

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
*Амурский государственный университет*  
*Инженерно-физический факультет*

**В.И. Митрофанова**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

**Часть I  
учебное пособие**



Благовещенск

2019

ББК 24.4 я 73  
А 64

*Печатается по решению  
редакционно-издательского совета  
инженерно-физического факультета  
Амурского государственного  
университета*

**Составитель: В.И. Митрофанова**

**Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум.  
Часть I. Учебное пособие.** / Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2019. – 81с.

Пособие предназначено для студентов 3 курса направления подготовки 03.03.02 «Физика» и является частью методического обеспечения дисциплины «Физико-химические методы анализа», включающего рабочую программу, а также необходимый набор методических указаний, контрольно-измерительные материалы по дисциплине, презентационные материалы.

Теоретическая часть содержит основные сведения о химическом анализе, принципах методов, их достоинствах и недостатках. Учебное пособие состоит из двух частей. В первой части пособия рассматриваются следующие разделы: очистка вещества, основы гравиметрического и титриметрического анализа, методы разделения – хроматографические и экстракционные, а также термометрические методы. Во второй части будут представлены спектральные методы анализа и электрохимические. В данном пособии 6 лабораторных работ, тематически соотнесенных с содержанием изучаемой дисциплины, выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания и приобрести практические навыки в работе с реактивами, оборудованием и приборами.

Пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 03.03.02 «Физика» и рабочей программой дисциплины «Физико-химические методы анализа».

Для самостоятельной работы студентов, закрепления знаний и навыков ко всем разделам пособия предлагаются контрольные вопросы.

**В авторской редакции.**

*Рецензенты:* А.П. Пакулина, докт. хим. наук, профессор ДальГАУ  
С.А.Лескова, доцент кафедры Химии и химической  
технологии АмГУ, канд. хим. наук.

© Амурский государственный университет, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Введение в химический анализ.....	8
Глава I. Очистка вещества. Определение степени чистоты вещества.....	17
Глава II. Основы гравиметрического (весового) анализа.....	21
2.1. Сущность гравиметрического анализа.....	21
2.2. Аналитические весы, посуда и оборудование для гравиметри- ческого метода анализа.....	23
<i>Лабораторная работа № 1. Определение содержания бария         в хлориде бария.....</i>	27
Глава III. Основы титриметрического (объемного) анализа.....	30
3.1. Сущность титриметрического анализа .....	30
3.2. Кислотно-основное титрование.....	37
<i>Лабораторная работа № 2. Определение содержания карбоната         натрия в растворе.....</i>	38
3.3. Комплексонометрическое титрование.....	42
<i>Лабораторная работа № 3. Определение содержания кальция,         магния и общей жесткости воды.....</i>	43
Глава IV. Методы разделения. Экстракция.....	48
<i>Лабораторная работа № 4. Разделение смеси катионов Cu(II), Zn(II),         Mg(II), Mn(II), Al(III) .....</i>	48
Глава V. Хроматографические методы.....	50
<i>Лабораторная работа № 5. Разделение и обнаружение катионов         методом одномерной бумажной хроматографии.....</i>	51
<i>Лабораторная работа № 6. Определение меди в растворе сульфата         меди методом колоночной ионообменной хроматографии.....</i>	54
Глава VI. Термические методы анализа.....	57
<i>Лабораторная работа № 7. Термический анализ двухкомпонентной         системы.....</i>	61
Библиографический список.....	64

Приложение А. Основные правила техники безопасности при работе в физико-химической лаборатории.....	66
Приложение Б. Таблицы точности измерения основных величин и точности расчета величины.....	73
Приложение В. Фарфоровая посуда.....	74
Приложение Г. Стеклянная посуда.....	75
Приложение Д. Посуда и оборудование общего и специального назначения.....	76
Приложение Е. Разделение веществ.....	77
Приложение Ж. Кривая кислотно-основного титрования.....	78
Приложение З. Растворимость кислот, солей, оснований в воде.....	79
Приложение И. Произведения растворимости труднорастворимых веществ при комнатной температуре.....	80

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум» (Часть I и II) подготовлено в соответствии с программой по одноименному курсу и предназначено для студентов направления подготовки 03.03.02 – Физика, где дисциплина «Физико-химические методы анализа» является предметом вариативной части образовательной программы, одной из важных задач которой является формирование у будущих специалистов объективного и целостного естественнонаучного мировоззрения.

Целью освоения дисциплины «Физико-химические методы анализа» является формирование у будущих физиков бакалавров знаний основ современных методов физического, химического и физико-химического анализа, в приобретении навыков и умений определения качественного и количественного состава анализируемых объектов и интерпретации полученных результатов.

Современные методы анализа невозможны и без использования различных приборов и аппаратов, отвечающих духу времени, без компьютерного обеспечения и информационных методов в химическом анализе.

Требования к результатам освоения образовательной программы бакалавриата, реализуемые в рамках дисциплины «Физико-химические методы анализа», заключаются в формировании следующих **общепрофессиональных (ОПК) и профессиональных компетенций (ПК)**:

- ✓ способностью получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах и других малых коллективах исполнителей (ОПК-9);
- ✓ готовностью применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований (ПК-3).

В результате освоения лабораторного практикума студент должен продемонстрировать следующие результаты образования:

**знать**: основные положения теоретической аналитической химии; основы качественного химического анализа; основы количественных методов анализа; основы физико-химических методов анализа; знать и понимать сущность

физико-химических процессов, происходящих в природе, на производстве и рационально применять свои знания в решении научных, технологических и других проблем;

**уметь:** характеризовать свойства и находить количественные характеристики веществ и их водных растворов; составлять уравнения качественных реакций и указывать признаки их протекания; вычислять содержание веществ по результатам анализа; описывать сущность метода и характеризовать область его применения;

**владеть:** навыками освоения техники физико-химического анализа и проведения экспериментальной работы в физико-химических лабораториях; способами интерпретации результатов исследования; навыками работы с химической посудой, реактивами, приборами и оборудованием для различных методов анализа; методиками расчета практических задач по условиям химических процессов, а также методами приготовления аналитических образцов для исследований; приемами работы с учебной и научной литературой, справочниками, изданиями периодической печати, интернет-ресурсами, где необходимо использовать современные программные продукты.

Теоретический материал поможет студентам освоить и закрепить основополагающие законы явлений, определяющих появление аналитического сигнала в том или ином процессе и способы его регистрации, а также методические принципы проведения физико-химического анализа. Данное пособие является начальной теоретической базой при подготовке к лабораторным работам. Контрольные вопросы, предлагаемые после глав или конкретных лабораторных работ, помогут проверить правильность усвоения материала и проведения того или иного эксперимента, а также для защиты лабораторных работ.

Пособие состоит из двух частей, первая часть включает 6 лабораторных работ, а вторая часть 11, выполнение которых будет способствовать формированию у студентов экспериментальных навыков работы с химическим оборудованием и приборами, посудой и реактивами, умений правильно проводить наблюдения за физико-химическими экспериментами и фиксацией аналитиче-

ских сигналов, закреплению полученных теоретических знаний. Лабораторная работа – это, по сути, учебное научное исследование, выполнение которого в свою очередь позволит студентам одновременно овладевать и первичными научно-исследовательскими навыками, применяя их в дальнейшем при подготовке курсовых и других видов практических работ. Перечень тем лабораторных работ обусловлен требованиями подготовки бакалавров данного направления подготовки и программой курса, а также наличием приборного обеспечения, оборудования и реактивов, необходимых для их проведения. Ведущему преподавателю предоставляется определенная свобода выбора экспериментальных работ и заданий, наиболее соответствующих направлению подготовки бакалавров-физиков и материальному обеспечению кафедры.

Пособие снабжено рисунками и фотографиями ряда приборов, таблицами, схемами. Необходимые справочные материалы, а также правила поведения и техники безопасности в аналитической лаборатории приведены в приложении.

Замечания и пожелания по содержанию пособия направлять на кафедру «Химии и химической технологии» АмГУ.

## ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Аналитическая химия – наука о методах и средствах определения химического состава веществ и материалов. Именно в аналитической химии разрабатываются методы идентификации и обнаружения, определения и разделения химических элементов и их простых и сложных соединений. Кроме того, в аналитической химии разрабатывают методы установления химического строения веществ и количественной оценки содержащихся компонентов.

Аналитическая химия – это прикладная наука. Методы химического анализа применяются не только в химической технологии и химическом производстве, в физическом материаловедении, в контроле качества исходного сырья и готовой продукции, в экологическом мониторинге, в сельском хозяйстве, археологии, биологии, медицине, криминологии и т.д.

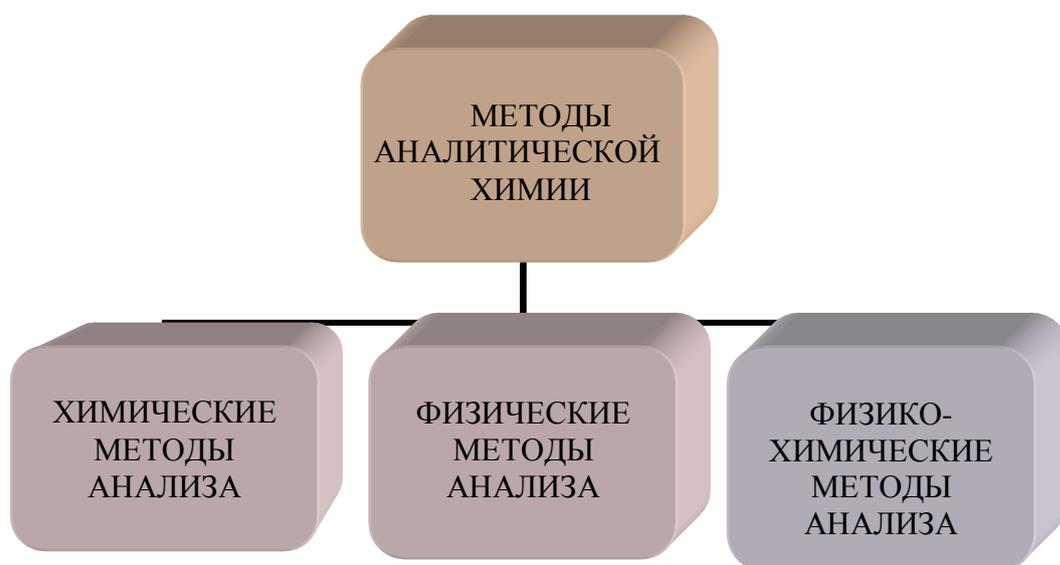
Основной задачей аналитической химии является определение химического состава веществ или их смеси.

В основе аналитической химии лежит химический анализ, однако идентификация веществ и материалов может производиться также физико-химическими и физическими методами.

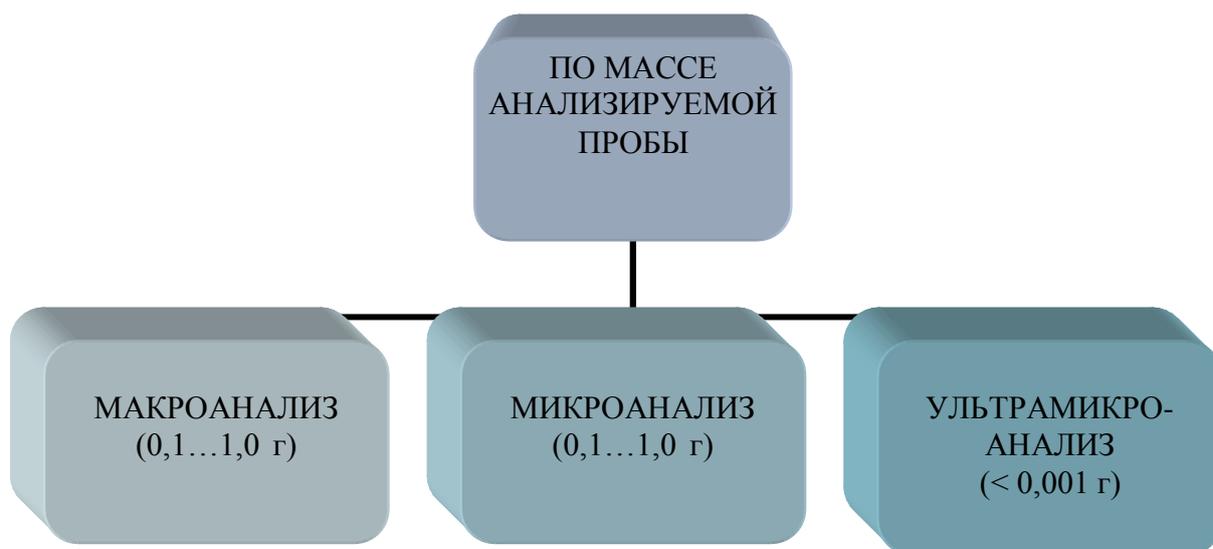
В качестве объектов анализа могут быть природные или промышленные материалы. Все аналитические методы основаны на получении и измерении *аналитического сигнала* (АС), т. е. любого проявления химических или физических свойств вещества.

Как правило, сначала определяют элементный состав, т.е. из каких атомов или ионов состоит вещество. Решение этой задачи прерогатива *качественного анализа*. Затем устанавливается количественное содержание определяемых компонентов анализируемого объекта. Эту задачу решает *количественный анализ*.

Существуют различные классификации методов анализа в зависимости от принятого в основу принципа (рис. 1.1 и 1.2).



**Рис. 1.1.** Классификация методов анализа по принципу получения аналитического сигнала



**Рис. 1.2.** Классификация методов анализа по массе анализируемой пробы

При проведении **макроанализа** реакции и проводят в обычных пробирках, химических стаканах или колбах. Осадки отделяют от растворов путем фильтрования через бумажные фильтры.

При проведении **микроанализа** используются высокочувствительные реакции, позволяющие обнаружить присутствие отдельных составных частей да-

же при малом содержании их в исследуемой пробе. Реакции выполняют либо *микрористаллоскопическим* или *капельным методом*.

В микрористаллоскопическом методе реакции, как правило, проводят на предметном стекле. О присутствии открываемого иона (элемента) судят по характерной форме формирующихся кристаллов, которые рассматривают под микроскопом.

В капельном методе применяют реакции, сопровождающиеся изменением окраски или образованием окрашенных осадков. Реакции в основном проводят на фильтровальной бумаге (но можно на часовом стекле, пластинке с углублениями и др.).

При проведении *ультрамикроанализа* различные операции анализа проводят под микроскопом.

В основе химических методов лежат так называемые качественные химические реакции различных типов: кислотно-основные, комплексообразования, окислительно-восстановительные, осаждения и пр. Такие реакции, как правило, протекают с определенным внешним эффектом: выделением газов, образованием характерных осадков, изменением окраски раствора. Качественные реакции в целом достаточно селективны, так как внешние эффекты вызываются определенными ионами.

В отличие от химических методов физико-химические методы анализа в качестве аналитического сигнала используют различные физические параметры физических явлений, происходящих в процессе протекания химического процесса. К ним относят спектральные, электрохимические, термометрические, хроматографические и др. методы анализа.

В методах физического анализа используют характерные физические свойства вещества, не зависящие от химической реакции (температуры плавления и кипения, вязкость и плотность и пр.), но определяющие степень чистоты вещества.

Физические и физико-химические методы анализа называют также *инструментальными*, так как аналитический сигнал в таких методах, как правило, регистрируют, измеряют и определяют с помощью специальных приборов.

*Аналитическая проба* – это отобранная для анализа часть объекта исследования. Она должна быть *представительной*, т. е. достаточно точно отражать химический состав объекта. Задача обеспечения представительности не возникает лишь в том случае, если объект вполне однороден по химическому составу. Этому условию практически могут удовлетворять лишь хорошо перемешанные газы или жидкости. Обычно объекты весьма разнообразны и сильно различаются по своей однородности. Это горные породы, рудные и нерудные полезные ископаемые, продукты и отходы металлургического и химического производств, почвы, природные воды, технологические растворы, воздух и другие газы, продукты питания, лекарственные препараты и др.

Для получения аналитической пробы осуществляют комплекс операций, предусмотренных методиками анализа. Пробоотбор – начальная, наиболее трудоемкая, сложная и ответственная стадия, включающая отбор точечных (разовых, частичных, частных, единичных, первичных) проб из партии материала и их смешивание для получения объединенной (генеральной, начальной, общей, суммарной) пробы. С пробоотбором могут быть связаны наиболее серьезные погрешности опробования. Пробоподготовка – заключительная часть опробования, в ходе которой объединенную пробу дробят до определенного максимального размера кусков (зерен), перемешивают для повышения однородности и подвергают сокращению (делению), отбрасывая определенную часть материала. За один или несколько циклов дробления, перемешивания и сокращения получают лабораторную пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний, и контрольную пробу, которую хранят на случай проведения повторных или контрольных испытаний. Сокращением лабораторной пробы получают собственно пробу для анализа, достаточную для выполнения определений всех контролируемых компонентов. Незначительная неточ-

ность, допущенная при отборе и подготовке пробы, может существенно исказить представления о химическом составе материала.

