы: мерная колба, пипетка, бюретка, конические колбы, электрическая плитка, стандартные растворы NaOH (или KOH) и HCl , индикатор метиловый оранжевый, универсальная индикаторная бумага.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

1. Анализируемый раствор получают у лаборантов в мерную колбу и доводят объем до метки. В 2–3 конические колбы переносят одинаковые аликвоты раствора и добавляют в каждую из них пипеткой по два таких же объема стандартного раствора щелочи.

2. Растворы кипятят на плитке до полного удаления NH_3 . Полноту удаления контролируют по универсальной индикаторной бумаге: смоченную дистиллированной водой бумажку вносят в пары над кипящим раствором. Если она не синее, значит NH_3 полностью удален.

3. Снимают колбы с плиток и охлаждают их до комнатной температуры. Добавляют в каждую колбу 1–2 капли метилового оранжевого и титруют раствором HCl до момента резкого изменения окраски раствора от желтой к оранжевой.

4. По полученным данным находят массу NH_4Cl в пробе (г).



$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,492$ г/моль



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

– оценить неопределенность измерений;

– провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Лабораторная работа № 14 СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

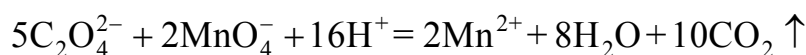
Цель работы: установить точную концентрацию раствора KMnO_4 .

Сущность работы

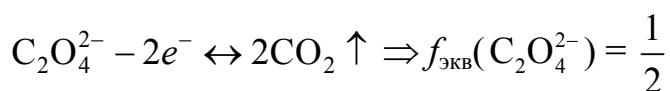
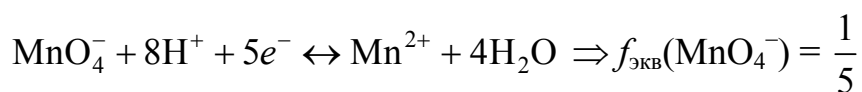
Точную концентрацию раствора перманганата калия устанавливают через 8–10 дней после его приготовления по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и другим веществам. За это время происходит окисление восстановителей, присутствующих в дистиллированной воде (пыль, следы органических соединений), и концентрация KMnO_4 стабилизируется.

Оксалат натрия и щавелевая кислота являются наиболее удобными установочными веществами, так как они не токсичны и устойчивы при хранении.

В основе титрования лежит реакция



Факторы эквивалентности перманганата и оксалата определяются, исходя из полуреакций



Титрование оксалат-ионов перманганатом калия проводят в *сильнокислой среде* по следующим причинам:

– образуются бесцветные ионы Mn^{2+} , которые не мешают фиксировать конечную точку титрования;

– окислительная способность KMnO_4 в кислой среде намного выше, чем в нейтральной и слабощелочной:

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2, \text{OH}^-} = 0,60 \text{ В}.$$

Среда создается избытком H_2SO_4 . Нельзя использовать HNO_3 и HCl , так как в их присутствии протекают побочные реакции.

Реакция взаимодействия перманганата калия с оксалат-ионами относится к типу *автокаталитических*. Она катализируется продуктом реакции – ионами Mn^{2+} . Первые капли KMnO_4 даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает и скорость реакции увеличивается. *Нагревание* титруемого раствора способствует увеличению скорости реакции. Кроме того, при нагревании растет величина скачка титрования, следовательно, повышается точность определения.

Титрование проводится *без индикатора*, так как все продукты реакции бесцветны и одна лишняя капля KMnO_4 после точки эквивалентности придаст раствору собственную малиновую окраску.

Оборудование и реактивы: бюретка, пипетка Мора, конические колбы, мерная колба, мерный цилиндр (10–25 мл), электрическая плитка, ~0,05 н. раствор KMnO_4 , кристаллический $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (х. ч.), 2 н. раствор H_2SO_4 .

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Навеску установочного вещества, рассчитанную для приготовления 0,05 н. раствора, взвешивают в тигле на технических весах, затем уточняют массу на аналитических весах и переносят вещество без потерь в мерную колбу.

На тех же аналитических весах взвешивают тигель с остатками вещества и по разности определяют массу установочного вещества. Растворяют навеску в дистиллированной воде, разбавляют раствор до метки и тщательно перемешивают. Зная точную массу вещества и вместимость мерной колбы, вычисляют молярную концентрацию эквивалента оксалат-ионов в растворе.

Заполняют бюретку раствором KMnO_4 и устанавливают уровень жидкости на нуле. Отсчеты объема при титровании перманганатом калия целесообразно делать по верхнему краю мениска

уровня жидкости, так как нижний край не виден из-за интенсивной окраски раствора.

Помещают в коническую колбу для титрования 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и нагревают, *не допуская закипания*. Пипеткой берут из мерной колбы аликвотную часть раствора установочного вещества и вносят в нагретый раствор серной кислоты (нагревать и кипятить кислые растворы оксалатов не следует, так как они разлагаются). Горячий раствор титруют перманганатом калия по каплям, энергично перемешивая. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей. Титруют перманганатом до появления не исчезающей в течение 30 с слабо-розовой окраски.

По результатам титрования рассчитывают точную концентрацию раствора перманганата калия, моль-экв/л.

В некоторых случаях по указанию преподавателя раствор KMnO_4 может быть приготовлен из фиксанала или установление концентрации KMnO_4 может быть проведено по приготовленному из фиксанала раствору оксалата.



$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,066 \text{ г/моль}$ $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 133,999 \text{ г/моль}$



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

– оценить неопределенность измерений;

провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

Лабораторная работа № 15

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Цель работы: определить перманганатометрическим методом:
– проба А – массу Fe^{2+} или соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г);
– проба Б – окисляемость водопроводной или технологической воды (мг $\text{O}_2/\text{л}$);
– проба В – массовую долю нитритов в пищевой добавке Е 250 (%).

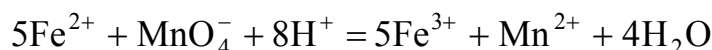
Сущность работы

Перманганатометрическое титрование применяют преимущественно для определения веществ, играющих по отношению к

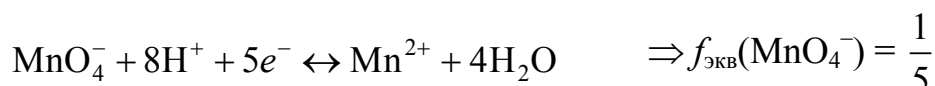
КМnO₄ роль *восстановителей*, таких, как H₂O₂, NO₂⁻, Fe²⁺, карбоновые кислоты, соединения с гидразогруппами R–NH–NH–R, для определения общей окисляемости воды и почвы (т. е. для определения суммы восстановителей, присутствующих в этих объектах).

Для этих целей используют *прямое* или *обратное* перманганатометрическое титрование в *сильнокислой среде*, которую создают добавлением раствора H₂SO₄. Фиксирование к. т. т. проводят *без индикатора*, поскольку первая лишняя капля раствора титранта КМnO₄, добавленная после точки эквивалентности, окрашивает раствор в розовый цвет.