Способы отбора пробы и ее величина определяются как физическими, так и химическими свойствами анализируемого объекта. Соответственно при отборе проб надо учитывать: агрегатное состояние анализируемого объекта, неоднородность и размер частиц, с которых начинается неоднородность и требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта.

**Отбор пробы твердых веществ.** При ручном пробоотборе используют совковые лопаты (для сыпучих веществ), трубчатые щупы (для мелкозернистых материалов). Все чаще используют полностью автоматизированные пробоотборные установки.

При пробоподготовке важно равномерно, без потерь и загрязнений измельчить, а затем сократить материал. Измельчение небольших количеств материала ведут в ступках. Большие количества хрупких материалов измельчают в дробилках, барабанных или мельницах. Сокращение измельченного материала осуществляют вручную, механическими или автоматическими прободелителями. При ручном сокращении материал насыпают в виде конуса на плоскую чистую поверхность, бросая каждую новую порцию на вершину конуса так, чтобы материал равномерно рассыпался по всей его поверхности. Надавливая плоской поверхностью на вершину конуса, получают плоскую лепешку. Эту лепешку делят прямыми линиями на четыре прямоугольных сектора, вершины которых соответствуют вершине первоначального конуса, и объединяют материал двух противоположных секторов.

**Отбор проб жидкостей.** Пробы жидкостей отбирают пипеткой (стеклянной или автоматической) или специальными пробоотборными цилиндрами с герметически закрывающимися крышками. Эти цилиндры опускают на тросе на нужную глубину и автоматически закрывают обе их крышки. Если жидкость неоднородна (имеется осадок или муть), пробы отбирают на разных уровнях жидкости. Если необходимо отобранные пробы фильтруют перед проведением

анализа. Если проба берется из трубопроводов, то загнутые концы пробоотборных трубок должны быть направлены навстречу потоку жидкости. Отбор анализируемой пробы должен быть не менее 5 мл. Существуют также правила, регламентирующие место и время отбора природных вод в реках, озерах и других водоемах.

**Отбор проб газов.** Пробы газов отбирают в стеклянные емкости с оттянутыми входной и выходной трубками. Эти емкости предварительно в течение определенного времени продувают изучаемым газом (чтобы очистить их от воздуха), а затем на газовой горелке запаивают трубки с обоих концов. Также пробу газа отбирают, измеряя его объем вакуумной мерной колбой или бюреткой с запорной жидкостью. При отборе газов из систем, находящихся под большим давлением, в месте отбора проб ставят редукционный вентиль, снижающий давление, и через него производят отбор проб газов.

Анализ пробы – это комплекс операций с пробой и продуктами ее превращений, заканчивающийся получением  $n$  результатов  $C_1, C_2, \dots, C_n$  параллельных определений компонента (обычно  $n = 3$ ) и их усреднением для получения результата анализа  $C_{ан}$ .

При подготовке пробы к анализу обычно, в зависимости от цели анализа, природы объекта и выбранного метода могут быть использованы различные комбинации следующих основных стадий: 1 – высушивание; 2 – разложение (чаще с переводением пробы в раствор); 3 – устранение влияния мешающих компонентов.

В целом при проведении того или иного анализа следует руководствоваться ГОСТами и другими документами, которые строго регламентируют как особенности методики отбора проб, так и методики проведения анализа.

Важными характеристиками реакций и методов анализа являются **предел обнаружения, чувствительность и избирательность**.

**Предел обнаружения** – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое можно обнаружить данным методом с допустимой погрешностью. На практике пользуются пределом обнаружения при дове-

рительной вероятности  $P = 0,95$ . Это наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что его можно считать надежным. Предел обнаружения зависит от условий протекания процесса: рН среды, концентрации реагентов, температуры, времени наблюдения и др.

**Чувствительность** – изменение сигнала при изменении концентрации или количества вещества.

**Избирательность** – способность обнаружить в данных условиях только одно вещество или небольшое количество веществ.

Независимо от используемых методов к анализу предъявляют следующие требования:

1. Правильность результатов анализа – получение результатов, близких к достоверным.
2. Воспроизводимость анализа – получение одинаковых или близких результатов при повторных определениях.
3. Экспрессность – быстрота выполнения анализа.
4. Реактив не должен вступать во взаимодействие с другими присутствующими в смеси веществами. Посторонние вещества не должны искажать результатов анализа.
5. Чувствительность – реактивы должны обнаруживать малые количества определяемой составной части.

Вещества, используемые для проведения аналитических реакций, называют аналитическим реагентами. Используемые реактивы должны правильно приготавливаться и храниться. По степени чистоты выделяют следующие категории реактивов: особой чистоты (осч); химически чистые (хч); чистые для анализа (чда); чистые (ч); технические (техн.). Чистота реактивов определяется ГОСТами и техническими условиями.

Из большого числа реакций для аналитических целей служат только некоторые, удовлетворяющие следующим требованиям:

- ✓ Наличие легко наблюдаемого внешнего эффекта.

- ✓ Реакция должна протекать достаточно быстро.
- ✓ Реакция должна быть практически необратимой.
- ✓ Реакции должны обладать высокой чувствительностью.
- ✓ Реакции должны обладать высокой избирательностью.

**Вычисления** являются заключительной стадией каждого анализа. Любые данные, получаемые с помощью измерений всегда приближенны, поэтому запись результатов измерений и вычислений необходимо производить с определенной точностью, при которой последняя цифра результата недостоверна (приложение Б). Например, термометром, имеющим на шкале деления сотые доли градуса, можно точно определить температуру в сотых и приблизительно – в тысячных долях градуса. Правильной является запись, при которой последняя цифра приближительна, а предпоследняя – точна. В приведенном примере правильной будет запись: 38,623 °С. Нельзя записать 38,62 °С, так как при такой записи последней достоверной цифрой окажется 2, а не 6, то есть точность результата будет снижена. Если при измерении последняя цифра оказалась нулем, то ее нельзя отбрасывать. Если ртутный столбик остановился точно на делении 38,62 °С, то при записи следует добавить ноль: 38,620 °С. Это покажет, что измерения велись с точностью до третьего знака после запятой, а не до второго.

При выполнении арифметических действий конечный результат сложения и вычитания не должен иметь больше знаков после запятой, чем у наименее точного слагаемого. Например, для суммы  $1,222 + 1,88 + 2,4 + 3,9296 = 9,1616$  правильной является запись 9,2, так как у третьего слагаемого после запятой только один знак. В промежуточных вычислениях после запятой должен быть на один знак больше. При умножении и делении конечный результат не должен содержать больше значащих цифр, чем у числа с их наименьшим количеством. Например, для произведения  $2,222 \cdot 0,11 \cdot 5,02 = 1,2269$  правильная запись 1,2, так как у числа 0,11 всего две значащих цифры. В промежуточных вычислениях результатов значащих цифр должно быть больше. Значащими являются все цифры, кроме нуля. Ноль тоже является значащей цифрой, если он стоит между другими цифрами, а также в конце числа, когда он не заменяет неизвестные или

отброшенные цифры. Например, в навеске вещества, сделанной на аналитических весах, массой 1,24200 г шесть значащих цифр, поскольку два последних нуля прочитаны со шкалы весов и указывают на отсутствие десяти- и сотых долей грамма. В случае приписки еще одного нуля он уже не был бы значащей цифрой, так как заменял бы собой неизвестную цифру. При возведении в степень и извлечении корня в результате следует оставлять столько значащих цифр, сколько их содержится в исходном числе.

Полученный в ходе анализа результат, как правило, не совпадает с действительным содержанием определяемого вещества. Это связано с тем, что измерения имеют ту или иную погрешность. Часть допущенных погрешностей может быть учтена внесением поправок. Если погрешность не учитывается, получается искаженный результат – ошибка. Все ошибки делят на три вида: грубые ошибки или промахи, систематические ошибки и случайные ошибки.

**Промахи** – это грубые ошибки, вызванные нарушением условий эксперимента или небрежностью в работе. Грубые ошибки можно обнаружить по резкому отклонению полученных результатов от ожидаемых или от повторно выполненных анализов. Грубые ошибки можно выявить и исключить.

**Систематические ошибки** одинаковы по знаку и обусловлены постоянно действующими факторами, которые можно учесть или исключить. Наличие систематической ошибки нетрудно проверить, пользуясь стандартными или эталонными образцами. Этот прием позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить правильные результаты.

**Случайные ошибки** – это непредсказуемые по величине и знаку отклонения результатов измерений от среднего результата. В их появлении нет никакой закономерности. Случайные ошибки нельзя устранить введением поправок. Их можно уменьшить более тщательной работой, увеличением числа параллельных определений. Обработка результатов анализа методами математической статистики позволяет уменьшить влияние случайных ошибок на окончательный результат.

Ошибка может быть выражена абсолютным и относительным значением.

**Абсолютная ошибка** ( $\Delta x$ ) представляет собой разность между истинным или наиболее достоверным значением определяемой величины и полученным результатом:  $\Delta x = A_{\text{ист.}} - A_{\text{найд.}}$

**Относительная ошибка** ( $\Delta x_{\text{отн.}}$ ) представляет собой отношение абсолютной ошибки к истинному или среднему значению. Чаще всего ее выражают в процентах:  $\Delta x_{\text{отн.}} = \Delta x \cdot 100 / A_{\text{ист.}}$

Относительная ошибка дает более наглядное представление о точности измерений, чем абсолютная. Например, при одинаковой абсолютной ошибке в 0,01 см точность измерения отрезка в 100 см выше, чем отрезка в 10 см, так как относительные ошибки составляют соответственно 0,01 % и 0,1 %.

Определение погрешностей основано на использовании аппарата теории вероятности и математической статистики.

При подготовке к лабораторным работам студенты обязаны ознакомиться с правилами безопасности и работы в физико-химической лаборатории, представленными в приложении А.

## ГЛАВА I. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ

Химические вещества, используемые в лабораторных работах, должны быть определенной чистоты, так как индивидуальные свойства вещества полностью проявляются лишь тогда, когда не имеют примесей как природных, так и появляющихся в процессе их получения. Степень чистоты вещества определяют исходя из его состава и его свойств. Существуют разные методы определения чистоты вещества.

Наличие примесей можно определить с помощью метода *качественного анализа*. Для этого используют различные качественные реакции, переводя примеси в соединения с определенным внешним признаком.

Также одним из действенных методов определения чистоты вещества является *количественный анализ*, проводимый различными способами.

Чистота любого вещества количественно оценивается по его физико-химическим свойствам, которые, в случае отсутствия примесей, имеют постоянные значения и поэтому такие величины называются *физико-химическими константами*. Важнейшими из них являются – *температура плавления, температура кипения, плотность, вязкость*. Температура плавления при наличии примесей в исследуемом веществе, как правило, понижается, а температура кипения повышается и соответственно эти значения отличаются от постоянных значений чистых веществ. Плотность и вязкость, взаимозависимые величины, также будут отличаться при наличии примесей от своих постоянных значений для чистых веществ.

### **Методы очистки вещества.**

Наиболее применяемыми методами очистки вещества являются:

- для твердых веществ перекристаллизация и возгонка (сублимация);
- для жидких веществ фильтрация, декантация и перегонка (дистилляция);
- для газов или паров поглощение примесей различными веществами.

**Перекристаллизация.** Сущность данного процесса очистки вещества состоит в том, что кристаллическое вещество растворяют в подходящем раство-

рителе с последующим выделением этого же вещества из раствора. Для неорганических веществ таким растворителем является вода.

Метод перекристаллизации основан на разной растворимости веществ, зависящей от температуры.

**Возгонка и (или) сублимация.** Возгонка и (или) сублимация (от лат. *sublimo* – возношу) – это процесс перехода твердого вещества, минуя стадию жидкости в паро- или газообразное состояние (переход первого рода), часто с последующим обратным переходом в твердое состояние. Этот метод можно применять к таким веществам, которые при нагревании переходят в пар без плавления и затем при охлаждении снова кристаллизуются, но уже освобожденные от нелетучих примесей. Возгонка чаще всего проводится в вытяжном шкафу. Также часто возгонку проводят в присутствии веществ, которые химически реагируют с примесями.

**Фильтрование и перегонка (дистилляция).** Жидкость от взвешенных в ней веществ отделяют **фильтрованием**, от растворенных – перегонкой или дистилляцией.

Сущность фильтрования состоит в том, что жидкость с находящимися в ней частицами твердого вещества (возможно основные примеси) пропускают через пористую структуру (кварцевый песок, кварцевые фильтровальные тигли, керамические и фарфоровые фильтры, поливинилхлоридные, бумажные фильтры и пр.). Кроме того, на процесс фильтрования влияют различные факторы:

- вязкость исходного раствора (чем выше вязкость, тем труднее фильтруется жидкость);
- температура (чем ниже температура, тем выше вязкость раствора);
- давление (чем выше давление, тем быстрее фильтруется жидкость; поэтому фильтрование часто проводят под вакуумом или под давлением);
- величина частиц твердого вещества, находящегося в жидкости (если размер частиц превышает размер пор фильтра то фильтрование идет быстро. Если размер частиц приближается к диаметру пор фильтра то скорость фильтрования замедляется);

- свойства адсорбции фильтруемого вещества;
- природа вещества.

Фильтрующие материалы могут быть разделены на два основных класса: 1 – сыпучие и 2 – пористые, а также 1 – неорганические и 2 – органические. Наибольшее распространение получили бумажные фильтры (обычные и беззольные). На пачках с такой фильтровальной бумагой обязательно указывается масса золы. Если в указанной массе после запятой стоят четыре нуля, то бумага считается беззольной. По этому показателю приняты следующие условные обозначения фильтровальной бумаги:

- *розовая (красная) или черная лента* – быстрофильтрующие фильтры (диаметр пор ~ 10 мкм);
- *белая лента* – бумага средней проницаемости (диаметр пор ~ 3 мкм);
- *синяя лента* – плотные фильтры, медленнофильтрующие и предназначенные для мелкозернистых осадков (диаметр пор ~ 1 – 2,5 мкм);
- *желтая лента* – обезжиренные фильтры.

Для концентрированных кислот и щелочей используют фильтры из поливинилхлорида, политетрафторэтилена, полиэтиленовые и пр.

Для сложных студенистых осадков используют ультрафильтрацию, используя ультрапористые фильтрующие материалы – мембранные фильтры, ультратонкие фильтры и пр.

Кроме фильтрования, разделение смеси жидкого и твердого веществ возможно путем центрифугирования с помощью приборов – центрифуг.

**Метод очистки веществ перегонкой или дистилляцией** основан на испарении жидкости при нагревании с последующей конденсацией образующихся паров. Перегонка является одним из способов получения химически чистого вещества.

Также применяют и **метод декантации** для отделения твердых нерастворимых частиц от жидкостей, при этом твердое вещество имеет, как правило, большую плотность, чем жидкость. Метод заключается в отстаивании осадка и последующей декантацией (сливанием) надосадочной жидкости.

*Методы очистки газообразных веществ от примесей.* Очистка газообразных веществ от примесей заключается в том, что поток газа пропускают через поглотительные сосуды, содержащие твердые или жидкие поглотители. Процесс очистки газа включает высушивание, удаление воздуха и специфических примесей, образующихся при получении газа.

Довольно часто нежелательной примесью в веществах является вода, которая может задерживать течение некоторых реакций или вызывать ряд побочных реакций, мешающих основной. Для удаления воды из газообразных веществ и паров, а в некоторых случаях и из жидкостей, пользуются следующими методами высушивания: высушивание путем адсорбционного поглощения воды; высушивание путем химического связывания воды; высушивание путем поглощения паров воды гигроскопическими веществами; высушивание путем испарения воды при низких температурах; высушивание путем испарения воды при нагревании при температуре 105 – 110 °С и выше; высушивание при вымораживании.

Существуют и специальные методы очистки веществ, например, диализ, осаждение малорастворимых веществ, комплексообразование, метод образования летучих соединений, зонная плавка, хроматография и некоторые другие. Надо отметить, что практически абсолютно чистых веществ не существует, но масса примесей в различных образцах может быть различной.

Для веществ, вырабатываемых химической промышленностью, принята определенная классификация по степени чистоты вещества (по содержанию примесей). Так, вещества, содержащие большую массу примесей, называются техническими. По мере уменьшения массы примесей и увеличения степени чистоты вещества получают следующие категории: «чистый» (ч.), «чистый для анализа» (ч.д.а.), «химически чистый» (х.ч.). Содержание примесей в этих категориях веществ устанавливается ГОСТом.

## ГЛАВА II. ОСНОВЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО (ВЕСОВОГО) АНАЛИЗА

### 2.1 Сущность гравиметрического анализа

В гравиметрическом анализе используют прямое измерение массы вещества при помощи взвешивания, поэтому этот метод является абсолютным. Определяемую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде соединения. Основным измерительным прибором являются аналитические весы. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы вещества, законе постоянства состава и законе эквивалентов.

Гравиметрический метод обеспечивает высокую точность, не требует сложной аппаратуры и доступен для любой химической лаборатории, но определения требуют больших затрат времени.

Гравиметрические определения делят на три вида:

1. Определяемую составную часть выделяют и взвешивают.
2. Определяемую составную часть удаляют, а остаток взвешивают.
3. Определяемую составную часть превращают в химическое соединение – гравиметрическую форму – и взвешивают.

Третий тип определения является наиболее распространенным.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество переводят в мало-растворимое соединение (используется метод осаждения). Осадок выделяют, высушивают, прокаливают и взвешивают.

В ходе определения можно выделить две формы вещества – осаждаемую и гравиметрическую (весовую):

– *соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется **осаждаемой формой**;*

– *соединение, в виде которого происходит взвешивание, называется **гравиметрической формой** или **весовой**.*

Вещество в *осаждаемой форме* должно:

- обладать малой растворимостью;
- образовывать крупные кристаллы (такой осадок не забивает поры фильт-

ра), мало адсорбирует из раствора посторонние вещества и легко отмывается от различных загрязнений;

– легко и полностью превращаться в вещество *весовой формы*.

Вещество в *весовой форме* должно:

– точно соответствовать по составу химической формуле;

– быть достаточно химически устойчивой;

– содержание определяемого элемента в *весовой форме* должно быть как можно меньшим.

Гравиметрические методы, связанные с получением осадков, включают следующие обязательные операции:

1. Отбор средней пробы.
2. Расчет навески.
3. Взятие навески.
4. Растворение навески.
5. Осаждение.
6. Фильтрование и промывание осадка.
7. Высушивание, озоление и прокаливание осадка.
8. Расчет результатов анализа.

## **2.2. Аналитические весы, посуда и оборудование для гравиметрического анализа**

### ***Лабораторные весы.***

Весы предназначены для измерения массы вещества. Взвешивание – одна из главных операций количественного анализа.

В зависимости от необходимой точности в аналитических лабораториях пользуются либо *технохимическими*, либо *аналитическими* весами. Технохимические весы позволяют взвешивать с погрешностью до  $\pm 0,01$  г. Аналитические весы позволяют взвешивать различные тела, весящие не более 100 – 200 г, с точностью до 0,0001 г, т.е. до 0,1 мг (рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Лабораторные электронные весы

При работе с аналитическими весами важно соблюдать следующие требования:

- ✓ взвешивание должно проводиться в специальном (светлом, сухом, хорошо проветриваемом) помещении;
- ✓ температура помещения для взвешивания не должна превышать  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и постоянно поддерживаться на этом уровне;
- ✓ не рекомендуется менять расположения весов и переносить их с места на место;
- ✓ не класть на весы груз, превышающий предельную норму;
- ✓ взвешиваемые предметы должны быть комнатной температуры;
- ✓ взвешивание всегда производится в специальной таре (бюксы, тигли, часовые стекла, бумажные поддоны и пр.);
- ✓ нулевые показатели проверяются до и после взвешивания;
- ✓ во избежание погрешностей предмет помещается в центре чашки весов;
- ✓ необходимо бережно относиться к весам, избегать ударов и толчков;
- ✓ весы должны находиться вдали от нагревательных приборов;

- ✓ весы должны храниться в специальных чехлах;
- ✓ для предотвращения загрязнения и попадания жира необходимо пользоваться пинцетами, салфетками. Чтобы не оставались отпечатки пальцев на весах лучше работать в специальных перчатках;
- ✓ не реже одного раза в год аналитические весы должны проверяться на точность.

### ***Основные операции при работе с аналитическими весами.***

#### *Включение весов:*

1. Вставить сетевой адаптер в розетку.
2. Нажать клавишу «O/T» или «On/Of». На дисплее появится индикация массы: «0,00» или «0,0» (технические весы) или «0,0000» (аналитические весы). Это нулевые значения.
3. Прогреть весы в течение 10 – 20 минут.

#### *Взвешивание:*

1. Проверка нуля. Перед началом взвешивания необходимо обнулить значения на дисплее нажатием клавиши «O/T» или «On/Of».
2. Поместить на платформу весов взвешиваемый предмет (пустой тигель или тигель с веществом) – рис. 2.2.

На дисплее появляется значение его массы (г). Если в левой части дисплея загорается индикатор (\*) или (<sup>0</sup>), значит результат взвешивания стабилен.

3. Записать результат в рабочий журнал.
4. Снять взвешиваемый предмет с платформы весов. Убедиться в индикации нулевого значения, в противном случае – произвести повторное взвешивание.

#### *Выключение:*

1. Нажать клавишу «Mode Off», удерживая её до появления на дисплее индикации «Off», или «O/T» или «On/Of» (табло весов отключится).
2. Достать сетевой адаптер из розетки.



**Рис. 2.2.** Взвешивание на аналитических весах

### ***Посуда и оборудование.***

Для выполнения различных операций при проведении гравиметрического анализа (взвешивание, осаждение, промывание, фильтрование, озоление, прокаливание и пр.) используется различная посуда и оборудование: фарфоровая, стеклянная, общего и специального назначения, для разделения веществ.

### ***Базовые расчеты в гравиметрии.***

Все расчеты выполняются на основе закона эквивалентов и закона сохранения массы вещества.

Расчет результатов определения при анализе *по методу осаждения*.

Содержание определяемого компонента рассчитывают либо в граммах (формула 1) либо в процентах (формула 2):

$$m_1 = m_2 \cdot F \quad (1)$$

$$\omega = (m_2 \cdot F / m_3) \cdot 100 \quad (2),$$

где:  $m_1$  – масса определяемого вещества, г;

$m_2$  – масса весовой формы (масса навески), г;

$F$  – аналитический множитель (фактор) гравиметрического анализа;

$m_3$  – масса исследуемого соединения, г.

Аналитический множитель  $F$  находят по справочным таблицам. Он представляет собой следующее соотношение (3):

$$F = (a \cdot M_1) / (b \cdot M_2) \quad (3),$$

где:  $a$  – стехиометрический коэффициент, стоящий в уравнении реакции перед определяемым веществом;

$M_1$  – молярная масса определяемого вещества, г/моль;

$b$  – стехиометрический коэффициент, стоящий в уравнении реакции перед соединением весовой формы;

$M_2$  – молярная масса весовой формы, г/моль.

Это отношение показывает, сколько граммов определяемого вещества содержится в 1 г осадка.

## Лабораторная работа № 1

### Определение содержания бария в хлориде бария

**Цель работы:** освоение основных операций при проведении гравиметрического анализа, определение содержания бария в хлориде бария.

**Оборудование:** теххимические весы; аналитические весы; сушильный шкаф; муфельная печь; химические стаканы на 100 мл; конические колбы на 250 мл; бюксы с крышками; шпатели; стеклянные палочки; воронки для фильтрования; фарфоровые тигли; эксикатор; электроплитка с закрытой спиралью; спиртовки; спички; тигельные щипцы; металлические треугольники; штативы; фильтры (синяя лента); пипетки; груши резиновые.

**Реактивы:**  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (х.ч. или ч.д.а.); 1н. раствор серной кислоты; 2н. раствор соляной кислоты; 0,5н. раствор нитрата серебра; раствор хлорида бария; дистиллированная вода.

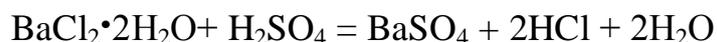
### Ход работы

#### 1. Отбор средней пробы.

Состав отобранной средней пробы должен соответствовать среднему химическому составу исследуемого материала. Проба должна быть однородна, измельчена и хорошо перемешана.

## **2. Расчет навески.**

Из отобранной пробы для анализа берут навеску. Навеску рассчитывают исходя из характера и количества образующегося осадка (осаждаемой формы). Получаемый осадок должен иметь как можно меньшую растворимость, о которой судят по величине произведения растворимости (ПР). Поэтому определение бария с наименьшими потерями можно проводить в виде  $\text{BaSO}_4$ . Осадок сульфата бария является тяжелым мелкокристаллическим осадком, поэтому его масса должна быть около 0,4 г. Реакция протекает по уравнению:



Рассчитывают массу  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для получения указанного количества гравиметрической формы.

## **3. Взятие навески.**

На технохимических весах взвешивают чистый сухой бюкс и вносят в него рассчитанное количество  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Затем бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах ( $m_1$ ). Переносят навеску в колбу на 250 мл. Определяют точную массу бюкса без навески ( $m_2$ ). По разности двух взвешиваний определяют массу навески:  $m_n = m_1 - m_2$ .

## **4. Растворение навески.**

В колбу с навеской наливают 100 мл дистиллированной воды, образуется разбавленный раствор с концентрацией около 0,5 %. Для лучшего осаждения и предупреждения коллоидообразования к раствору добавляют 2,5 мл 2н. раствора соляной кислоты и перемешивают.

## **5. Осаждение.**

В качестве осадителя используют 1н. раствор серной кислоты. Расчет осадителя проводят исходя из уравнения реакции. Для осаждения молярной массы эквивалента  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , равной 122 г/моль, нужно взять 1000 мл 1н. раствора серной кислоты. Отсюда:

$$\begin{array}{l|l} 122 \text{ г} - 1000 \text{ мл} & \\ m_n - x \text{ мл} & \end{array} \quad \left| \quad x = m_n \cdot 1000 / 122 \text{ (мл)} \right.$$

Для полноты осаждения бария количество осадителя берут в полутора-кратном избытке.

Рассчитанный объем 1н. раствора серной кислоты и 30 мл дистиллированной воды помещают в химический стакан и, закрыв стакан часовым стеклом, ставят на водяную баню. Колбу с растворенной навеской также нагревают на водяной бане. Растворы нагревают почти до кипения (кипятить не нужно). Затем очень медленно, по каплям, приливают горячий раствор серной кислоты к горячему раствору хлорида бария при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Как только весь объем осадителя будет перелит, стеклянную палочку вынимают и промывают над колбой дистиллированной водой. Колбу с осадком оставляют на водяной бане до полного осветления жидкости над осадком. Эти условия способствуют росту кристаллов.

После осветления раствора проверяют полноту осаждения. Для этого по стенке колбы добавляют осторожно 2 – 3 капли осадителя. Если в месте соприкосновения осадителя с раствором появляется муть, то добавляют еще 2 – 3 мл раствора серной кислоты. Отсутствие помутнения свидетельствует о полноте осаждения.

Затем колбу с осадком закрывают фильтровальной бумагой и оставляют до следующего занятия. В это время происходит процесс созревания осадка, который сопровождается растворением мелких и ростом крупных кристаллов.

#### ***6. Фильтрация и промывание осадка.***

Для фильтрации осадка сульфата бария используют наиболее плотные обеззоленные фильтры «синяя лента». Сложенный вчетверо или складчатый фильтр раскрывают и вставляют в сухую чистую воронку. Край фильтра должен быть на 5 – 10 мм ниже края воронки. Затем воронку с фильтром устанавливают в кольцо и подставляют под нее чистый стакан. Аккуратно, не взмучивая осадка, декантируют – сливают жидкость из колбы по стеклянной палочке на фильтр. Палочку держат над воронкой слегка наклонно, так, чтобы ее нижний конец не касался фильтра. Уровень жидкости не должен достигать края фильтра, по крайней мере на 5 мм.

После того, как жидкость с осадка будет слита, осадок 2 – 3 раза промывают декантацией, приливая по 10 мл промывной жидкости. В качестве промывной жидкости используют воду, подкисленную  $H_2SO_4$  (1 мл  $H_2SO_4$  на 250 мл дистиллированной воды). Затем осадок переносят на фильтр, приливая небольшие порции промывной жидкости. Для удаления частиц осадка со стенок колбы, их протирают небольшими кусочками фильтровальной бумаги, которые потом бросают на фильтр с осадком. В колбе и на стеклянной палочке не должно остаться частиц осадка.

После перенесения осадка на фильтр приступают к его промыванию на фильтре. Промывание продолжают до отрицательной реакции на полноту промывания. Для этого в пробирку отбирают 1 мл фильтрата и добавляют 2 – 3 капли раствора нитрата серебра. О чистоте промывания свидетельствует отсутствие мути. Затем осадок промывают горячей дистиллированной водой, чтобы удалить сульфат-ионы. Промывание прекращают, если фильтрат не дает мути с раствором хлорида бария.

#### ***7. Высушивание, озоление и прокаливание осадка.***

Воронку с осадком помещают в сушильный шкаф. После высушивания фильтр с осадком должны остаться слегка увлажненным, так как сухой фильтр при сворачивании становится ломким. Фильтр с осадком свертывают в спираль и переносят в фарфоровый тигель. Тигель предварительно должен быть высушен до постоянной массы и взвешен на аналитических весах.

Тигель с осадком устанавливают на фарфоровый треугольник и на большом пламени обугливают фильтр. Необходимо следить, чтобы бумага не загорелась. После прекращения выделения пара и дыма, тигель при помощи тигельных щипцов переносят в муфельную печь, где при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит прокаливание осадка. После прокаливания тигель с помощью тигельных щипцов помещают в эксикатор и, после охлаждения тигля, взвешивают на аналитических весах. Процедуру прокаливания и взвешивания осадка повторяют несколько раз до постоянной массы.

## 8. Расчет результатов анализа.

Содержание бария  $\omega_{\text{эксп.}}$  (в %) рассчитывают по формуле:

$$\omega_{\text{эксп.}} = (m_{\text{г.ф.}} \cdot F \cdot 100) / m_{\text{н.}}$$

где:  $m_{\text{г.ф.}}$  – масса гравиметрической формы, г;

$m_{\text{н.}}$  – масса навески, г;

F – гравиметрический фактор, равный 0,5884;

Теоретическое содержание бария  $\omega_{\text{теор.}}$  (в %) в хлориде бария находят по формуле:

$$\omega_{\text{теор.}} = (M_{(\text{Ba})} / M_{(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}) \cdot 100 \% = (137,34 \cdot 100) / 244,28 = 56,22 \%$$

**Абсолютная ошибка:**

$$\Delta X_{\text{абс.}} = \omega_{\text{теор.}} - \omega_{\text{эксп.}}$$

**Относительная ошибка:**

$$\Delta X_{\text{отн.}} = [(\omega_{\text{теор.}} - \omega_{\text{эксп.}}) / \omega_{\text{теор.}}] \cdot 100 \%$$

**Методические указания:** После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

### Вопросы для контроля знаний

1. Сущность гравиметрического анализа и его классификация. Перечислите основные достоинства и недостатки метода.
2. Охарактеризуйте метод осаждения. Какие существуют требования к осаждаемой гравиметрической формам вещества?
3. Основные требования к выбору осадителя?
4. Что такое гравиметрический фактор и как его рассчитать?
5. На какие виды классифицируются осадки?
6. Чем отличаются условия осаждения кристаллических осадков от аморфных?
7. Поясните влияние одноименных ионов на растворимость осадка.

## ГЛАВА III. ОСНОВЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО (ОБЪЕМНОГО) АНАЛИЗА

### 3.1. Сущность титриметрического анализа

Титриметрический анализ является методом количественного анализа, основанный на точном измерении объемов реагирующих веществ. Таким образом, *аналитическим сигналом* в титриметрическом анализе является *объем рабочего раствора (титранта)*, затраченного на реакцию с определяемым компонентом (веществом). Тогда, *титрование* – это процесс прибавления раствора с известной концентрацией к аликвоте раствора с неизвестной концентрацией для установления точно эквивалентных соотношений реагирующих между собой веществ. *Аликвотная доля (аликвота)* – точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Часто она отбирается калиброванной пипеткой, и ее объем обычно обозначается символом  $V_{ss}$ .

Для проведения титриметрических определений необходимы растворы с точно известной концентрацией, которые называют *стандартными или титрованными (а также титрантами или рабочими)*.