Определение Fe²⁺ основано на реакции



Факторы эквивалентности Fe²⁺ и MnO₄⁻ определяются, исходя из полуреакций

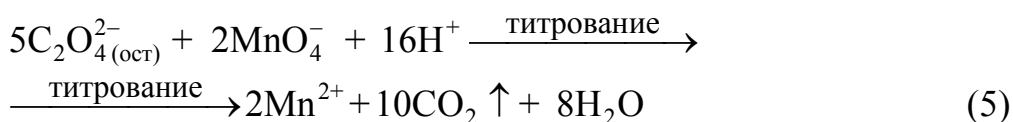
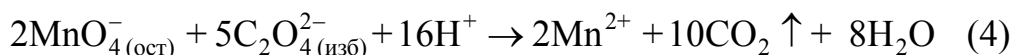
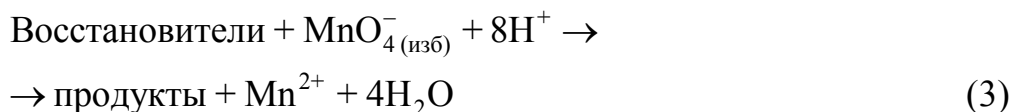


Реакция окисления железа(II) перманганатом калия протекает быстро *при комнатной температуре*. Образующиеся при реакции ионы Fe³⁺ окрашивают раствор в желтый цвет, поэтому их *маскируют*, связывая в бесцветные фосфатные комплексы добавлением фосфорной кислоты. За счет этого переход окраски от бесцветной к розовой наблюдается более отчетливо.

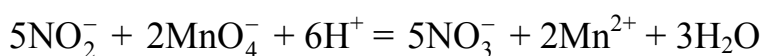
Окисляемость воды определяется количеством окислителя (или эквивалентным количеством кислорода), затраченным на окисление примесей. Окисляемость характеризует загрязненность воды органическими компонентами, а также сульфитами, сульфидами, хлоридами, нитритами и выражается массой (мг) кислорода, расходуемого на окисление 1 л воды. *Например*, окисляемость воды в производстве алкогольных и безалкогольных напитков не должна превышать 3 мг O₂/л.

Определение основано на окислении восстановителей, находящихся в воде, перманганатом в кислой среде. Поскольку некоторые из восстановителей окисляются медленно, то применяют «двойное» обратное титрование. В анализируемую воду вводят точно отмеренный избыток стандартного раствора КМnO₄, затем – точно отмеренный избыток стандартного раствора щавелевой кислоты, которая

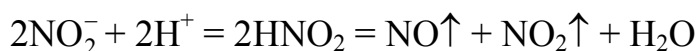
взаимодействует с остатком KMnO_4 . Не вступившую в реакцию щавелевую кислоту титруют раствором перманганата калия и по полученным результатам рассчитывают окисляемость воды:



Определение нитритов основано на реакции



Поскольку нитриты разлагаются в кислой среде с образованием оксидов азота



то при проведении перманганатометрического титрования в кислой среде изменяют порядок титрования на обратный (*реверсивное титрование*): стандартный раствор перманганата титруют анализируемым раствором нитрита.

Оборудование и реактивы: бюретка, пипетка Мора, мерная колба, коническая колба, мерный цилиндр (50–100 мл), стандартный раствор KMnO_4 , 2 н. раствор H_2SO_4 . **Для анализа пробы А дополнительно:** H_3PO_4 (конц.) в капельнице. **Для анализа пробы В дополнительно:** электроплитка.

Для анализа пробы Б: электроплитка, 0,01 моль/л стандартный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,01 моль/дм³ стандартный раствор KMnO_4 , 2 моль/л раствор H_2SO_4 , бюретка, пипетки Мора (10,00 и 100,00 мл), мерная колба (100,0 мл), конические колбы для титрования из термостойкого стекла (250 мл), мерный цилиндр (10 мл), химический стакан (100 мл), часовое стекло, водопроводная или технологическая вода.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Проба А. Fe^{2+} или соль Мора. Получают у лаборантов анализируемый раствор в мерную колбу. К содержимому колбы при-

бавляют 20–40 мл 2 н. H_2SO_4 , затем доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Пипеткой берут из мерной колбы аликвотную часть анализируемого раствора и переносят в коническую колбу для титрования. Перед титрованием в раствор вводят 3–4 капли фосфорной кислоты из капельницы. Титруют до появления исчезающей слабо-розовой окраски, вызываемой одной избыточной каплей раствора KMnO_4 .

По полученным данным рассчитывают массу Fe^{2+} или соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в пробе (г).

Проба Б. Водопроводная или технологическая вода. В коническую колбу помещают 100,00 мл анализируемой воды, добавляют 5 мл серной кислоты и 10,00 мл стандартного раствора перманганата калия из бюретки. Закрывают колбу часовым стеклом, нагревают **под тягой** до кипения и кипятят 10 мин. К горячему раствору добавляют 10,00 мл стандартного раствора щавелевой кислоты, тщательно перемешивают. Обесцветившийся горячий раствор титруют раствором KMnO_4 до появления устойчивой бледно-розовой окраски.

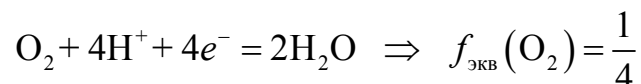
Если концентрации стандартных растворов KMnO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равны и для проведения реакций (3) и (4) взяты их одинаковые объемы, то объем раствора KMnO_4 , который затрачен на титрование по реакции (5), будет равен объему раствора KMnO_4 , пошедшему на взаимодействие с восстановителями в реакции (3). Следовательно, суммарную молярную концентрацию эквивалента восстановителей в анализируемой воде рассчитывают по формуле

$$C\left(\frac{1}{z}\text{восстановителей}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Далее переходят к расчету окисляемости воды, т. е. массовой концентрации O_2 , мг/л:

$$\rho^*(\text{O}_2) = C\left(\frac{1}{z}\text{восстановителей}\right) M\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right) \cdot 1000.$$

Фактор эквивалентности O_2 определяется, исходя из полуреакции



Проба В. Нитриты. Поскольку для анализа предложена сухая смесь соли NaNO_2 с индифферентными примесями (пищевая добавка Е 250), то рассчитывают ориентировочную навеску образца, необходимую для приготовления раствора NaNO_2 заданной концентрации в имеющейся мерной колбе. Затем берут навеску на аналитических весах, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и перемешивают. Полученным раствором **заполняют бюретку.**

В коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл переносят пипеткой аликвотную часть стандартного раствора перманганата калия, добавляют 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 100 мл дистиллированной воды. Слегка нагрев разбавленный раствор перманганата калия, титруют его раствором нитрита натрия до обесцвечивания розовой окраски раствора от одной капли титранта.

По результатам титрования рассчитывают массовую долю NaNO_2 в образце (%).