Различают *первичные и вторичные* стандартные растворы. Первичные стандартные растворы можно приготовить следующими способами:

- *по точной навеске*, если вещество устойчиво, хорошо растворимо, является химически чистым и его состав строго соответствует определенной формуле;

- *из фиксанала* (фиксанал – это герметично запаянная стеклянная ампула с точно фиксированным количеством стандартного твердого вещества (точная навеска) или точным объемом стандартного раствора, необходимых для приготовления определенного объема (как правило, 1 л) определенной молярной или нормальной концентрации стандартного раствора.

*Вторичные* стандартные растворы готовят приблизительной концентрации из навески твердого вещества с последующим растворением или разбавлением определенного объема концентрированного раствора. Для установления точной концентрации вторичных стандартных растворов проводят обязатель-

ную процедуру *стандартизации*, т.е. уточняют его концентрацию по подходящему первичному стандарту.

Первичные стандартные растворы называют приготовленными, а вторичные установленными.

*Стандартизация* – процесс нахождения концентрации активного реагента в растворе (чаще всего путем титрования его стандартным раствором соответствующего вещества).

*Стандартные растворы* готовят с использованием аналитических весов и точной мерной посуды. К точной мерной посуде относятся бюретки, пипетки и мерные колбы (рис. 3.1, а также Приложение В, Г). Концентрацию стандартных растворов записывают с точностью до 4 значащих цифр.

***В зависимости от типа используемых химических реакций различают следующие методы титриметрического анализа:***

- ✓ методы кислотно-основного титрования, основанные на реакции нейтрализации;
- ✓ методы окисления-восстановления, основанные на взаимодействии между окислителем и восстановителем;
- ✓ методы комплексообразования, основанные на образовании малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул;
- ✓ методы осаждения, основанные на образовании малорастворимых соединений.

Важнейшим моментом в титриметрическом анализе является установление точки эквивалентности (ТЭ). *Точка эквивалентности (ТЭ)* – такая точка (момент) титрования, в которой количество прибавленного титранта (*T*) эквивалентно количеству титруемого вещества *x*. Синонимы ТЭ: *стехиометрическая точка, теоретическая конечная точка*. Также пользуются термином *конечная точка титрования (КТТ)* – это точка (момент) титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, его окраска) показывает заметное (резкое) изменение. КТТ соответствует более или менее ТЭ, но чаще всего не совпадает с ней. Для установления точки эквивалентности используют разные спо-

собы индикации: самоиндикация, специальные индикаторы, физико-химические способы. *Индикатор* – вещество, которое проявляет видимое изменение в ТЭ или вблизи нее. В идеальном случае индикатор присутствует в достаточно малой концентрации, чтобы в *интервале его перехода* не затрачивалось существенное количество титранта Т. Резкое видимое изменение индикатора (например, его окраски) соответствует КТТ. Например, в кислотно-основном титровании используют именно индикаторы – химические соединения, изменяющие окраску в зависимости от среды раствора (от величины рН). Наиболее известными среди них являются лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый. Выбор индикатора для данного определения осуществляется на основании кривых титрования (КТ). Кривая кислотно-основного титрования показывает зависимость рН раствора от степени его оттитрованности и характеризуется скачком титрования и точкой эквивалентности (приложение Ж). Индикатор может быть применим в том случае, если интервал значений рН, в котором меняется окраска индикатора, лежит в области скачка титрования. *Скачок титрования* – интервал резкого изменения какого либо физического или физико-химического свойства раствора вблизи точки эквивалентности, обычно наблюдается тогда, когда добавлено 99,9 – 100,1 % титранта по сравнению с его стехиометрическим количеством. Довольно часто в титриметрическом анализе используют *холостое титрование* – титрование раствора, идентичного анализируемому раствору по объему, кислотности, количеству индикатора и т.д., но не содержащего определяемого вещества.

### **Основные операции титриметрического анализа:**

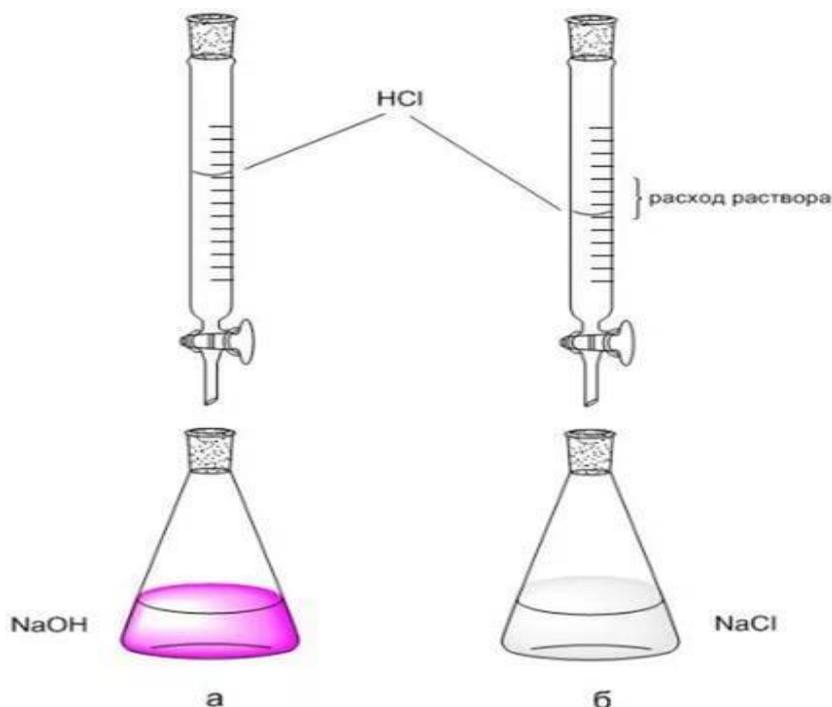
1. Очистка, мытье, хранение мерной посуды.
2. Проверка вместимости мерной посуды.
3. Взятие навески с точно известной массой по разности результатов двух взвешиваний (обычно – на аналитических весах).
4. Количественное перенесение навески вещества в мерную колбу и растворение вещества.
5. Заполнение мерной посуды (колб, бюреток, пипеток) раствором.

6. Опорожнение пипеток, бюреток.
7. Отбор аликвотной доли анализируемого раствора.
8. Титрование и расчеты по результатам титрования.

***Техника проведения процедуры титрования.***

После заполнения бюретки титрантом (рабочим раствором) готовят исследуемый раствор для титрования. Аликвоту исследуемого раствора с помощью пипетки переносят в коническую колбу для титрования. Затем добавляют необходимые реагенты (создаются условия для протекания реакции), проводятся необходимые дополнительные операции и пр. процедуры.

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 (рис. 3.1): открывают кран бюретки (или иное) и сливают по каплям титрант из бюретки в колбу, непрерывно перемешивая ее содержимое.



**Рис. 3.1.** Процедура кислотно-основного титрования

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 объема титранта проводят по нижнему краю мениска, при этом глаза должны находиться на уровне мениска. Отсчеты нужно записывать с точностью до десятых долей миллилитра, например 9,0 мл, а не 9 мл. Допускается снимать показания с точностью до половины цены деления шкалы, например 9,05 мл.

Перед каждым титрованием обязательно устанавливается уровень жидкости в бюретке на нуле.

Титрование, как правило, проводят несколько раз (в нескольких повторностях, согласно требований нормативных документов), чтобы получить не менее 3 близких значений объема ( $\Delta V \leq 0,1$  мл).

Обычно при титровании стараются брать такие аликвоты титруемого раствора, чтобы на титрование расходовалось 10 – 20 мл рабочего раствора.

Если результаты трех параллельных титрований отличаются друг от друга более чем на 0,1 мл, титрование повторяют (до получения сходимых результатов).

По завершении процедуры титрования раствор из бюретки сливают, бюретку тщательно промывают, в том числе и дистиллированной водой.

### ***Типовые расчеты в титриметрическом анализе.***

*Вычисление количества определяемого вещества – g ( $g_{on.}$ ) (г) по титру стандартного раствора, выраженного в граммах определяемого вещества:*

$$g = C_n \cdot M_3 \cdot V(л); \quad g = T \cdot V(мл); \quad g_{on.} = T_{p/on.} \cdot V(мл), \text{ где}$$

$C_n$  - нормальная (эквивалентная) концентрация (моль/л);

T – титр раствора, показывающий массу вещества в 1 мл ( $см^3$ ) раствора;

$T_{p/on.}$  – титр рабочего раствора по определяемому компоненту показывает сколько граммов вещества реагирует с 1 мл рабочего раствора;

$M_3$  – молярная масса эквивалента (г/моль);

V – объем раствора (л).

Расчет нормальной концентрации:

$$C_{н.1} = C_{н.2} \cdot (V_2 / V_1); C_{н.} = (T \cdot 1000) / M_э; C_{н.р} = (T_{р/он.} \cdot 1000) / M_{эон.}$$

Расчет титра раствора:

$$T = g / V_{колбы}; T_{р/он.} = g_{он.} \cdot V_p (мл); T_{р/он.} = (C_{н.р} \cdot M_{эон.}) / 1000;$$

$$T_{н.} = (C_{н.} \cdot M_э) / 1000; T_{м.} = (C_{м.} \cdot M) / 1000; T_{\%} = (C_{\%} \cdot \rho) / 100.$$

Расчет фактора эквивалентности –  $f_э$ , молярной массы эквивалента –

$M_э$ :

$$f_э (\text{кислоты}) = 1 / \text{основность};$$

$$f_э (\text{основания}) = 1 / \text{степень окисления металла};$$

$$f_э (\text{соли}) = 1 / \text{степень окисления металла} \cdot \text{число атомов металла};$$

$$f_э (\text{окислителя}) = 1 / \text{число электронов, принятых одной молекулой};$$

$$f_э (\text{восстановителя}) = 1 / \text{число электронов, отданных одной молекулой}.$$

**лой.**

Расчет массовой доли элемента в веществе или чистого вещества в сме-

си –  $\omega$  %:

а) для всей навески

$$\omega \% = (T_{р/он.} \cdot V_p \cdot 100) / g_{он.(техн)}$$

б) для части навески

$$\omega \% = (T_{р/он.} \cdot V_p \cdot V_{разв.} \cdot 100) / V_{он.} \cdot g_{он.(техн)}$$

Расчет средних значений –  $X_{ср.}$ ,  $d_{ср.}$ , погрешностей – D:

$$X_{ср.} = \Sigma X_i / n; d = \Sigma (X_i - X_{ср.}) / n;$$

$$\Delta X_{абс.} = X_{найд.} - X_{ист.}; \Delta X_{отн.} = |\Delta X_{абс.}| \cdot 100 \% / X_{ист.}$$

### 3.2. Кислотно-основное титрование

В основе метода кислотно-основного титрования лежит следующая реакция:



Эта реакция характеризует обмен протонами и как все обратимые реакции подчиняется закону действующих масс.

По данному методу, пользуясь титрованным раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей (ацидиметрическое титрование, от лат. слова *acidum* – кислота) или, пользуясь титрованным раствором щелочи количественно определять кислоты (алкалиметрическое титрование, от лат. слова *alkali* – щелочь).

**Выбор титранта для кислотно-основного титрования.** Как правило, используют либо сильные кислоты, либо сильные основания.

Титрование слабым электролитом слабого электролита в анализе не применяется, так как кривая титрования (КТ) в данном случае не имеет скачка.

Основными рабочими растворами (титрантами) в этом методе являются раствор кислоты (как правило, это HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и раствор щелочи (как правило, это NaOH или KOH).

**Изменение pH и выбор индикатора при кислотно-основном титровании:** при титровании различных кислот и оснований точка эквивалентности может находиться при различных значениях pH как в нейтральной, так и в кислой и щелочной областях.

## Лабораторная работа № 2

### Определение содержания карбоната натрия в растворе

**Цель работы:** Освоить навыки проведения процедуры титрования методом кислотно-основного титрования и расчета содержания определяемого компонента.

**Оборудование:** технохимические весы; аналитические весы; стаканчики для взвешивания (бюксы); капсулаторки и шпатели; набор ареометров; мерный цилиндр на 100 мл; мерные колбы на 500 мл и на 100 мл; конические колбы для титрования на 100 мл; химические стаканы на 100 и 250 мл; бюретки; пипетки; воронки стеклянные; груши резиновые; фильтры.

**Реактивы:** концентрированная соляная кислота; раствор карбоната натрия; тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (крист.); метиловый оранжевый; дистиллированная вода.

### ***Ход работы***

Ход определения состоит из нескольких этапов:

- ✓ приготовление раствора соляной кислоты приближенной концентрации;
- ✓ приготовление стандартного раствора тетрабората натрия;
- ✓ стандартизация раствора соляной кислоты по тетраборату натрия;
- ✓ определение содержания карбоната натрия в растворе.

#### ***1. Приготовление раствора HCl приближенной концентрации.***

Соляная кислота относится к числу реактивов, из которых нельзя приготовить раствор по точной навеске. Поэтому сначала готовят раствор приближенной концентрации, а затем его стандартизируют. Определение объема соляной кислоты, необходимой для приготовления 500 мл 0,1н. раствора рассчитывают по формулам:

$$C_{\text{н.}} = m / (M_3 \cdot V), \text{ откуда } m = C_{\text{н.}} \cdot M_3 \cdot V;$$

$$M_{3(\text{HCl})} = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$m_{(\text{HCl})} = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 0,5 = 1,825 \text{ г}$$

С помощью ареометра определяют плотность ( $\rho$ ) концентрированной соляной кислоты, имеющейся в лаборатории, и по таблице находят массовую долю ( $\omega$  %) соляной кислоты в растворе.

Определяют массу концентрированного раствора соляной кислоты, необходимую для приготовления 500 мл 0,1н. раствора HCl:

$$\omega(\%) = m(\text{в-ва}) / m(\text{р-ра}) \cdot 100\%;$$

$$m(\text{р-ра}) = (m(\text{в-ва}) \cdot 100) / \omega = (1,825 \cdot 100) / \omega, (2)$$

Определяют объем концентрированного раствора соляной кислоты, необходимый для приготовления 500 мл 0,1н. раствора HCl:

$$V = m(\text{р-ра}) / \rho; \quad V = (1,825 \cdot 100) / (\omega \cdot \rho), (\text{мл})$$

В мерную колбу на 500 мл наливают 200 мл дистиллированной воды, добавляют отмеренный пипеткой рассчитанный объем концентрированной соляной кислоты, перемешивают и доливают дистиллированной водой до метки.

## **2. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия.**

Раствор тетрабората натрия,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , с концентрацией  $C_3 = 0,1\text{н.}$  готовят по точной навеске, рассчитанной по формуле:

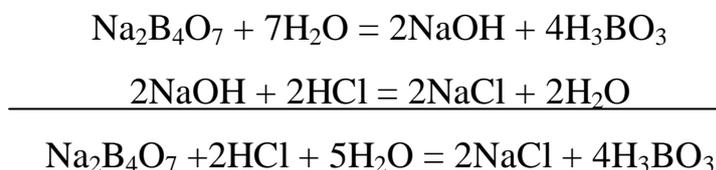
$$m_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = C_3 \cdot M_3 \cdot V = 0,1 \cdot 190,68 \cdot 0,1 = 1,9068 \text{ г}$$

Навеску 1,9068 г взвешивают на аналитических весах в бюксе и высыплют ее через сухую воронку в мерную колбу на 100 мл. В колбу наливают 30 – 40 мл горячей дистиллированной воды и перемешивают содержимое до полного растворения соли. Затем доливают дистиллированной водой до метки.

## **3. Стандартизация раствора соляной кислоты по тетраборату натрия.**

Точную концентрацию раствора соляной кислоты устанавливают прямым титрованием раствора тетрабората натрия.

В основе процесса стандартизации лежит реакция:



В результате реакции идет накопление ортоборной кислоты. Следовательно, рН в точке эквивалентности будет меньше 7, и в качестве индикатора следует брать метиловый оранжевый.