$M(\text{Fe}^{2+}) = 55,847$ г/моль

$M(\text{O}_2) = 31,9988$ г/моль

$M[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 392,14$ г/моль

$M(\text{NaNO}_2) = 68,9953$ г/моль



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

– оценить неопределенность измерений;

– провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

Лабораторная работа № 16

СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

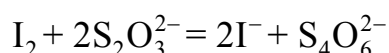
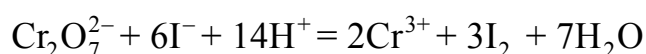
Цель работы: установить точную концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль-экв/л.

Сущность работы

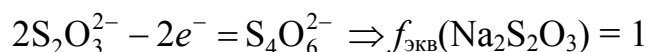
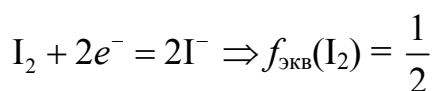
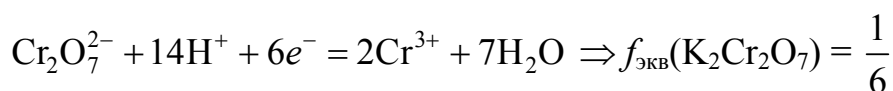
Рабочие растворы тиосульфата натрия готовят из перекристаллизованного препарата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с последующим установлением точной концентрации по иоду, дихромату калия, металлической меди или другому веществу. По точной навеске кристаллического тиосульфата натрия раствор не готовят, так как кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выветривается, ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ разлагаются под влиянием угольной кислоты, растворенной в воде, окисляются кислородом воздуха и т. д.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают через 8–10 дней после приготовления. В качестве установочного вещества обычно применяют дихромат калия $K_2Cr_2O_7$. Он не содержит кристаллизационной воды, растворы его очень устойчивы.

При установке точной концентрации раствора тиосульфата натрия по дихромату калия применяют *метод замещения*. К определенному количеству раствора дихромата прибавляют избыток вспомогательного раствора иодида калия и кислоту, затем выделившийся I_2 оттитровывают тиосульфатом натрия:



Факторы эквивалентности веществ определяются на основании полуреакций



Для фиксирования конечной точки титрования используется специфический индикатор *крахмал*, образующий с иодом соединение интенсивно синего цвета. Крахмал добавляют *вблизи конечной точки титрования*, когда основное количество иода уже оттитровано. В противном случае крахмал образует очень прочное соединение с иодом, что приведет к перерасходу тиосульфата натрия.

Оборудование и реактивы: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерные цилиндры (10–20 мл), коническая колба большой вместимости (250 мл), часовые стекла, 0,05 н. раствор $Na_2S_2O_3$, 10%-ный раствор KI, кристаллический $K_2Cr_2O_7$ (х. ч.), 2 н. раствор H_2SO_4 , раствор крахмала.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Навеску $K_2Cr_2O_7$, рассчитанную для приготовления 0,05 н. раствора в мерной колбе определенной вместимости, взвешивают на аналитических весах и переносят в мерную колбу. Растворяют

навеску и доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают полученный раствор и рассчитывают точную концентрацию $K_2Cr_2O_7$ в нем (моль-экв/л).

В коническую колбу помещают 10–15 мл KI и 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4 . К полученной смеси прибавляют пипеткой аликвотную часть раствора $K_2Cr_2O_7$ и, накрыв колбу часовым стеклом, чтобы предупредить потери от улетучивания иода, оставляют смесь на 5 мин в темноте. Затем снимают часовое стекло и ополаскивают его над колбой дистиллированной водой.

Прибавляют в колбу еще ~100 мл воды, чтобы раствор сильно разбавился и ионы Cr^{3+} не мешали фиксированию конечной точки титрования своей собственной серо-синей окраской.

Титруют содержимое колбы стандартным раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски, которая указывает на то, что основная часть выделившегося иода уже оттитровалась. Затем прибавляют раствор крахмала до появления интенсивно-синей окраски и продолжают титровать далее до ее исчезновения. Титрование повторяют до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл.

По результатам титрования рассчитывают точную концентрацию раствора тиосульфата натрия, моль-экв/л.

В некоторых случаях по указанию преподавателя раствор $Na_2S_2O_3$ может быть приготовлен из фиксаля или установление концентрации тиосульфата натрия может быть проведено по приготовленному из фиксаля раствору $K_2Cr_2O_7$.



$M(K_2Cr_2O_7) = 294,185$ г/моль



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

- оценить неопределенность измерений;
- провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

Лабораторная работа № 17

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

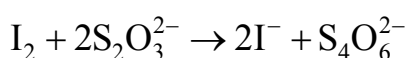
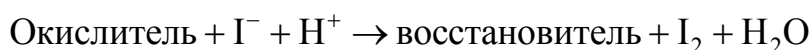
Цель работы: определить иодометрическим методом:

- проба А – массу меди(II) или соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в пробе (г);
- проба Б – массовую концентрацию «активного хлора» в водопроводной воде (мг Cl_2 /л).

Сущность работы

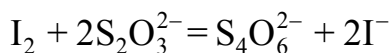
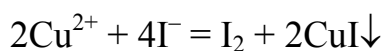
В иодометрии применяют растворы восстановителей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KI , но прямое титрование ими окислителей невозможно, поскольку реакции между окислителями и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ идут нестехиометрично, а между окислителями и KI – медленно. Кроме того, раствор KI неустойчив и нет возможности зафиксировать к. т. т. при титровании этим раствором.

Поэтому для определения окислителей используют *титрование заместителя*: окислитель замещают эквивалентным количеством иода, затем титруют выделившийся иод раствором тиосульфата:



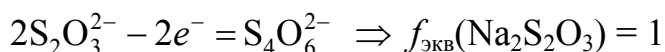
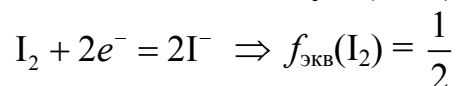
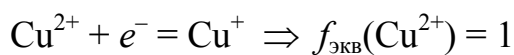
В качестве рабочего раствора используют стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в качестве вспомогательных – растворы KI и H_2SO_4 . Специфический индикатор крахмал добавляют вблизи т. э.

Определение Cu^{2+} основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} с иодид-ионами и последующем титровании выделившегося иода стандартным раствором тиосульфата натрия:



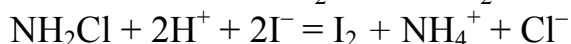
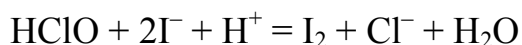
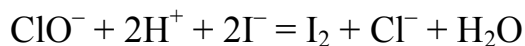
Значение стандартного потенциала пары $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$ (0,54 В) заметно превышает соответствующее значение пары $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ (0,16 В), поэтому окисление иодида ионами меди(II) представляется нереальным. Однако на самом деле реакция между Cu^{2+} и I^- протекает количественно. Это обусловлено образованием малорастворимого осадка CuI , что существенно повышает потенциал пары $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$. Реакцию следует проводить в *кислой среде* для подавления гидролиза ионов меди(II).

Факторы эквивалентности веществ определяются на основании полуреакций



Определение «активного хлора». Под термином «активный хлор» понимают суммарное содержание в воде свободного хлора Cl_2 , хлорноватистой кислоты HClO , гипохлорит-ионов ClO^- и хлораминов NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3 .