Бюретку промывают небольшим количеством раствора соляной кислоты, заполняют «носик» и доводят раствор кислоты до нулевой отметки. В коническую колбу на 100 л переносят пипеткой точно 10 мл раствора тетрабората натрия, добавляют 1 – 2 капли метилового оранжевого и титруют из бюретки раствором соляной кислоты до появления розовой окраски. Определяют объем кислоты, пошедший на титрование. Титрование повторяют три раза, каждый раз доводя уровень кислоты в бюретке до нулевой отметки. Рассчитывают

средний объем HCl, пошедший на титрование. По формулам рассчитывают эквивалентную концентрацию и титр кислоты:

$$C_{э(HCl)} = [C_{э(Na_2B_4O_7)} \cdot V_{(Na_2B_4O_7)}] / V_{(HCl)}, \text{ моль/л}$$

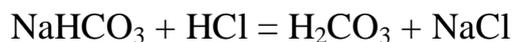
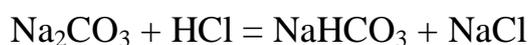
$$T_{(HCl)} = [C_{э(HCl)} \cdot M_{э(HCl)}] / 1000, \text{ г/мл}$$

Результаты каждого титрования и вычислений заносят в таблицу:

№ п/п	Объем р-ра Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , мл	Сведения о р-ре HCl			
		V р-ра, мл	V <sub>ср</sub> , мл	C <sub>э</sub> , моль/л	T, г/мл
1	2	3	4	5	6
1	10				
2	10				
3	10				

#### 4. Определение содержания карбоната натрия в растворе.

Определение проводят путем прямого титрования раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Титрование основано на реакциях:



Бюретку заполняют раствором соляной кислоты. В коническую колбу помещают с помощью пипетки 10 мл анализируемого раствора карбоната натрия и 1 – 2 капли метилового оранжевого. Титруют при перемешивании до перехода окраски из желтой в розовую. Отмечают объем кислоты, пошедший на титрование. Определение повторяют три раза. Рассчитывают среднее значение объема кислоты, эквивалентную концентрацию и титр раствора карбоната натрия. Результаты титрования и расчетов заносят в таблицу:

№ п/п	Объем р-ра HCl, мл	V(HCl) <sub>ср</sub> , мл	Сведения о р-ре Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
			V <sub>р-ра</sub> , мл	C <sub>э</sub> , моль/л	T, г/мл
1	10				
2	10				
3	10				

**Методические указания:** После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе. Определите погрешность определений.

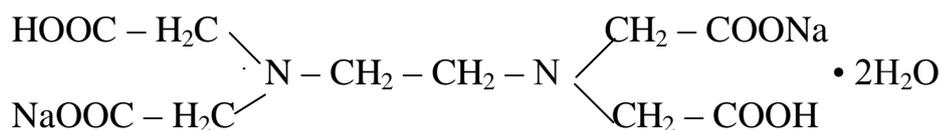
### **Вопросы для контроля знаний**

1. Какие стандартные растворы и индикаторы применяют при титровании в кислотно-основном методе (метод нейтрализации)?
2. Как готовят стандартные растворы кислот и оснований?
3. Как определить нормальность раствора едкой щелочи?
4. Почему применяют часто х. ч. буру (тетраборат натрия) при определении нормальности кислот?
5. Какие способы приготовления первичных стандартных растворов Вы знаете?
6. В каких координатах строят кривые кислотно-основного титрования?
9. Что такое вторичные стандартные растворы?

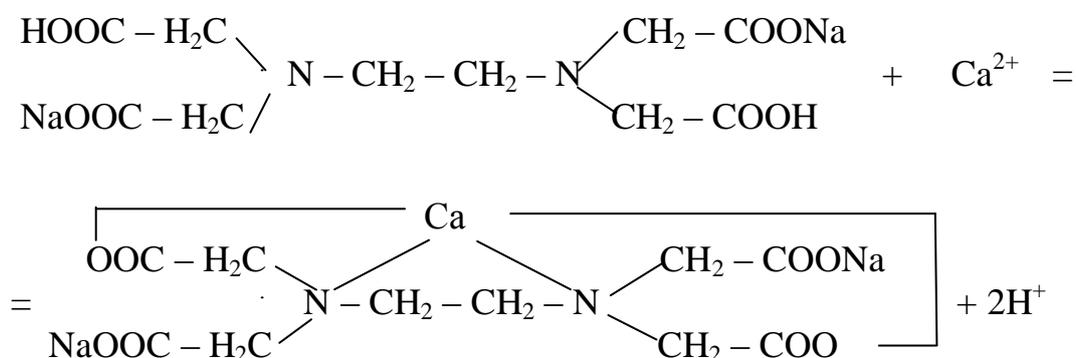
### **3.3. Комплексометрическое титрование**

В титриметрическом анализе наряду с реакциями образования малорастворимых соединений применяются также реакции с образованием комплексных соединений. Реакции комплексообразования могут использоваться в титриметрии при условии их протекания с высокой скоростью, стехиометрично и количественно. Связывание определяемого иона в комплекс тем полнее, чем прочнее этот комплекс, т.е. чем меньше константа его нестойкости.

Для химического анализа широко применяют группы органических реактивов, объединенных под общим названием «комплексоны». Большинство комплексонов – это производные иминодиуксусной кислоты  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , способные образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и другими катионами. Чаще всего в титриметрическом анализе применяют комплексон, называемый трилоном Б, из которого готовят стандартный раствор для титрования методом комплексометрии. Трилон Б – двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III):



Трилон Б, как и другие комплексоны, образует прочные, растворимые в воде комплексные соединения с ионами магния, щелочно-земельных металлов, марганца, редкоземельных и др. При комплексообразовании ион металла замещает ион водорода в карбоксильных группах комплексона и связывается координационно с атомами азота, например, с ионами металлов ЭДТА образует внутрикомплексные соли:



Чтобы равновесие сдвигалось в сторону образования комплекса необходимо связывать ионы водорода. Для этого используют аммиачный буферный раствор, обеспечивающий достаточно высокое значение рН раствора.

Индикаторами в комплексометрии служат органические реактивы, которые дают с определяемым ионом характерно окрашенные соединения. Для них характерно резкое отличие их цвета от цвета раствора самого индикатора. Именно вблизи точки эквивалентности, когда почти все определяемые ионы связаны в комплекс трилоном Б, окраска раствора меняется. Особенностью также в комплексометрии является применение индикаторов, образующих окрашенное соединение с определяемым ионом.

### Лабораторная работа № 3

#### Определение содержания кальция, магния и общей жесткости воды

Для фиксирования точки эквивалентности в качестве индикаторов используют металлохромные индикаторы. Наиболее часто применяют мурексид и

хромоген черный (эриохром черный Т).

Комплексонометрическое определение жесткости основано на образовании прочного комплексного соединения ионов кальция и магния с ЭДТА.

**Оборудование:** шпатели; конические колбы для титрования на 250 мл; химические стаканы на 100 и 250 мл; бюретки; пипетки Мора на 100 мл; воронки; груши резиновые; фильтры.

**Реактивы:** 0,05н. раствор трилона Б; аммиачный буферный раствор; 2н. раствор гидроксида натрия; 2н. раствор соляной кислоты; бромная вода; водопроводная вода; дистиллированная вода; индикаторы: мурексид и эриохром черный Т.

### ***Приготовление реактивов.***

1. Этилендиаминтетраацетат натрия (трилон Б, комплексон III), 0,05н. раствор. В дистиллированной воде растворяют 9,3 г дигидрата трилона Б и доводят объем до 1 л. Титр устанавливают по 0,05н. раствору сульфата магния. Для этого 10 мл раствора сульфата магния вносят в колбу для титрования, прибавляют 5 мл буферного раствора и 20 – 30 мг сухого индикатора эриохрома черного Т. Титруют при сильном перемешивании раствором трилона Б до изменения окраски на синюю с зеленоватым оттенком.
2. Аммиачный буферный раствор. В дистиллированной воде растворяют 10 г хлорида аммония, добавляют 50 мл 25 % аммиака и доводят до 500 мл дистиллированной водой.
3. Сульфат магния, 0,05н. раствор. В мерной колбе на 100 мл растворяют в дистиллированной воде 0,6162 г  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  и доводят водой до метки.
4. Индикаторы, сухие смеси: а) Растирают в ступке 0,5 г мурексида и 100 г хлорида натрия; б) Растирают в ступке 0,25 г эриохрома черного Т и 50 г хлорида натрия.

### ***Ход работы***

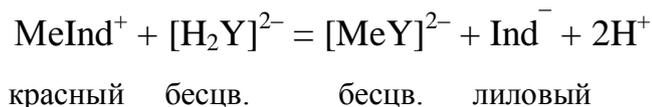
#### ***1. Определение содержания кальция в анализируемом образце воды.***

Для фиксирования точки эквивалентности при определении кальция используют индикатор мурексид. Мурексид является аммонийной солью пурпур-

ной кислоты. Его анион  $\text{Ind}^-$  взаимодействует в щелочной среде с двухзарядными катионами по реакции:



Комплексы металлов с мурексидом имеют красную окраску. Они менее устойчивы, чем комплексы этих металлов с ЭДТА. При титровании катионы переходят от  $\text{MeInd}^+$  к ЭДТА, а анионы индикатора освобождаются и придают раствору лиловую окраску:



Мурексид в основном используют для определения ионов кальция, но также меди и никеля. Титрование проводят в щелочной среде при  $\text{pH} \approx 12$ .

Для этого в коническую колбу на 250 мл вносят 100 мл водопроводной воды, добавляют 2 мл 2н. раствора гидроксида натрия и 10 – 15 мг сухой смеси индикатора мурексида. Медленно титруют раствором трилона Б при помешивании до перехода окраски из красной до лиловой. Определяют объем трилона Б, пошедший на титрование. Определение проводят три раза и рассчитывают средний объем трилона Б.

### ***Расчет концентрации ионов кальция в анализируемой пробе воды***

Концентрацию ионов кальция (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$A = (20,04 \cdot n \cdot K \cdot V_m \cdot 1000) / V, \text{ где}$$

20,04 – молярная масса эквивалента кальция;  $n$  – нормальная концентрация трилона Б;  $K$  – поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б;  $V_T$  – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл;  $V$  – объем пробы, взятой для титрования, мл.

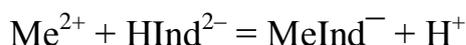
Для получения результатов в мг-экв/л расчет проводят по формуле:

$$A = (n \cdot K \cdot V_m \cdot 1000) / V,$$

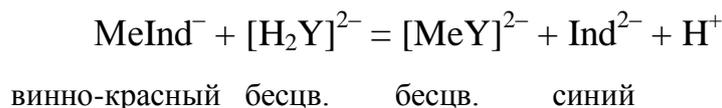
где обозначения те же.

### ***2. Определение содержания магния в анализируемом образце воды.***

Для фиксирования точки эквивалентности при определении магния используют индикатор эриохром черный. Эриохром черный в щелочной среде ( $\text{pH} \approx 8-10$ ) образует с ионами металлов комплексы винно-красного цвета:



При титровании комплекс разрушается и ионы металла связываются с ЭДТА в более прочное комплексное соединение. Анионы индикатора переходят в раствор и окрашивают его в синий цвет:



Для определения магния пробу нейтрализуют 2 мл 2н. раствора соляной кислоты. Разложение мурексида ускоряется нагреванием или добавлением капли бромной воды. Затем прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 0,1 г индикатора эриохром черный Т и титруют до перехода винно-красной окраски в синюю. По результатам титрования трех проб определяют среднее значение объема трилона Б, пошедшего на титрование.

#### ***Расчет концентрации ионов магния в анализируемой пробе воды.***

Концентрацию ионов магния (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$B = (12,16 \cdot n \cdot K \cdot V_m \cdot 1000) / V,$$

где: 12,16 – молярная масса эквивалента кальция;  $n$  – нормальная концентрация трилона Б;  $K$  – поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б;  $V_t$  – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл;  $V$  – объем пробы, взятой для титрования, мл.

Для получения результатов в мг-экв/л расчет проводят по формуле:

$$B = (n \cdot K \cdot V_m \cdot 1000) / V,$$

где обозначения те же.

#### ***3. Расчет общей жесткости исследуемой воды.***

Суммарное содержание солей кальция и магния в воде определяет ее общую жесткость. Она делится на карбонатную и некарбонатную. Первая обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, которые при кипячении разлагаются:



Поэтому карбонатную жесткость называют временной жесткостью.

Жесткость, остающаяся после кипячения, называется постоянной. Она обусловлена сульфатами или хлоридами кальция и магния. Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость. Величина общей жесткости варьирует в зависимости от типа пород и почв, слагающих бассейн водосбора, а также от сезона года. При жесткости до 4 мг-экв/л вода считается мягкой; 4 – 8 мг-экв/л – средней жесткости; 8 – 12 мг-экв/л – жесткой; более 12 мг-экв/л – очень жесткой. Величина общей жесткости в источниках централизованного водоснабжения допускается до 7 мг-экв/л, в отдельных случаях по согласованию с санитарно-эпидемиологическими службами – до 10 мг-экв/л.

Общую жесткость рассчитывают по формуле:

$$\mathbf{Ж = A + B,}$$

где: А – содержание кальция в мг-экв/л;

В – содержание магния в мг-экв/л.

По результатам анализа делают вывод о степени жесткости исследуемой воды и соответствии величины жесткости требованиям нормативных документов (ГОСТа, СанПиНа).

**Методические указания:** После выполнения экспериментальной части оформите результаты в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе. Определите погрешность определений.

### **Вопросы для контроля знаний**

1. Что такое комплексоны и для чего они применяются?
2. В чем заключается метод определения общей жесткости воды с помощью комплексона III?
3. Какое значение при этом имеет величина рН раствора?
4. Какими свойствами обладают индикаторы в комплексонометрии?

## ЧАСТЬ IV. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ. ЭКСТРАКЦИЯ

**Экстракция** – это процесс разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении между двумя несмешивающимися фазами, водной и органической. Органическое вещество, ответственное за образование экстрагируемого соединения, называется **экстрагентом**. Для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента добавляют разбавитель – инертный органический растворитель. Органическая фаза, содержащая экстрагируемое соединение, и отделенная от водной фазы, называется **экстрактом**. Процесс экстракции основан на законе распределения и характеризуется коэффициентом распределения. Коэффициент распределения  $D$  – это отношение общей концентрации вещества в органической фазе к его общей концентрации в водной фазе.

$$D = C_{\text{O}}/C_{\text{B}}$$

Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем эффективнее экстракция.

Преимуществами экстракции являются универсальность, простота и экспрессность.

Для проведения экстракции используют делительные воронки (приложение Ж).

### Лабораторная работа № 4

#### Разделение смеси катионов $\text{Cu(II)}$ , $\text{Zn(II)}$ , $\text{Mg(II)}$ , $\text{Mn(II)}$ , $\text{Al(III)}$

**Оборудование:** делительные воронки на 100 мл; штатив с пробирками; пипетки; стеклянные палочки; химические стаканы на 100 мл; груши резиновые; УФ лампа; универсальная индикаторная бумага.

**Реактивы:** исследуемый раствор смеси солей меди(II), цинка, магния, марганца(II) и алюминия; 2М раствор соляной кислоты; 2М раствор аммиака; 2М раствор гидроксида натрия; 1% раствор диэтилдитиокарбамата натрия (ДЭДТК); хлороформ; смесь хлороформ – ацетон 1:1; четыреххлористый углерод; 0,1% раствор дитизона в четыреххлористом углероде; 1% раствор 8-оксихинолина в хлороформе; 1% раствор хинализарина; дистиллированная вода.

## *Ход работы*

### ***1. Отделение меди.***

В делительную воронку помещают 2-3 мл исследуемого раствора солей, добавляют 2 мл 2М раствора соляной кислоты и по каплям 2 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия (до прекращения выделения осадка). Приливают 2-3 мл хлороформа и, закрыв воронку пробкой, интенсивно встряхивают 2-3 минуты. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в пробирку, и повторяют экстракцию, для чего к водной фазе в делительной воронке добавляют 1-2 мл хлороформа. Встряхивают 2-3 минуты и, после расслаивания, фазы разделяют. Экстракцию повторяют до тех пор, пока слой хлороформа не будет окрашиваться в коричневый цвет. Водная фаза содержит катионы  $Zn(II)$ ,  $Mg(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Al(III)$ .

### ***2. Отделение $Zn(II)$ и $Mn(II)$ от $Mg(II)$ и $Al(III)$ .***

К водной фазе в делительной воронке после отделения меди по каплям добавляют 2 мл аммиака до  $pH = 5-6$ , 1-2 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 2 мл смеси хлороформ-ацетон и встряхивают 2-3 минуты. После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу в другую делительную воронку. Органическая фаза содержит диэтилдитиокарбаматы  $Zn(II)$  и  $Mn(II)$ , водная – ионы  $Mg(II)$  и  $Al(III)$ .

### ***3. Разделение $Zn(II)$ и $Mn(II)$ .***

К органической фазе, содержащей  $Zn(II)$  и  $Mn(II)$ , в делительной воронке добавляют 3 мл 2М раствора соляной кислоты для реэкстракции  $Zn(II)$  и встряхивают 2-3 минуты. После расслаивания фазы разделяют. Органическая фаза окрашена в коричнево-фиолетовый цвет и содержит диэтилдитиокарбамат марганца, а реэкстракт – ионы  $Zn(II)$ .