При подкислении анализируемой воды и прибавлении к ней иодида калия все перечисленные вещества выделяют иод:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Содержание «активного хлора» выражают в мг/л в пересчете на хлор.

Оборудование и реактивы: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерные цилиндры (10–20 мл), коническая колба, часовые стекла.

Для анализа пробы А: стандартный 0,05 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5%-ный раствор KI , 2 н. раствор H_2SO_4 , раствор крахмала.

Для анализа пробы Б: стандартный 0,01 н. или 0,005 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI (крист.), 30%-ный раствор CH_3COOH , 0,5%-ный раствор крахмала, ацетатный буферный раствор с $\text{pH} = 4,5$.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Проба А. Cu^{2+} или соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Получают у лаборантов анализируемый раствор в мерную колбу, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Переносят пипеткой аликвотную часть раствора в коническую колбу, добавляют цилиндром 3 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 10–15 мл раствора KI . Накрыв колбу часовым стеклом, оставляют смесь в темноте на 5 мин для завершения реакции. В ходе реакции образуется I_2 , придающий раствору бурую окраску, и осадок CuI цвета слоновой кости, за счет чего раствор в колбе будет мутным.

Выделившийся I_2 начинают титровать тиосульфатом. Как только окраска раствора станет бледно-желтой, добавляют раствор крахмала до появления темно-синего окрашивания и продолжают титрование. В конечной точке титрования эта окраска

исчезнет, в растворе останется только светлая муть (осадок CuI).

По полученным данным рассчитывают массу меди(II) или соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в пробе (г).

Проба Б. Определение «активного хлора». В коническую колбу, снабженную притертой стеклянной пробкой, наливают 50,00 или 100,00 мл анализируемой воды, вносят 0,5 г иодида калия и добавляют 10 мл уксусной кислоты. Через 5 мин оттитровывают выделившийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия. В конце титрования прибавляют 1–2 мл раствора крахмала.

|| При содержании «активного хлора» выше 1 мг/л используют 0,01 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а при содержании от 0,1 до 1 мг/л – 0,005 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

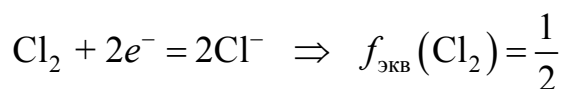
По результатам титрования рассчитывают суммарную молярную концентрацию эквивалента хлорсодержащих соединений-окислителей в анализируемой воде:

$$C\left(\frac{1}{z} \text{ окислителей} \right) = \frac{C\left(\frac{1}{1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{H}_2\text{O})}.$$

Далее переходят к расчету массовой концентрации «активного хлора» в пересчете на хлор (мг Cl_2 /л):

$$\rho^*(\text{Cl}_2) = C\left(\frac{1}{z} \text{ окислителей} \right) M\left(\frac{1}{2} \text{Cl}_2\right) \cdot 1000.$$

Фактор эквивалентности Cl_2 определяется по полуреакции



$M(\text{Cu}^{2+}) = 63,546$ г/моль

$M(\text{Cl}_2) = 70,906$ г/моль

$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,69$ г/моль



Особенности методики определения «активного хлора»

1. Принятое выражение результатов анализа в пересчете на хлор (мг Cl_2 /л) *условно*, поскольку 1 моль HClO , ClO^- , NH_2Cl выделяют по 1 моль I_2 , следовательно, соответствуют 1 моль «активного хлора» Cl_2 в реакции (6).

2. В сточной воде могут содержаться и *другие окислители*, выделяющие I_2 из KI (CrO_4^- , NO_2^- , Fe^{3+} , ClO_3^- и др.). Хлораты не вступают в

реакцию с KI при обычной температуре, если анализируемую воду подкисляют CH_3COOH . При большом содержании NO_2^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Cu^{2+} или Fe^{3+} надо проводить титрование в среде ацетатного буфера с $\text{pH} = 4,5$. Поправку на остальные окислители, которые встречаются в сточных водах реже (например, CrO_4^{2-}), вводят, предварительно определив их другими методами.



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

- оценить неопределенность измерений;
- провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

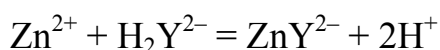
Лабораторная работа № 18 СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА КОМПЛЕКСОНА III

Цель работы: установить точную концентрацию раствора комплексона III (моль-экв/л).

Сущность работы

Основным рабочим раствором в комплексометрии является раствор комплексона III (ЭДТА, трилон Б). Для его приготовления применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (условно – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ или H_2Y^{2-}). Она легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении.

При обычных условиях препарат содержит примерно 0,3% влаги, поэтому титрованные растворы ЭДТА можно готовить по точной навеске (с учетом 0,3% H_2O). Однако обычно его точную концентрацию устанавливают по раствору соли цинка. Определение основано на реакции взаимодействия комплексона III с ионами цинка в среде аммиачного буфера:



В этой реакции $f_{\text{экв}}(\text{Zn}^{2+}) = \frac{1}{2}$ и $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = \frac{1}{2}$.

Конечная точка титрования фиксируется с помощью индикатора эриохрома черного Т, который имеет синюю окраску, а его комплекс с ионами Zn^{2+} – сиреневую.

Оборудование и реактивы: мерная колба, бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр (50–100 мл), коническая колба, 0,05 н. раствор комплексона III, кристаллический $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), аммиачный буфер с $\text{pH} = 9$, индикатор эриохром черный Т в смеси с NaCl (1 : 100).

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Рассчитывают навеску соли $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, необходимую для приготовления требуемого объема 0,05 н. раствора. Взвешивают ее на аналитических весах, переносят в мерную колбу, растворяют в воде и доводят объем до метки. Рассчитывают точную концентрацию приготовленного раствора (моль-экв/л).

В колбу для титрования переносят пипеткой аликвотную часть стандартного раствора соли цинка, добавляют 20–25 мл аммиачного буфера и индикатор на кончике шпателя. Титруют раствором комплексона III до перехода сиреневой окраски раствора в синюю.

По результатам титрования рассчитывают точную концентрацию раствора комплексона III, моль-экв/л.

В некоторых случаях по указанию преподавателя раствор комплексона III может быть приготовлен из фиксанала или стандартизован по растворам солей Zn(II), Mg(II) и другим, приготовленным из фиксаналов.



$M(ZnSO_4 \cdot 7H_2O) = 287,56$ г/моль



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

- оценить неопределенность измерений;
- провести Q -тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

Лабораторная работа № 19 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Цель работы: определить комплексонометрическим методом:

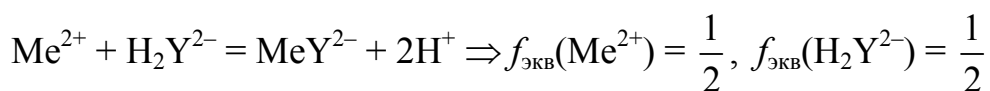
- проба А – общую жесткость воды, ммоль-экв/л;
- проба Б – массу кальция и магния в пробе, г.

Сущность работы

Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют комплексоанаты, которые устойчивы в щелочной среде, поэтому их титруют стандартным раствором ЭДТА в присутствии аммиачного буфера. Если использовать индикатор эриохром черный Т, то в к. т. т. наблюдается переход окраски раствора от сиреневой (комплексы индикатора с Ca^{2+} и Mg^{2+}) к синей (свободная форма индикатора в этих условиях).

Жесткость воды – это суммарный показатель качества воды. Она обусловлена наличием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . *Общая жесткость воды* показывает, сколько миллимоль эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} в сумме содержится в 1 л воды.

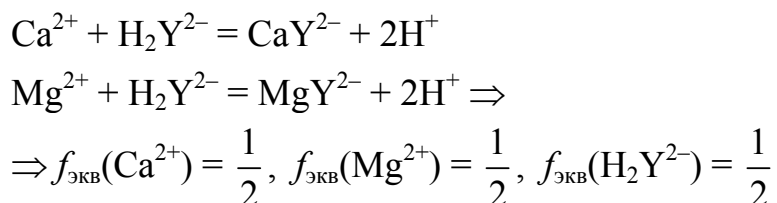
Суммарное содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} определяют прямым титрованием пробы воды в аммонийном буфере стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т:



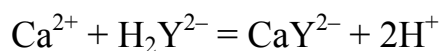
Поскольку концентрация Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде незначительна, для титрования берут большие аликвоты анализируемой воды (50,00 или 100,00 мл) с помощью специальных пипеток большой вместимости.

Раздельное определение Ca^{2+} и Mg^{2+} при совместном присутствии в растворе основано на титровании пробы с различными индикаторами в разных условиях.

Сначала определяют *суммарное* содержание кальция и магния в пробе. С этой целью титруют аликвоту анализируемого раствора комплексомом III с индикатором *эриохромом черным Т* в среде *аммиачного буфера*. При этом протекают следующие реакции:



Затем определяют содержание *кальция*, титруя такую же аликвоту раствором ЭДТА с индикатором *мурексидом* в *сильнощелочной* среде. При добавлении щелочи ионы магния *маскируются* за счет осаждения в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ и не реагируют с ЭДТА. Следовательно, титруются только ионы кальция:



Свободная форма индикатора мурексида в этих условиях имеет сиренево-фиолетовую окраску, а комплекс его с кальцием – кирпично-красную. Содержание *магния* в пробе находят *по разности*.

Оборудование и реактивы: бюретка, мерный цилиндр (25 мл), стандартный раствор ЭДТА, аммиачный буфер с $\text{pH} = 9$, индикатор эриохром черный Т в смеси с NaCl (1 : 100).

Для анализа пробы А дополнительно: пипетка Мора большой вместимости (50,00 или 100,00 мл), конические колбы большой вместимости (250 мл).


Для анализа пробы Б дополнительно: мерная колба, пипетка Мора, конические колбы, гранулированный NaOH , мурексид в смеси с NaCl (1 : 100).

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Проба А. Определение общей жесткости воды. Получают у лаборантов анализируемый раствор в коническую колбу. Отбирают пипеткой аликвоту 50,00 или 100,00 мл и переносят в другую коническую колбу. Прибавляют 20–25 мл аммонийного буфера, индикатор на кончике шпателя и титруют раствором комплексона III до перехода окраски раствора от сиреневой к синей.

По результатам титрования рассчитывают общую жесткость (Ж) воды (ммоль-экв/л):

$$C\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\right) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль-экв/л;}$$
$$\text{Ж}(\text{H}_2\text{O}) = C\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}\right) \cdot 1000.$$

Делают вывод о характеристике воды, используя справочные данные (см. )

Проба Б. Раздельное определение кальция и магния. Получают у лаборантов анализируемый раствор в мерную колбу, доводят до метки и перемешивают.

Для определения суммарной концентрации кальция и магния отбирают пипеткой аликвоту анализируемого раствора в колбу для титрования, добавляют 20–25 мл аммиачного буфера и индикатор эриохром черный Т на кончике шпателя. Титруют раствором ЭДТА до перехода сиреневой окраски раствора в синюю. Усредняют полученные близкие объемы ЭДТА и получают среднее значение объема титранта $V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, который затрачен на титрование Ca^{2+} и Mg^{2+} в сумме.

Для *определения кальция* отбирают пипеткой такую же aliquоту анализируемого раствора, вносят в него 2–3 гранулы NaOH для создания сильнощелочной среды (*проверить с помощью универсальной индикаторной бумаги!*), мурексид на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до перехода кирпично-красной окраски в сиренево-фиолетовую. Усредняют полученные близкие объемы ЭДТА и получают среднее значение объема титранта $V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, который затрачен на титрование Ca^{2+} . По разности находят объем титранта, пошедший на титрование Mg^{2+} :

$$V_3(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = V_1(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) - V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}).$$

Исходя из полученных значений объемов $V_2(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ и $V_3(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, рассчитывают массу кальция и магния в пробе (г).



$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,078 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Mg}^{2+}) = 24,3050 \text{ г/моль}$$

Ж(Н ₂ O), ммоль-экв/л	< 4	4–8	8–12	>12
Характеристика воды	Мягкая	Средней жесткости	Жесткая	Очень жесткая

В Западной Европе жесткость воды выражают в *немецких градусах жесткости* (°d). 1 °d соответствует 10 мг СаО в 1 л воды. Переход к ммоль-экв/л:

$$\frac{10 \text{ мг}}{M\left(\frac{1}{2} \text{CaO}\right)} = \frac{10 \text{ мг}}{\frac{56,077}{2}} = 0,3567 \text{ ммоль-экв (в 1 л)}.$$

$$1 \text{ °d} = 0,3567 \text{ ммоль-экв/л}.$$



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

- оценить неопределенность измерений;
- провести Q-тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений.

Лабораторная работа № 20 **КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ** **ИОНОВ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Цель работы: определить по указанию преподавателя массу определяемого иона металла в растворе (г) или массовую долю (%) соли металла в образце (табл. 15).

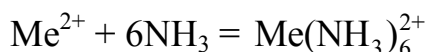
Задания для выполнения лабораторной работы

Проба	Определяемое вещество		Способ титрования	Индикатор, условия проведения анализа
	Ион	Соль		
А	Co^{2+}	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Прямое титрование	Мурексид; в аммиачном буфере
	Ni^{2+}	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
	Cu^{2+}	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
Б	Fe^{3+}	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Прямое титрование	Сульфосалициловая кислота; в ацетатном буфере при 60°C
В	Al^{3+}	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Обратное титрование солью Zn^{2+}	Ксиленоловый оранжевый; образование AlY^- – в кислом кипящем растворе; титрование – в ацетатном буфере

Сущность работы

Важнейшим достоинством комплексонометрии является возможность определения практически всех катионов поливалентных металлов. В зависимости от устойчивости комплексонов металлов и их комплексов с индикатором, а также других особенностей титруемой системы применяют методы прямого, обратного титрования или титрования по замещению. Прямым титрованием определяют Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и др. Если реакция с ЭДТА протекает слишком медленно (Al^{3+} , Cr^{3+}), отсутствует подходящий индикатор для условий существования иона в растворе (Hg^{2+}), то применяют обратное титрование.