### ***4. Обнаружение $Zn(II)$ .***

К 1 мл реэкстракта добавляют 2 м раствор аммиака до  $pH = 5-6$ , добавляют 0,5 мл четыреххлористого углерода и 2 капли раствора дитизона в  $CCl_4$ . Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 2-3 минуты. В присутствии цинка органическая фаза окрашивается в малиново-красный цвет.

### **5. Отделение и обнаружение Al(III).**

В полученной водной фазе, содержащей Mg(II) и Al(III), проверяют pH, который должен быть равен 5-6, добавляют 2 мл раствора 8-оксихинолина в хлороформе, встряхивают 2-3 минуты. Органическую фазу сливают в пробирку, а к водной фазе добавляют еще 1 мл 8-оксихинолина и снова встряхивают 2-3 минуты. Экстракцию повторяют до отрицательной реакции на Al(III) (отсутствие люминесценции органической фазы в УФ-свете). После расставивания фазы разделяют, в водной фазе обнаруживают Mg(II).

### **6. Обнаружение Mg(II).**

1 мл водной фазы переносят в пробирку, добавляют 2 капли хинализарина и 2-3 капли 2М раствора гидроксида натрия. В присутствии Mg(II) появляется сине-фиолетовая окраска.

### **Вопросы для контроля знаний**

1. Что такое экстракция?
2. Что такое экстрагент, экстракт, разбавитель?
3. Каковы методические приемы проведения экстракции?

## **ГЛАВА V. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

**Хроматография** (от греч. chroma, chromatōs - цвет, краска), физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной (н.ф.) и подвижной (п.ф.) (элюент), протекающей через неподвижную. Подвижной фазой является смесь, она может быть жидким раствором или газовой смесью, неподвижной фазой является сорбент твёрдый с большой поверхностью, сорбент может быть жидким, нанесённый тонкой плёнкой на поверхность твёрдого носителя.

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают однородным (без примесей).

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является возможность разделения близких по

свойствам веществ. После разделения компоненты анализируемой смеси можно идентифицировать (установить природу) и количественно определять (массу, концентрацию) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами.

Хроматографические методы классифицируют по различным признакам.

1. По агрегатному состоянию фаз (п.ф. и н.ф.): газовая, жидкостная, газо-жидкостная.

2. По механизму разделения: комплексообразовательная, адсорбционно-распределительная, осадочная, окислительно-восстановительная, ионообменная.

3. По форме проведения: колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная).

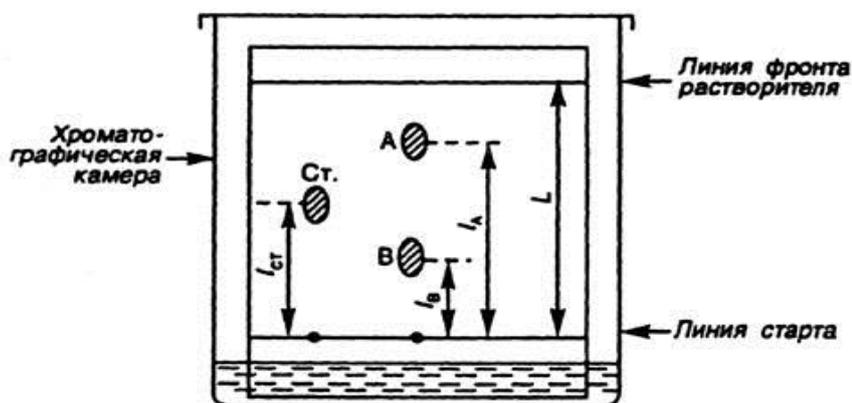
Хроматографические методы анализа получили широкое распространение благодаря своей универсальности, экспрессивности и высокой чувствительности. Применяются широко в различных областях промышленности, науки и техники, в экологии, медицине, биологии, криминалистке и т.д.

#### **Лабораторная работа № 4**

##### **Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии**

Для проведения бумажной хроматографии используют хроматографическую бумагу – это фильтровальная бумага особой плотности и чистоты. Преимуществом этого метода является простота аппаратуры; введение подвижной фазы осуществляется простым погружением полосы бумаги в сосуд с подвижной фазой. Неподвижной фазой чаще всего является вода. Подвижная жидкость поднимается по бумаге за счет капиллярных сил и одновременно происходит миграция компонентов исследуемой смеси. Наиболее полного разделения веществ достигают, если их  $R_f$  значительно различаются. Максимальная длина хроматограмм обычно 30 см. Этот метод с успехом используют для разделения и обнаружения катионов в смесях.

Для определения положения каждого компонента на хроматограмме необходимо знать величину  $R_f$ , которая равна отношению расстояния  $l$ , пройденного веществом, к расстоянию  $L$ , пройденному растворителем:  $R_f = l / L$  (рис. 4.1).



**Рис. 5.1.** Бумажная хроматография

Для системы растворителей HCl – ацетон (8 об. % конц. HCl, 5 % воды, 87 % ацетона) величины  $R_f$  приведены в таблице 1.

**Цель работы:** Освоить методику проведения бумажной хроматографии, определить на полученной хроматограмме положение всех определяемых компонентов и идентифицировать их.

**Оборудование:** сосуд для хроматографии (это может быть цилиндр с притертой крышкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографической бумаги, или закрытая камера, так как необходимо избегать испарения растворителя с полоски бумаги); полоски хроматографической бумаги шириной 2 см и длиной 20 см; капилляры; песочная баня.

**Реактивы:** система растворителей (8 об. % конц. HCl, 5 % воды, 87 % ацетона); насыщенный раствор тиоцианата аммония; ацетон; диметилглиоксим; 1 % раствор дитизона в четыреххлористом углероде; конц. аммиак; раствор иодида калия.

### **Ход работы**

**1. Нанесение анализируемой смеси на полоску хроматографической бумаги.**

На расстоянии 2 см от края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию. Из капилляра в середине этой линии наносят каплю исследуемого раствора. При этом не следует раствор капать, а необходимо прижать капилляр к бумаге, т.е. наносить раствор так, чтобы капля не расплывалась (чем меньше размер, тем более четкой будет хроматограмма). Диаметр пятна обычно составляет 2-3 мм. Пятно обводят карандашом и высушивают над песочной баней. Эту операцию повторяют 2-3 раза.

## **2. Получение хроматограммы.**

Полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей исследуемого раствора опускают в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем 0,5 см. Растворитель заранее вносят в цилиндр для насыщения атмосферы камеры парами растворителя. **Пятно не должно погружаться в растворитель.** Бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Время хроматографирования составляет 1-1,5 ч. Процесс прекращают, после того как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают полоску над песочной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя  $L$ . Затем по табличным  $R_f$  (таблица 1) и экспериментально найденной величине  $L$  вычисляют  $l$  – высоту подъема зоны каждого катиона из заданной смеси.

Таблица 1 – Величины  $R_f$  некоторых катионов.

Катион	$R_f$	Катион	$R_f$
Cr(III)	0,023	Cu(II)	0,7
Ni(II)	0,13	Zn(II)	0,94
Al(III)	0,15	Cd(II)	1,0
Mn(II)	0,25	Bi(III)	1,0
Co(II)	0,54	Fe(III)	1,0
Pb(II)	0,70		

## **3. Обнаружение катионов.**

Большинство катионов образуют невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают соответствующими растворами органических и неорганических реагентов-проявителей (таблица 2).

Таблица 2 – Реагенты для обнаружения катионов на хроматограмме

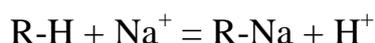
Катион	Реагенты	Цвет зоны
Ni(II)	Диметилглиоксим, пары аммиака	Красный
Co(II)	Тиоцианат калия, насыщенный р-р	Синий
Pb(II)	Иодид калия	Желтый
Zn(II)	Дитизон в CCl <sub>4</sub>	Красный

Капилляром с реагентом для обнаружения катионов прикасаются к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе. При обнаружении ионов кобальта необходимо соблюдать следующие условия: комплекс  $\text{Co}(\text{SCN})_4$  неустойчив, поэтому рекомендуется вводить большой избыток тиоцианата. Для проявления зоны, содержащей кобальт, на определенный участок хроматографической полоски наносят каплю насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

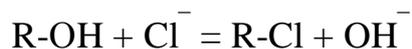
### Лабораторная работа № 5

#### Определение меди в растворе сульфата меди методом колоночной ионообменной хроматографии

Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества, ионообменники (иониты), при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное количество других ионов с зарядом того же знака. Катионообменники обмениваются с раствором катионами, а анионообменники – анионами. Катионообменники (катиониты) содержат в своем составе ионогенные группы кислотного характера:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  и другие. Химическую формулу катионообменника можно изобразить как  $\text{R-H}$  или  $\text{R-Na}$ , где  $\text{R}$  – полимерная матрица. В первом случае ионит находится в  $\text{H}$ -форме, во втором – в  $\text{Na}$ -форме. Обмен катионами происходит по реакции:



Анионообменники (аниониты) содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера. Их химические формулы могут быть изображены как  $\text{R-OH}$  или  $\text{R-Cl}$ . В первом случае анионит находится в  $\text{OH}$ -форме, во втором – в  $\text{Cl}$ -форме. Обмен анионами происходит по реакции:



В качестве неподвижной фазы используют неорганические и органические ионообменные материалы, в качестве подвижной фазы – водные растворы.

Для проведения ионообменной хроматографии используют хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку длиной 20-50 см и диаметром 1 см. Колонку заполняют ионитом, предварительно промытым и находящимся в Н-, ОН- или солевой форме. Высота ионообменника в колонке должна быть 15-20 см, а слой воды над ионитом – 3-4 см. Подготовленную колонку можно использовать для многократных анализов, проводя после каждой работы регенерацию ионита.

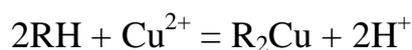
**Цель работы:** Освоить методику колоночной ионообменной хроматографии, определить содержание меди в анализируемом растворе.

**Оборудование:** хроматографические колонки, заполненные катионитом КУ-1 в Н-форме; бюретки для титрования; колбы конические на 100 мл для титрования; воронки стеклянные; стаканы химические на 50 и 100 мл; пипетки на 10 мл; груши резиновые; стеклянные палочки; предметные стекла.

**Реактивы:** исследуемый раствор сульфата меди; 0,1н. раствор гидроксида натрия; 2М раствор соляной кислоты; фенолфталеин; метиловый оранжевый; дистиллированная вода.

### *Ход работы*

Хроматографическую колонку, заполненную катионитом в Н-форме, промывают дистиллированной водой несколько раз до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Пипеткой переносят 10 мл исследуемого раствора сульфата меди в колонку. При прохождении сульфата меди через катионит ионы меди(II) обмениваются на катионы водорода:



Колонку промывают дистиллированной водой и прошедший через колонку раствор собирают в коническую колбу, проверяя содержание кислоты индикатором метиловым оранжевым. Промывание заканчивают, когда вода будет свободна от кислоты. Все пробы собирают и титруют 0,1н. раствором гидрок-

сида натрия в присутствии фенолфталеина до появления бледно-розовой окраски. Определяют содержание кислоты в растворе, которое эквивалентно содержанию ионов меди(II).

$$T_{(NaOH/Cu^{2+})} = C_{(NaOH)} \cdot M_{Э(Cu)} / 1000;$$

$$m_{II(Cu^{2+})} = T_{(NaOH/Cu^{2+})} \cdot V_{(NaOH)};$$

$$m_{I(Cu^{2+})} = m_{II(Cu^{2+})} \cdot 1000 / V_{II}.$$

Объединяя три формулы, получим:

$$m_{I(Cu^{2+})} = V_{(NaOH)} \cdot M_{Э(Cu)} \cdot C_{II(NaOH)} / V_{II}, \text{ где}$$

$m_{II(Cu^{2+})}$  – масса меди в объеме пипетки, г;

$m_{I(Cu^{2+})}$  – масса меди в 1 л раствора, г;

$V_{(NaOH)}$  – объем раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;

$C_{(NaOH)}$  – эквивалентная концентрация раствора гидроксида натрия;

$M_{Э(Cu)}$  – молярная масса эквивалента меди г/моль.

Рассчитать эквивалентную концентрацию сульфата меди в растворе.

**Методические указания:** После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради (журнале) и сделайте общий вывод по работе.

### Вопросы для контроля знаний

1. В чем сущность хроматографического метода анализа?
2. Как классифицируют методы хроматографии?
3. Перечислите основные этапы проведения хроматографии на бумаге.
4. Почему при хроматографии на бумаге при переходе к каждому новому этапу методики следует высушивать полоску бумаги?
5. Почему полоску бумаги помещают в хроматографическую камеру таким образом, чтобы пятна нанесенных проб не погружались в жидкость?
6. Под действием каких сил перемещается подвижная фаза при хроматографировании на бумаге?
7. Какие реакции лежат в основе «проявления» окраски пятен на хроматограмме?

8. Что определяет величина  $R_f$ ? С какими хроматографическими характеристиками она связана?
9. В чем достоинства и недостатки метода плоскостной хроматографии (тонкослойной и бумажной)?
10. Сущность и особенности колоночной хроматографии?
11. В чем сущность ионообменной хроматографии?
12. Приведите примеры катионитов и анионитов. Где их используют?
13. С какой целью в лабораторной работе применяли сульфат меди?
14. Какой вид ионита использовали в экспериментальной колонке?
15. Как определяется количество ионов меди, поглощенных ионитом?
16. В чем преимущество ионообменной хроматографии в отличии от плоскостной (бумажной)?
17. Как восстановить (регенерировать) хроматографическую ионообменную колонку для работы?

## **ГЛАВА VI. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Термические методы анализа (ТМА) основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией. Изменения агрегатного состояния и состава вещества обычно сопровождается поглощением или выделением теплоты в окружающее пространство. Измеряя эти тепловые эффекты, можно получить важную информацию о термических свойствах веществ. Наибольшее применение в анализе находят термические эффекты, которые являются причиной или следствием химических реакций. Реже используют методы, основанные на выделении или поглощении теплоты в результате физических процессов. При помощи метода термического анализа изучают зависимость температуры плавления, растворимости, теплоемкости и других свойств от состава системы. ТМА успешно используются для анализа металлургических материалов, минералов, силикатов, полимеров, фазового анализа почв, определения влаги в пробах.

Методы термического анализа в зависимости от регистрируемого параметра можно классифицировать:

- ✓ термогравиметрия (изменение массы при изменении температуры);
- ✓ термический и дифференциально-термический анализ (тепловые эффекты химических или физических процессов);
- ✓ термометрическое титрование (изменение температуры);
- ✓ энтальпиметрия (выделяемая или поглощаемая теплота);
- ✓ дилатометрия (изменение температуры);
- ✓ катарометрия (изменение температуры).

Результаты ТМА обычно представляются в виде термограмм, которые представляют собой кривые с пиками поглощения экзотермических или эндотермических эффектов или ступенчатые кривые, которые дают информацию о выделении или поглощении тепловой энергии, а также о потере массы в результате испарения, разложения, окисления, деструкции в интервалах определенных температур.

Краткая характеристика некоторых видов ТМА.

**Термогравиметрия (ТГ)** – заключается в измерении потери массы исследуемого образца при изменении температуры. Кривые зависимости потери массы вещества ( $\Delta m$ ) от температуры ( $T$ ) называют термогравиграммами (**ТГГ**).

Часто изменение массы выражено не очень четко, тогда целесообразней построить дифференциальную кривую (**ДТГ**) в координатах  $\Delta m/\Delta T = f(T)$  (рис. 6.1). Термогравиграмма позволяет следить за ходом превращения вещества в процессе нагревания. По потере массы можно судить о содержании определенного компонента, а также можно установить интервал температурной устойчивости разных форм вещества, в том числе гравиметрической формы. Интервал потери массы зависит от внешних факторов: скорости нагревания, массы осадка, скорости химической реакции при температуре, наличия посторонних веществ.

**Термический (ТА) и дифференциально-термический анализ (ДТА)** – заключается в измерении температуры или разности температур в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты.