Определение Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} основано на прямом комплексонометрическом титровании в присутствии мурексида при значении $\text{pH} = 7-8$, которое поддерживается с помощью аммиачного буфера. При более высоких значениях pH происходит образование аммиачных комплексов



и разрушение комплекса металла с индикатором, что снижает точность титрования.

Определение Fe^{3+} проводится прямым титрованием в присутствии сульфосалициловой кислоты при $\text{pH} < 3$. Для увеличения скорости реакции комплексообразования титрование лучше вести при температуре 60°C .

Определение Al^{3+} проводится обратным титрованием солью цинка(II) в присутствии ксиленолового оранжевого или солью меди(II) в присутствии индикатора ПАН.

Оборудование и реактивы: технические и аналитические весы, мерные колбы, бюретка, пипетка Мора, мерный цилиндр, конические колбы, стандартный раствор ЭДТА.

Для анализа пробы А: аммиачный буферный раствор, мурексид.

Для анализа пробы Б: ацетатный буферный раствор $pH = 2,5$, 25%-ный раствор сульфосалициловой кислоты, кислота для растворения сухой соли, водяная баня.

Для анализа пробы В: кристаллический $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,25 М раствор ацетата натрия, 1 М раствор HCl , ксиленоловый оранжевый, водяная баня.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Если проводят анализ *раствора*, то получают его в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем отбирают отдельные аликвоты анализируемого раствора в колбы для титрования, создают необходимые условия и проводят титрование в соответствии с описанными ниже методиками. По результатам титрования рассчитывают массу определяемого иона в пробе (г).

Если для анализа предложена *сухая смесь* соли с индифферентными примесями, то рассчитывают навеску соли, необходимую для приготовления раствора заданной концентрации в имеющейся мерной колбе. Затем берут навеску, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде (в случае солей Fe^{3+} – с добавлением кислоты), доводят до метки и перемешивают. Затем отбирают отдельные аликвоты полученного раствора в колбы для титрования, создают необходимые условия и проводят титрование в соответствии с описанными ниже методиками. По результатам титрования рассчитывают массовую долю кристаллогидрата в образце (%).

Проба А. Определение Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . К аликвоте раствора медленно, по каплям, при перемешивании добавляют аммиачный буферный раствор. При этом вначале протекает образование осадка гидроксида металла, а затем его растворение с образованием аммиачного комплекса. Как только осадок растворится, добавле-

ние буферного раствора прекращают. К раствору добавляют мурексид на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски к яркой фиолетово-сиреневой.

Проба Б. Определение Fe^{3+} . К аликвоте раствора добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, нагревают до $60^{\circ}C$, добавляют 1 мл раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски от красно-фиолетовой к бледно-желтой.

Проба В. Определение Al^{3+} . Готовят 0,05 н. стандартный раствор сульфата цинка по точной навеске, как описано в лабораторной работе № 18.

К аликвоте раствора, содержащего Al^{3+} , добавляют 20,00 мл стандартного раствора ЭДТА и 2 мл 1 М HCl. Нагревают до кипения и оставляют на кипящей водяной бане на 10 мин. После охлаждения добавляют в колбу 10 мл раствора ацетата натрия, ксилеоловый оранжевый на кончике шпателя и титруют раствором сульфата цинка до перехода окраски от желтой к красной.



$$M(Co^{2+}) = 58,9332 \text{ г/моль}$$

$$M(Ni^{2+}) = 58,69 \text{ г/моль}$$

$$M(Cu^{2+}) = 63,546 \text{ г/моль}$$

$$M(Fe^{3+}) = 55,847 \text{ г/моль}$$

$$M(Al^{3+}) = 26,9815 \text{ г/моль}$$

$$M(CoSO_4 \cdot 7H_2O) = 281,11 \text{ г/моль}$$

$$M(NiSO_4 \cdot 7H_2O) = 280,86 \text{ г/моль}$$

$$M(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 249,69 \text{ г/моль}$$

$$M(FeCl_3 \cdot 6H_2O) = 270,298 \text{ г/моль}$$

$$M(Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O) = 562,02 \text{ г/моль}$$

$$M(NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 482,20 \text{ г/моль}$$

$$M(AlCl_3 \cdot 6H_2O) = 241,432 \text{ г/моль}$$

$$M(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 375,134 \text{ г/моль}$$

$$M(NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 453,33 \text{ г/моль}$$

$$M(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O) = 474,39 \text{ г/моль}$$



С использованием ПО «Практикум по АХ и ФХМА»:

– оценить неопределенность измерений;

– провести Q-тест и статистическую обработку результатов анализа, если имеется 4 и более результатов параллельных измерений

ПРОГРАММА КУРСА

1. ВВЕДЕНИЕ

Предмет аналитической химии. Значение аналитической химии. Аналитический контроль технологических процессов. Классификация методов аналитической химии: методы разделения, методы обнаружения и методы определения. Цели и задачи методов.

Общая схема аналитического определения. Выбор метода анализа. Отбор пробы и пробоподготовка. Метрологические основы аналитической химии. Статистическая обработка результатов анализа.

2. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2.1. Общие вопросы теории растворов

Раствор как среда для проведения аналитических реакций. Влияние физико-химических характеристик растворителя на химико-аналитические свойства ионов. Основы теории сильных электролитов. Активность, коэффициент активности, ионная сила растворов.

2.2. Основные типы химических реакций, используемых в аналитической химии

Кисотно-основное равновесие. Равновесие в водных растворах кислот, оснований и амфолитов. Буферные растворы, их состав и свойства. Расчет рН протолитических систем на основе теории Бренстеда – Лоури. Применение реакций кислотно-основного взаимодействия в аналитической химии. Значение буферных систем в химическом анализе.

Окислительно-восстановительное равновесие. Сопряженная окислительно-восстановительная пара. Окислительно-восстановительный потенциал и факторы, влияющие на его значение. Окислительно-восстановительные реакции, их константа равновесия, направление и скорость. Автокаталитические и индуцированные реакции, их роль в химическом анализе. Применение реакций окисления-восстановления в аналитической химии.

Равновесие комплексообразования. Строение и свойства комплексных соединений. Полидентантные лиганды, хелатные ком-

плексы, хелатный эффект. Равновесия в растворах комплексных соединений, константы устойчивости комплексных ионов. Использование реакций комплексообразования в аналитической химии.

Равновесие в системе осадок – раствор. Гетерогенное химическое равновесие в растворах малорастворимых электролитов. Правило произведения растворимости и его использование в аналитической химии. Константа растворимости (произведение активностей). Факторы, влияющие на растворимость малорастворимых соединений: солевой эффект, влияние одноименных ионов и конкурирующих реакций. Использование гетерогенных систем в аналитических целях.

2.3. Органические аналитические реагенты

Особенности органических аналитических реагентов: высокая чувствительность и избирательность действия. Применение органических аналитических реагентов в анализе.