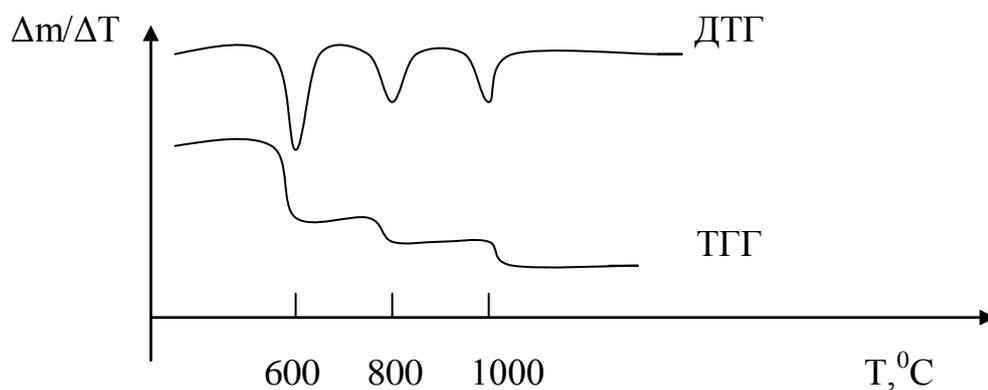


Рис. 6.1. Кривые ДТГ и ТГГ

В настоящее время аппаратура ДТА и ТГА соединена в один прибор, называемый дериватографом. Особенность прибора заключается в том, что эти два анализа проводят одновременно с одной и той же навеской исследуемого вещества, при одних и тех же условиях проведения опыта. При этом одновременно записываются температура образца (кривая Т), разность температур образца и эталона (кривая ДТА), потеря массы (кривая ТГ), скорость потери массы (кривая ДТГ).

В основе метода термического анализа лежит исследование скорости изменения температуры системы по мере ее охлаждения или нагревания. Если при охлаждении в системе не происходит никаких изменений, сопровождающихся поглощением или выделением теплоты, то при этом ее температура плавно изменяется в соответствии с уравнением:

$$\Delta t_{\text{вещ}} / \Delta \tau = K \cdot (t_{\text{вещ}} - t_{\text{среды}}),$$

где  $\Delta t_{\text{вещ}} / \Delta \tau$  – средняя скорость охлаждения вещества;  $t_{\text{вещ}}$  – средняя температура вещества за промежуток времени;  $K$  – коэффициент, зависящий от свойств вещества, его теплоемкости, от теплопроводности среды и стенок сосуда;  $t_{\text{среды}}$  – средняя температура среды.

Чем больше разность температур нагретого вещества и окружающей среды, тем больше скорость охлаждения системы. Но по мере охлаждения нагретого вещества его температура приближается к температуре окружающей среды, поэтому со временем скорость охлаждения уменьшается, в результате чего кривая охлаждения несколько изгибается в сторону от оси температур. Этот из-

гиб увеличивается по мере приближения температуры вещества к температуре окружающей среды. При достаточно большой разности температур вещества и окружающей среды кривую охлаждения можно считать прямой линией.

Если при охлаждении в системе происходят изменения, протекающие с выделением теплоты, то на кривой охлаждения образуется излом, соответствующий остановке или замедлению падения температуры вещества. Здесь температура практически не изменяется, пока не закончится превращение и не прекратится выделение теплоты. После этого снова начинается плавное охлаждение.

Построив кривую охлаждения данного вещества или смеси веществ, т.е. откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – температуру, по положению излома кривой определяют температуру фазового перехода (например, температуру плавления) данного вещества или смеси определенного состава.

В результате исследования нескольких сплавов с различным процентным содержанием компонентов получают серию кривых, число которых равно числу исследуемых смесей.

Определив температуру плавления чистых веществ и их смесей различного состава, можно построить диаграмму плавкости системы, если по оси ординат откладывать температуру плавления смеси, а по оси абсцисс – состав этой смеси в процентах содержания одного из ее компонентов.

Появлению изломов на кривых охлаждения смеси отвечает начало кристаллизации одного из компонентов. В результате этого концентрация другого компонента в жидкой фазе непрерывно возрастает, пока не будет получена эвтектическая смесь (это такая смесь компонентов, которая обладает самой низкой температурой кристаллизации). Затем начинается кристаллизация всех компонентов смеси одновременно. Если взять сразу смесь с эвтектической концентрацией компонентов, то она имеет кривую охлаждения того же типа, как и чистое вещество, т. е. с одной резкой остановкой понижения температуры на кривой охлаждения.

## Лабораторная работа № 6

### Термический анализ двухкомпонентной системы.

**Цель работы:** Знакомится с методом термического анализа на примере одной из смесей. По кривым охлаждения для бинарных смесей нескольких составов построить диаграмму плавкости, и по ней определить состав контрольной смеси, состоящей из тех же компонентов.

**Оборудование:** семь пробирок, в которые вставлены термометры со шкалой на 100 °С и проволочные мешалки; штатив для пробирок; штативы с лапками для закрепления пробирки; большая пробирка с подставкой для использования ее в качестве воздушной рубашки; стакан емкостью 10 мл; спиртовка или водяная баня; аналитические весы; секундомер; полотенце.

**Реактивы:** нафталин – дифениламин; бензойная кислота – мочевины; нафталин – фенол.

### Ход работы

1. Получить у лаборанта большие пробирки, термометры и мешалки.

В семь пробирок насыпают по 8 г смеси следующего состава:

Компоненты смеси	Количество вещества (г) в пробирке						
	1	2	3	4	5	6	7
Бензойная кислота и мочевины или др. пара веществ	8	6	5	4	3	2	0
	0	2	3	4	5	6	8

2. Нагреть пробирки и, когда смесь расплавится, осторожно погрузить в нее шарик термометра и мешалку. На стенках термометра могут образоваться кристаллы, в этом случае пробирку нагреть до расплавления этих кристаллов.

3. Закрепить пробирку вместе с погруженным в расплав термометром в лапке штатива и поставить в стакан. Верхний конец столбика ртути должен быть освещён, и находиться на уровне глаз работающего.

4. Сразу после закрепления пробирки начать запись в журнал температуры расплава, медленно помешивая его мешалкой. Отсчеты температуры делать через 30 сек.

**Важно визуально отметить температуру, при которой появляются первые кристаллы, после этого помешивание расплава можно прекратить.**

Наблюдение и запись температуры продолжать до тех пор, пока температура не будет близкой к комнатной. Результаты измерений занести в таблицу:

Измерения (интервал 0,5 мин)	Температура смеси (°C) в пробирке						
	1	2	3	4	5	6	7
1-е							
2-е							
3-е и т.д.							

5. Окончив опыт, расплавить смесь, вынуть термометр и вытереть его фильтровальной бумагой.

6. Построить на миллиметровой бумаге кривые охлаждения для каждой смеси, так чтобы 1 мм на оси ординат соответствовал 0,5 °C, а на оси абсцисс – 0,5 мин.

7. Найти по изломам на кривых охлаждения температуры начала кристаллизации ( $t_{нач}$ ) и окончания кристаллизации расплава ( $t_{э}$ ) и записать их в таблицу 3 для всех смесей.

8. Построить диаграмму плавкости исследуемой смеси в координатах "температура плавления (ось ординат) – состав (ось абсцисс)". Для этого нанести точки  $t_{нач}$  и  $t_{э}$  на график, построенный в масштабе: по оси ординат 1 мм равен 0,5 °C, по оси абсцисс 1 мм равен 1 % . Соединить нанесенные точки линиями.

9. По кривым охлаждения определить длины эвтектических площадок для всех смесей ( $l$ ) и записать в таблицу:

№ смеси	Состав смеси (%)		Температура начала кристаллизации (°C)	Отвердевание эвтектики	
	Нафталин	Дифениламин		Температура (°C)	Продолжительность температурной остановки (мин).
1	2	3	4	5	6

*Продолжение таблицы*

1	2	3	4	5	6
1	100,0	0			
2	75,0	25,0			
3	62,5	37,5			
4	50,0	50,0			
5	37,5	62,5			
6	25,0	75,0			
7	10	100,0			

По окончании работы сделайте вывод.

**Вопросы для контроля знаний**

1. На чем основан термический анализ?
2. Назовите компоненты и фазы изученной вами системы.
3. Какой набор фаз в каждом поле полученной диаграммы?
4. Как примеси влияют на температуру плавления вещества?
5. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
6. Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызываются эти отличия?
7. Какими особенностями обладают эвтектики?
8. Определите число степеней свободы в каждом поле диаграммы и на линии эвтектики.
9. От чего зависит длина эвтектической площадки на кривой охлаждения?
10. Как отличить эвтектическую смесь от смеси любого другого состава?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие/ О.Б. Кукина [и др.].— Электрон. текстовые данные.— Воронеж: Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ЭБС АСВ, 2014.— 162 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/30833>.
2. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А.И. Апарнев [и др.].— Электрон. текстовые данные.— Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2011.— 104 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/44656>.
3. Березовчук А.В. Физическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Березовчук А.В.— Электрон. текстовые данные.— Саратов: Научная книга, 2012.— 159 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/8191>. — ЭБС «IPRbooks», по паролю
4. Мельникова М.А. Практикум по общей и аналитической химии : учеб. пособие/ М.А. Мельникова; АмГУ, ИФФ. – Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2008. – 128 с.
5. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учеб.: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 1 : / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 368 с.
6. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учеб.: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 2: Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 384 с.
7. Харитонов, Юрий Яковлевич. Аналитическая химия (аналитика): В 2 кн.: учеб. для вузов: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ, 2003. – 616 с.
8. Трифонова, А.Н. Аналитическая химия [Электронный ресурс] / А.Н. Трифонова, И.В. Мельситова. – Минск: Вышэйшая школа, 2013. – 160 с.
9. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии [Текст] / Ю. Ю. Лурье. - 6-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1989. – 448 с. – Предм. указ.: с. 436-447.

10. Аналитическая химия: учебное пособие [Электронный ресурс] / А.И. Апарнев, Г.К. Лупенко, Т.П. Александрова, А.А. Казакова. – Новосибирск: НГТУ, 2011. – 104 с.
11. Алыкова, Т.В. Аналитическая химия объектов окружающей среды. Лабораторные работы. Вопросы. Задачи [Текст] / Т.В. Алыкова. – М.: КноРус, 2016. – 196 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

#### 1. Общие требования безопасности

1.1. К работе в химических лабораториях допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности с соответствующей записью в специальном журнале.

1.2. Студенты, допущенные к работе в лаборатории, должны работать в халатах, а длинные, мешающие волосы, должны быть убраны.

1.3. При работе в лаборатории возможно воздействие на работающих следующих опасных и вредных производственных факторов:

- химические ожоги при попадании на кожу или в глаза едких химических веществ;
- термические ожоги при неаккуратном пользовании спиртовками и нагревании жидкостей;
- порезы рук при небрежном обращении с лабораторной посудой;
- отравление парами или газами высокотоксичных химических веществ;
- возникновение пожара при неаккуратном обращении с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями;

1.4. При работе в лаборатории при необходимости должны использоваться перчатки, очки защитные, защитная одежда и пр.

1.5. В лаборатории должна быть медицинская аптечка с набором необходимых медикаментов и перевязочных средств. Минимальный набор медикаментов должен быть следующим: 1) бинты; 2) гигроскопическая вата; 3) 3%-ный спиртовой раствор йода; 4) 1%-ный раствор уксусной кислоты; 5) 3%-ный раствор бикарбоната натрия; 6) насыщенный раствор борной кислоты; 7) насыщенный раствор марганцевокислого калия; 8) мазь или аэрозоль от ожогов; 9) коллодий; 10) глицерин; 11) вазелин; 12) спирт; 13) касторовое масло; 14) стеклянный "глазок" для промывания глаз.

1.6. Лаборатория должна быть оборудована вытяжным шкафом для хранения кислот, щелочей и проведения опытов с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) и горючими жидкостями (ГЖ).

1.7. Лаборанты, преподаватели и студенты обязаны соблюдать правила пожарной безопасности, знать места расположения первичных средств пожаротушения. Лаборатория должна быть оснащена первичными средствами пожаротушения: двумя огнетушителями, ведром с песком и двумя накидками из огнезащитной ткани.

1.8. О каждом несчастном случае пострадавший или очевидец обязан немедленно сообщить преподавателю, зав. лабораториями.

1.9. В процессе работы преподаватели, лаборанты и студенты должны соблюдать правила ношения спецодежды, пользования средствами индивидуальной и коллективной защиты, соблюдать правила личной гигиены, содержать в чистоте рабочее место.

## **2. Требования безопасности перед началом работы**

2.1. Надеть обязательно халат, подготовить к работе и проверить исправность оборудования, приборов, убедиться в целостности лабораторной посуды.

2.2. Убедиться в наличии и целостности заземления у приборов.

2.3. Проверить исправность и работу вентиляции вытяжного шкафа.

2.5. Проветрить помещение лаборатории.

## **3. Требования безопасности во время работы**

3.1. Работать в помещении лаборатории разрешается только в присутствии преподавателя.

3.2. Во время работы в лаборатории требуется соблюдать чистоту, порядок и правила охраны труда.

3.3. Нельзя нагревать пробирку с растворами реагирующих веществ на сильном пламени, т.к. при этом жидкость выбрасывается из пробирки, что ведет к потере исследуемого вещества.

3.4. Когда требуется понюхать пахучие вещества, необходимо легким движением ладони руки направить струю воздуха от сосуда к себе.

3.5. Отработанные растворы, остатки кислот, сернистых соединений, соединений ртути и серебра, растворы, содержащие йод и т.д. сливают в специальные банки. Нельзя сливать указанные растворы в раковины, соединённые с общей системой канализации.

3.6. Не допускается выбрасывать в канализацию реактивы, сливать в неё растворы, ЛВЖ и ГЖ. Их необходимо сливать для последующего обезвреживания в стеклянную тару с крышкой ёмкостью не менее 3 л.

3.8. Запрещается хранить любое оборудование на шкафах и в непосредственной близости от реактивов и растворов.

3.9. Приготавливать растворы щелочей, концентрированных кислот и водного раствора аммиака разрешается только с использованием средств индивидуальной защиты в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией в фарфоровой лабораторной посуде, причём жидкость большей плотности вливать в жидкость меньшей плотности.

### **3.10. Работа с кислотами и щелочами:**

3.10.1. Для предупреждения ожогов при работе с кислотами и щелочами необходимо пользоваться спецодеждой, очками и другими средствами защиты.

3.10.2. Запрещается хранить растворы щелочей и кислот в тонкостенной стеклянной посуде.

- 3.10.3. При работе пипетками с растворами крепких щелочей и кислот:
- 3.10.4. Запрещается затягивать жидкость ртом.
- 3.10.5. Заполнение пипеток разрешается с помощью резиновой груши или вакуума.
- 3.10.6. При приготовлении растворов кислот (соляной, серной, азотной) необходимо осторожно вливать тонкой струей **кислоты в воду** при непрерывном помешивании, а не наоборот.
- 3.10.7. Растворять твердые щелочи следует путем медленного прибавления их небольшими кусочками к воде при непрерывном перемешивании. Кусочки щелочи разрешается брать только щипцами.
- 3.10.8. При смешивании веществ, сопровождающимся выделением тепла, необходимо пользоваться термостойкой толстостенной стеклянной или фарфоровой посудой.
- 3.10.9. В лабораториях концентрированные кислоты необходимо хранить в склянках на противнях под тягой.
- 3.10.10. На рабочем месте необходимо иметь соответствующие нейтрализующие вещества.
- 3.11. **Работа с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями:**
- 3.11.1. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости следует доставлять в лабораторию в закрытой посуде помещенной в таре с ручками.
- 3.11.1. ЛВЖ и ГЖ должны храниться в лабораторных помещениях в толстостенной стеклянной посуде, закрытой пробками
- 3.11.2. Все работы с ЛВЖ и ГЖ проводятся в вытяжном шкафу при работающей вентиляции, выключенных газовых горелках и электронагревательных приборах.
- 3.11.3. При перегонке ЛВЖ и ГЖ необходимо следить за работой холодильника. Во избежание взрыва запрещается выпаривать низкокипящие ЛВЖ досуха. Нагрев и перегонку ЛВЖ и ГЖ проводить на предварительно нагретых банях. Диаметр бани должен превышать размер используемого нагревательного прибора /электрические плитки должны быть **с закрытой спиралью**.
- 3.11.4. Запрещается нагревать на водяных банях вещества, которые могут вступать в реакцию со взрывом или выделением паров или газов.
- 3.11.5. При случайных проливах ЛВЖ /сероуглерод, бензин, диэтиловый эфир и др./, а также при утечках горючих газов необходимо выключить все источники открытого огня, электронагревательные приборы выключением общего рубильника. Место пролива жидкости следует засыпать песком, а загрязненный песок собрать совком или деревянной лопатой.
- 3.11.6. Запрещается внесение пористых, порошкообразных и других подобных им веществ (активированного угля, губчатого металла, пемзы и т.п.) в нагретые ЛВЖ и ГЖ.
- 3.11.7. Запрещается выливать ЛВЖ и ГЖ в хозяйственно-фекальную канализацию, а необходимо собирать в специальную герметично закрывающуюся посу-

ду и в конце рабочего дня передавать из лаборатории для регенерации и для уничтожения в соответствии с установленным порядком.