3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОБНАРУЖЕНИЯ

3.1. Общие вопросы качественного анализа

Цели и задачи качественного анализа. Классификация методов качественного анализа в зависимости от величины пробы. Техника эксперимента: качественные пробирочные, капельные и микрокристаллоскопические реакции.

Аналитический эффект. Аналитические химические реакции и условия их проведения. Общие, групповые и характерные (селективные и специфические) реакции.

Аналитические классификации катионов и анионов. Аналитические группы ионов и Периодический закон Д. И. Менделеева. Систематический и дробный качественный анализ.

Использование реакций осаждения, комплексообразования, кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций в качественном анализе. Органические аналитические реагенты, их преимущества и применение в качественном анализе.

3.2. Методы разделения и обнаружения ионов, имеющих наибольшее значение в химической технологии

I аналитическая группа катионов. Общая характеристика. Характерные реакции ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Mg^{2+} . Методы разложения и удаления солей аммония. Систематический ход анализа смеси катионов I группы.

II аналитическая группа катионов. Общая характеристика, групповой реагент. Характерные реакции ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} . Оптимальные условия осаждения катионов II группы. Систематический ход анализа смеси катионов II группы и смеси катионов I–II групп.

III аналитическая группа катионов. Общая характеристика, групповой реагент. Характерные реакции ионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} . Оптимальные условия осаждения катионов III группы. Систематический ход анализа смеси катионов III группы и смеси катионов I–III групп.

I аналитическая группа анионов. Общая характеристика, групповой реагент. Характерные реакции ионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

II аналитическая группа анионов. Общая характеристика, групповой реагент. Характерные реакции ионов Cl^- , I^- .

III аналитическая группа анионов. Общая характеристика. Характерные реакции ионов NO_2^- , NO_3^- . Анализ смеси анионов I–III групп.

3.3. Анализ неизвестного вещества

Основные этапы проведения качественного химического анализа: подготовка вещества к анализу, отбор средней пробы, растворение твердых веществ, предварительные испытания, анализ катионов и анионов.

4. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

4.1. Общие вопросы количественного анализа

Цели и задачи количественного анализа. Классификация химических методов количественного анализа. Требования к точности измерений и точности вычислений в количественном анализе. Метрологические характеристики химических методов количественного анализа.

4.2. Гравиметрический метод анализа

Сущность и основные операции метода. Классификация гравиметрических методов анализа – методы осаждения, прямые и косвенные методы отгонки, методы выделения. Аналитические возможности, достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа.

Общая схема аналитического определения по методу осаждения. Осаждаемая и гравиметрическая форма, требования к ним. Неорганические и органические осадители, требования к ним. Выбор осадителя и расчет его количества. Расчет результатов гравиметрического определения.

Кристаллические и аморфные осадки, механизм их образования и оптимальные условия получения. Процессы коагуляции и пептизации при образовании осадков. Основные причины загрязнения осадков. Соосаждение, его роль в химическом анализе. Типы соосаждения. Способы уменьшения соосаждения и очистки осадков от соосажденных примесей. Осаждение с коллектором как эффективный способ концентрирования микроколичеств веществ.

4.3. Титриметрические методы анализа

Сущность и основные операции метода. Классификация титриметрических методов анализа. Требования к реакциям, которые используются в титриметрии. Точка эквивалентности (стехиометричности). Закон эквивалентов. Конечная точка титрования и ее фиксирование. Общая схема титриметрического анализа. Стандартные растворы, их виды и способы приготовления. Способы выражения концентрации стандартных растворов (молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, массовая концентрация, титр, титр по определяемому веществу). Расчеты, связанные с приготовлением стандартных растворов. Способы титрования: прямое титрование, обратное титрование, титрование заместителя. Расчет результатов титриметрического определения.

Метод кислотно-основного титрования. Сущность метода, его общая характеристика. Аналитические возможности, достоинства и недостатки метода. Стандартные растворы, их приготовление, стандартизация и условия хранения.

Кислотно-основные индикаторы. Теория индикаторов, основное уравнение теории индикаторов. Основные количественные характеристики индикаторов: интервал перехода, показатель титрования.

Кривые кислотно-основного титрования, их расчет и прогнозирование. Факторы, влияющие на величину скачка. Кривые титрования сильных и слабых кислот основаниями, сильных и слабых оснований кислотами. Кривые титрования солей слабых кислот и солей слабых оснований. Кривые титрования многоосновных кислот. Кривые титрования смесей кислот и смесей оснований. Правило выбора индикатора. Индикаторные ошибки титрования.

Методы окислительно-восстановительного титрования. Сущность, общая характеристика и классификация методов окислительно-восстановительного титрования. Требования к окислительно-восстановительным реакциям, которые применяются в титриметрии. Расчет факторов эквивалентности веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях.

Кривые окислительно-восстановительного титрования. Факторы, влияющие на величину скачка. Способы фиксирования конечной точки титрования. Безиндикаторное титрование. Окислительно-восстановительные индикаторы, механизм их действия, интервал перехода. Правило выбора индикатора.

Перманганатометрия. Сущность и основные реакции метода. Стандартные и вспомогательные растворы метода, их приготовление, стандартизация и условия хранения. Фиксирование конечной точки титрования. Условия проведения перманганатометрических определений. Аналитические возможности, достоинства и недостатки перманганатометрического метода анализа.

Иодометрия. Сущность и основные реакции метода. Стандартные и вспомогательные растворы метода, их приготовление, стандартизация и условия хранения. Фиксирование конечной точки титрования. Условия проведения иодометрических определений. Аналитические возможности, достоинства и недостатки иодометрического метода анализа.

Методы комплексометрического титрования. Сущность, общая характеристика и классификация методов комплексометрического титрования. Требования к реакциям комплексообразования, которые применяются в титриметрии.

Комплексонометрия. Сущность метода. Комплексоны, их строение и свойства. Реакции взаимодействия комплексонов с ионами металлов, их стехиометрия. Побочные реакции, влияющие на равновесие образования комплексонов.

Кривые комплексонометрического титрования. Факторы, влияющие на величину скачка. Способы фиксирования конечной точки титрования в комплексонометрии. Металлохромные индикаторы, механизм их действия, интервал перехода и правило выбора.

Стандартные и вспомогательные растворы метода, их приготовление, стандартизация и условия хранения. Условия проведения комплексонометрических определений. Аналитические возможности и достоинства метода комплексонометрического титрования.

Методы осадительного титрования. Сущность, общая характеристика и классификация методов осадительного титрования. Представление об основных методах, кривых титрования, индикаторах, стандартных и вспомогательных растворах. Аналитические возможности, достоинства и недостатки методов осадительного титрования.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Форма 1. Отчет о выполнении лабораторной работы по качественному анализу

Название работы _____				
Цель: _____				
Получена проба № _____				
Внешний вид пробы – _____				
Значение pH раствора _____				
1. Предварительные испытания				
<i>Ион</i>	<i>Реагент, условия проведения реакции</i>	<i>Аналитическая реакция</i>	<i>Аналитический эффект</i>	<i>Вывод</i>
2. Ход анализа				
<i>Ион</i>	<i>Реагент, условия проведения реакции</i>	<i>Аналитическая реакция</i>	<i>Аналитический эффект</i>	<i>Вывод</i>
Результат анализа: в пробе № ____ обнаружены ионы ____, ____, ____, ____, ____.				
Анализ провел: _____ Подпись преподавателя _____				

Форма 2. Отчет о выполнении лабораторной работы по гравиметрии (метод осаждения)

Название работы _____		
Цель: _____		
Химические реакции, лежащие в основе определения: _____		
Осаждаемая форма – _____		
Гравиметрическая форма – _____		
Условия проведения реакций: _____		
Значение гравиметрического фактора: _____		
<i>Выполнение анализа:</i>		
<i>Название операции</i>	<i>Применяемый реагент</i>	<i>Цель операции</i>
Экспериментальные данные (<i>результаты всех взвешиваний</i>)		
Расчет результатов анализа (<i>приводится полностью</i>)		
Погрешность определения (<i>рассчитывается после проверки результата у преподавателя</i>).		
Анализ провел: _____ Подпись преподавателя _____		

**Форма 3. Отчет о выполнении лабораторной работы
по стандартизации раствора**

Название работы	
Цель:	_____
Химическая реакция:	_____
Условия проведения реакции:	_____
Факторы эквивалентности веществ:	_____
Установочное вещество –	_____
Титрант –	_____
Индикатор –	_____
Вспомогательные растворы	_____
Экспериментальные данные и расчеты:	
данные и расчеты, связанные с приготовлением вторичного стандартного раствора (<i>если предусмотрено в работе</i>);	
расчет ориентировочной навески установочного вещества, результаты взвешивания, объем мерной колбы, расчет молярной концентрации эквивалента приготовленного первичного стандартного раствора;	
объем аликвоты, результаты титрования, расчет среднего объема титранта, пошедшего на титрование, расчет точной концентрации титранта.	
Погрешность определения (<i>рассчитывается после проверки результата у преподавателя</i>).	
Анализ провел:	Подпись преподавателя _____

**Форма 4. Отчет о выполнении лабораторной работы
по титриметрическому анализу**

Название работы	
Цель:	_____
Химические реакции:	_____
Условия проведения реакций:	_____
Факторы эквивалентности веществ:	_____
Способ титрования	_____
Титрант –	_____
Индикатор –	_____
Вспомогательные растворы	_____
Экспериментальные данные и расчеты:	
объем мерной колбы;	
объем аликвоты;	
результаты титрования;	
расчет среднего объема титранта, пошедшего на титрование;	
расчет концентрации и массы определяемого вещества.	
Погрешность определения (<i>рассчитывается после проверки результата у преподавателя</i>).	
Анализ провел:	Подпись преподавателя _____

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2 кн. / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа. – 368 с.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
3. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с.
4. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1993. – 400 с.
5. Основы аналитической химии: в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2000. – Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения. – 351 с.
6. Основы аналитической химии: в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2000. – Кн. 2: Методы химического анализа. – 494 с.
7. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
8. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 412 с.
9. Задачник по аналитической химии. Титриметрические методы анализа / Я. И. Коренман [и др.]. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2001. – 336 с.
10. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
11. Радион, Е. В. Химические методы разделения и обнаружения: учеб. пособие / Е. В. Радион, Н. А. Коваленко. – Минск: БГТУ, 2004. – 52 с.
12. Коваленко, Н. А. Количественный химический анализ: учеб. пособие / Н. А. Коваленко, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2004. – 67 с.
13. Химические методы количественного анализа / сост.: Н. А. Коваленко, Г. Н. Супиченко. – Минск: БГТУ, 2007. – 83 с.

14. Химические методы анализа: учеб.-метод. пособие / сост.: А. Е. Соколовский, Г. Н. Супиченко. – Минск: БГТУ, 2004. – 39 с.
15. Аналитическая химия. Справочные материалы: учеб.-метод. пособие / сост.: А. Е. Соколовский, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2005. – 80 с.
16. Химический анализ модельных и реальных объектов / сост.: Е. В. Радион [и др.]. – Минск: БГТУ, 2003. – 61 с.
17. Компьютерная обработка результатов химического анализа [Электронный ресурс] / сост.: А. К. Болвако, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2010. – 49 с.
18. EniG Chemistry Assistant ver. 3.0. Part I. Calculator for Chemists. Режим доступа: <http://www.periodni.com>. – Дата доступа: 12.01.2012.
19. Model Science Software Inc. Режим доступа: <http://modelscience.com>. – Дата доступа: 12.01.2012.
20. Компьютерный расчет кривых кислотно-основного титрования [Электронный ресурс] / сост.: Е. В. Радион, А. К. Болвако. – Минск: БГТУ, 2012. – 41 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Организация лабораторных занятий	3
Ведение рабочего журнала	5
Учебно-методическое обеспечение дисциплины	7
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	9
Техника выполнения основных операций	10
Лабораторная работа № 1. Систематический анализ смеси катионов I и II групп	13
Лабораторная работа № 2. Анализ смеси катионов III группы	19
Лабораторная работа № 3. Анализ смеси анионов I–III аналитических групп	24
Лабораторная работа № 4. Анализ смеси сухих солей	30
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	32
Техника выполнения основных операций в гравиметрии	32
Оборудование для гравиметрического анализа	37
Лабораторная работа № 5. Определение содержания железа(III) в растворе	40
Лабораторная работа № 6. Определение салициловой кислоты	42
Лабораторная работа № 7. Определение воды и потерь при прокаливании в природных и технологических объектах	44
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	49
Техника выполнения операций титриметрического анализа	49
Лабораторная работа № 8. Калибрование мерной посуды	55
КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ	61
Лабораторная работа № 9. Приготовление и стандартизация рабочих растворов метода кислотно-основного титрования	61
Лабораторная работа № 10. Алкалиметрическое определение кислот	68

Лабораторная работа № 11. Ацидиметрическое определение карбонатов	71
Лабораторная работа № 12. Определение буферной емкости	74
Лабораторная работа № 13. Определение солей аммония методом обратного титрования	77
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ	79
Лабораторная работа № 14. Стандартизация раствора перманганата калия	79
Лабораторная работа № 15. Перманганатометрическое определение восстановителей	81
Лабораторная работа № 16. Стандартизация раствора тиосульфата натрия	85
Лабораторная работа № 17. Иодометрическое определение окислителей	87
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	92
Лабораторная работа № 18. Стандартизация раствора комплексона III	92
Лабораторная работа № 19. Определение кальция и магния	93
Лабораторная работа № 20. Комплексонометрическое определение ионов поливалентных металлов	96
ПРОГРАММА КУРСА	100
ПРИЛОЖЕНИЕ	105
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	107

Учебное издание

Соколовский Александр Евгеньевич
Шакуро Наталия Федоровна
Болвако Александр Константинович
Радион Елена Вадимовна

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 18.04.2012. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 6,7.
Тираж 400 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.