### **3.12. Работа с использованием спиртового горючего**

3.12.1. Перед зажиганием спиртовки нужно удостовериться, что корпус ее исправен, фитиль выпущен на нужную высоту и распушен, а горловина и держатель фитиля сухие.

3.12.2. Зажженную спиртовку нельзя переносить с места на место, нельзя зажигать спиртовку от другой.

3.12.3. Гасить спиртовку нужно, накрывая пламя фитиля колпачком. Задувать пламя запрещается.

3.12.4. В спиртовках используется только этиловый спирт (в крайнем случае керосин, пользоваться бензином или другими горючими жидкостями запрещается).

### **3.13. Работа со стеклянной посудой.**

Основным травмирующим фактором, связанным с использованием стеклянной посуды, аппаратов и приборов, являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего, а также ожоги рук при неосторожном обращении с нагретыми до высокой температуры частями стеклянной посуды.

3.13.1. Вся посуда, в которой находятся химические вещества, должна иметь маркировку.

3.13.2. При проведении всех работ по сборке приборов необходимо соблюдать следующие правила:

Стеклянные трубки небольшого диаметра можно ломать только после подрезки их специальными ножами /пилой/ для резки стекла, предварительно защитив руки полотенцем.

Для облегчения сборки концы стеклянных трубок необходимо оплавливать и смачивать водой или глицерином.

При соединении стеклянных трубок с просверленной пробкой нужно держать пробку за боковые стороны одной рукой и насаживать ее на трубку, удерживаемую другой рукой.

Оставлять действующий прибор без присмотра не разрешается.

Для отсасывания под вакуумом используются колбы Бунзена, которые изготавливаются из толстого стекла.

3.13.3. Нагревая жидкость в пробирке или колбе, сосуд нужно держать специальным держателем так, чтобы отверстие было направлено в сторону от работающего.

3.13.4. Переносить посуды с горячей жидкостью, нужно держа их двумя руками - одной за дно, другой за горловину, используя при этом полотенце /во избежание ожога кистей и пальцев рук.

3.13.5. При закрывании толстостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.

3.13.6. При мытье посуды необходимо надевать резиновые перчатки, а в случае использования агрессивных жидкостей, особенно хромовой смеси или концентрированных щелочей - защитные очки или маску. Для мытья посуды можно применять мыло, кальцинированную соду, моющие средства, а также хромовую смесь, серную кислоту и растворы щелочей, в том числе 5-10 % раствор соды, 10 % раствор фосфата натрия или гексаметофосфата натрия. Для удаления из посуды нерастворимых в воде органических веществ пользуются органическими растворителями, например ацетоном, хлороформом, петролейным эфиром и т.п. Промываемую посуду ополаскивают изнутри несколько раз минимальными порциями подходящего растворителя, после чего сливают его в специальную банку с этикеткой "Слив". Для первых ополаскиваний можно брать уже использованный растворитель, а для последующих чистый.

3.13.7. При переливании жидкостей следует пользоваться воронкой, поставленной в колею штатива над сосудом - приемником жидкости.

3.13.8. В тех случаях, когда реакция идет при нагревании реакционной смеси до кипения или при перегонке, следует пользоваться круглодонными тонкостенными колбами. Толстостенную посуду нагревать нельзя.

#### **3.14. Работа с электрооборудованием и электроприборами в химической лаборатории.**

Химическая лаборатория по степени опасности поражения электрическим током относится к помещениям с повышенной или особой опасностью. Особая опасность обусловлена возможностью воздействия на электрооборудование химически активных сред.

3.14.1. Эксплуатация электрооборудования в лаборатории осуществляется в соответствии с требованиями, предъявленными к таким помещениям (правилами техники безопасности при эксплуатации установок потребителей (ПТЭ и ПТБ), а так же правилами устройства электроустановок ПУЭ).

3.14.2. Перед включением любого прибора необходимо убедиться в исправности розеток, вилок, электрических шнуров, заземлении электроприборов.

3.14.3. При нестандартной ситуации необходимо срочно отключить все электроприборы.

3.14.4. При тушении электроприборов, находящихся под напряжением применяют накидки, песок, порошковые и углекислотные огнетушители. Нельзя тушить водой и пенными огнетушителями.

### **4. Требование безопасности в аварийных ситуациях**

4.1. Разлитый водный раствор кислоты или щёлочи засыпать сухим песком, переместить адсорбент от краёв разлива к середине, собрать в полиэтиленовый мешочек и плотно завязать. Место разлива обработать нейтрализующим раствором, а затем промыть водой.

4.2. При разливе ЛВЖ и органических веществ объёмом до 50 мл погасить открытый огонь спиртовки и проветрить помещение. Если разлито более 100 мл, удалить студентов из лаборатории, погасить открытый огонь спиртовки и отключить систему электроснабжения помещения устройством вне лаборатории. Разлитую жидкость засыпать сухим песком или опилками, влажный адсорбент собрать деревянным совком в закрывающуюся тару и проветрить помещение до полного исчезновения запаха.

4.3. При разливе ЛВЖ и их загорании, немедленно эвакуировать студентов из лаборатории, сообщить о пожаре в пожарную часть по телефону "01" и приступить к тушению очага возгорания первичными средствами пожаротушения: применяют песок, накидки, любые огнетушители.

4.4. При загорании твердых горючих веществ (мебель, пол, стены и т.д.) в качестве средств пожаротушения применяют песок, накидки из толстой ткани, огнетушители пенные и порошковые, воду.

4.5. В случае если разбилась лабораторная посуда, не собирать её осколки незащищёнными руками, а использовать для этой цели щётку и совок.

4.6. При получении травмы немедленно оказать первую помощь пострадавшему, сообщить об этом зав. лабораториями, начальнику службы безопасности. При необходимости отправить пострадавшего в лечебное учреждение.

## 5. Требования безопасности по окончании работы

5.1. Привести в порядок рабочее место, убрать все химреактивы на свои места в лаборантскую в закрывающиеся на замки шкафы и сейфы.

5.2. Отработанные растворы реактивов слить в стеклянную тару с крышкой емкостью не менее 3 л для последующего уничтожения.

5.3. Выключить вентиляцию вытяжного шкафа.

5.4. Отключить приборы от электрической сети. При отключении от электророзетки не дергать за электрический шнур.

5.5. Снять халат, средства индивидуальной защиты, если использовали и тщательно вымыть руки с мылом.

5.6. Проветрить помещение лаборатории.

## 6. Первая помощь при несчастных случаях

6.1. При **порезах стеклом** нужно удалить осколки из ранки и, убедившись, что их там не осталось, смазать пораненное место йодом и перевязать.

6.2. При **горячих ожогах** (небольших) обожженное место следует смазать глицерином или приложить вату, смоченную спиртом. При более сильных ожогах обожженное место нужно смазать мазью от ожогов (нанести аэрозоль) или концентрированным раствором марганцевокислого калия.

6.3. При **ожогах химическими веществами**, особенно кислотами и щелочами, нужно немедленно обмыть пострадавшее место большим количеством воды, затем обработать 2 %-ным раствором бикарбоната натрия (питьевой соды) и смазать мазью от ожогов или вазелином, а при ожогах щелочью – слабым 1-2 % раствором уксусной кислоты.

6.4. При попадании **кислоты в глаза** немедленно промыть глаза большим количеством воды, а затем 3 %-ным раствором бикарбоната натрия (питьевой соды) и, наконец, чистой водой (удобно пользоваться стеклянным "глазком"). После этого пострадавшего необходимо доставить в медпункт.

6.5. При попадании **щелочи в глаза** немедленно промывают его большим количеством воды и затем насыщенным раствором борной кислоты, после чего впускают в глаз каплю касторового масла.

6.6. При попадании **брома на кожу** нужно немедленно обмыть пораженный участок кожи каким-нибудь растворителем - спиртом, бензолом, бензином и т. д. Хорошо помогает также обтирание пораженного места глицерином или смазывание мазью от ожогов.

6.7. При воспламенении одежды необходимо загасить огонь на горящем (не бегать!), набросив на него одеяло, халат, пальто и пр. Погасив огонь, приступить к оказанию первой помощи.

6.8. Ядовитые вещества могут попасть в организм через пищеварительный тракт, дыхательные пути, иногда через кожу и слизистые оболочки. При всех случаях отравления необходимо доставить пострадавшего в медпункт или вызвать скорую помощь.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица 1 Точность измерения основных величин и правила записи результатов измерения\*

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

Таблица 2 Точность расчета величин\*

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

\* А. Е. Соколовский, Н. Ф. Шакуро, А. К. Болвако, Е. В. Радион. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / А. Е. Соколовский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2012. – с. 106

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**  
**ФАРФОРОВАЯ ПОСУДА**



Тигли Высокие



Тигли Низкие



Чаша Испарительная



Кастрюля с носиком



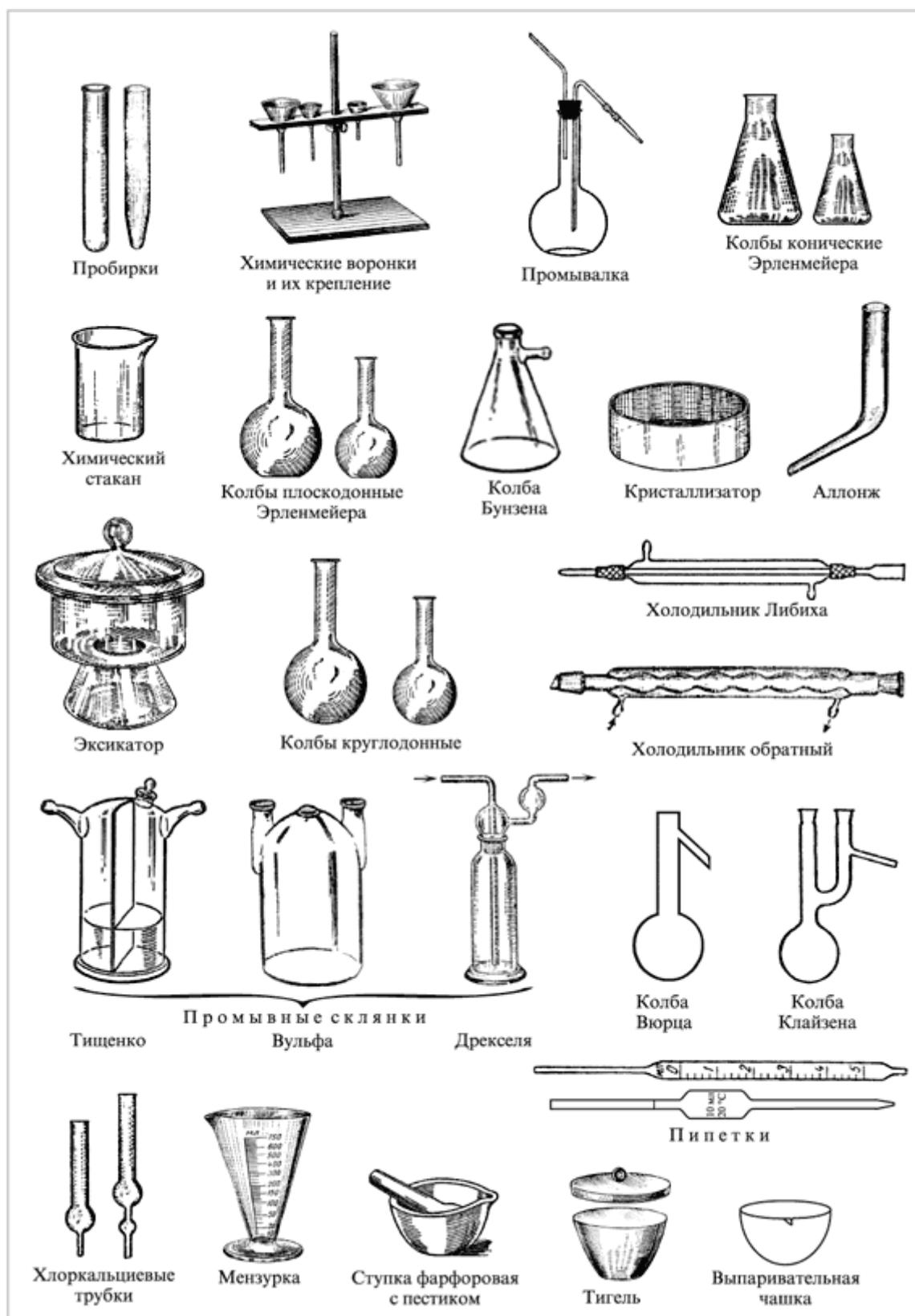
Воронка Бюхнера



Ступка с пестиком

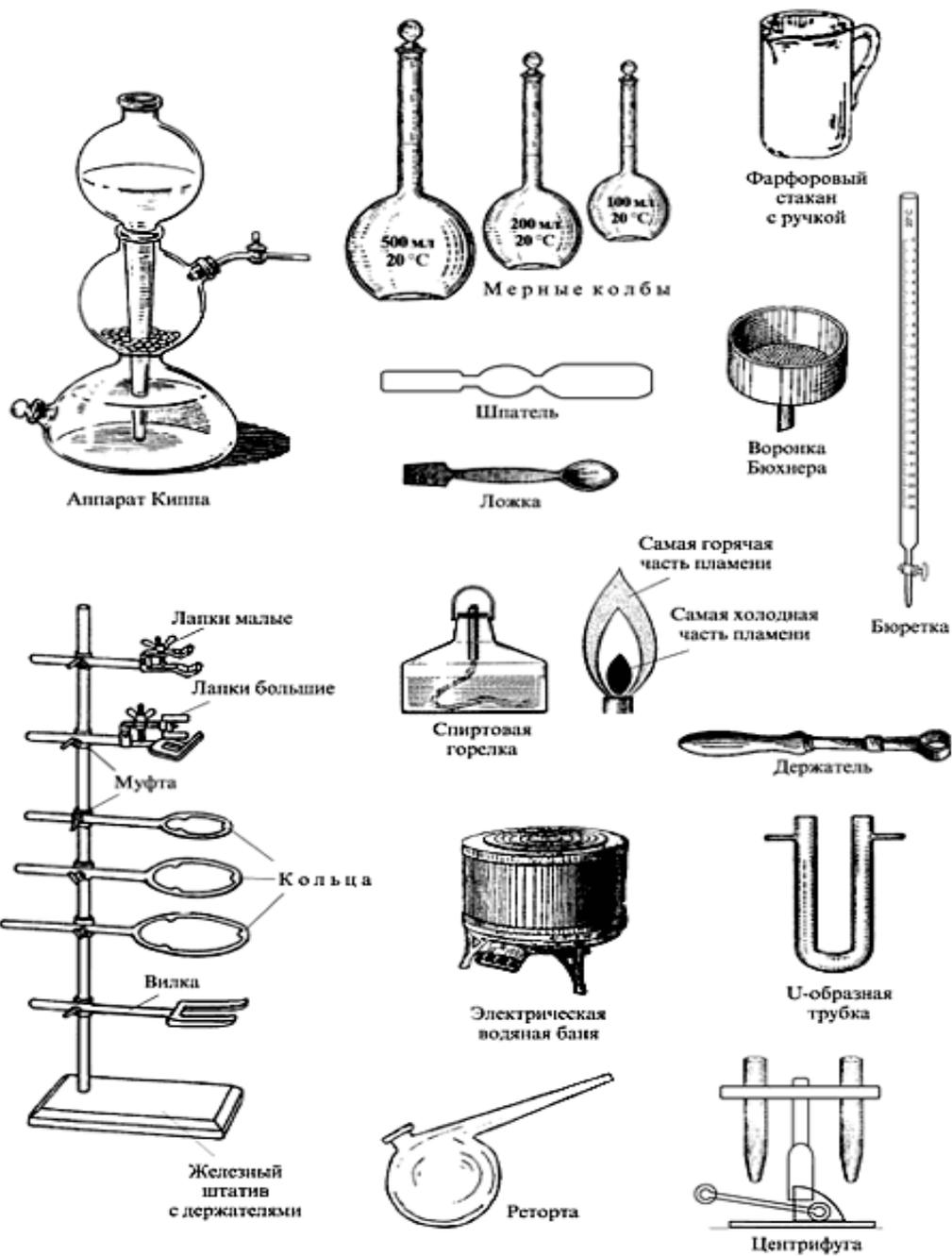
# ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## СТЕКЛЯННАЯ ПОСУДА



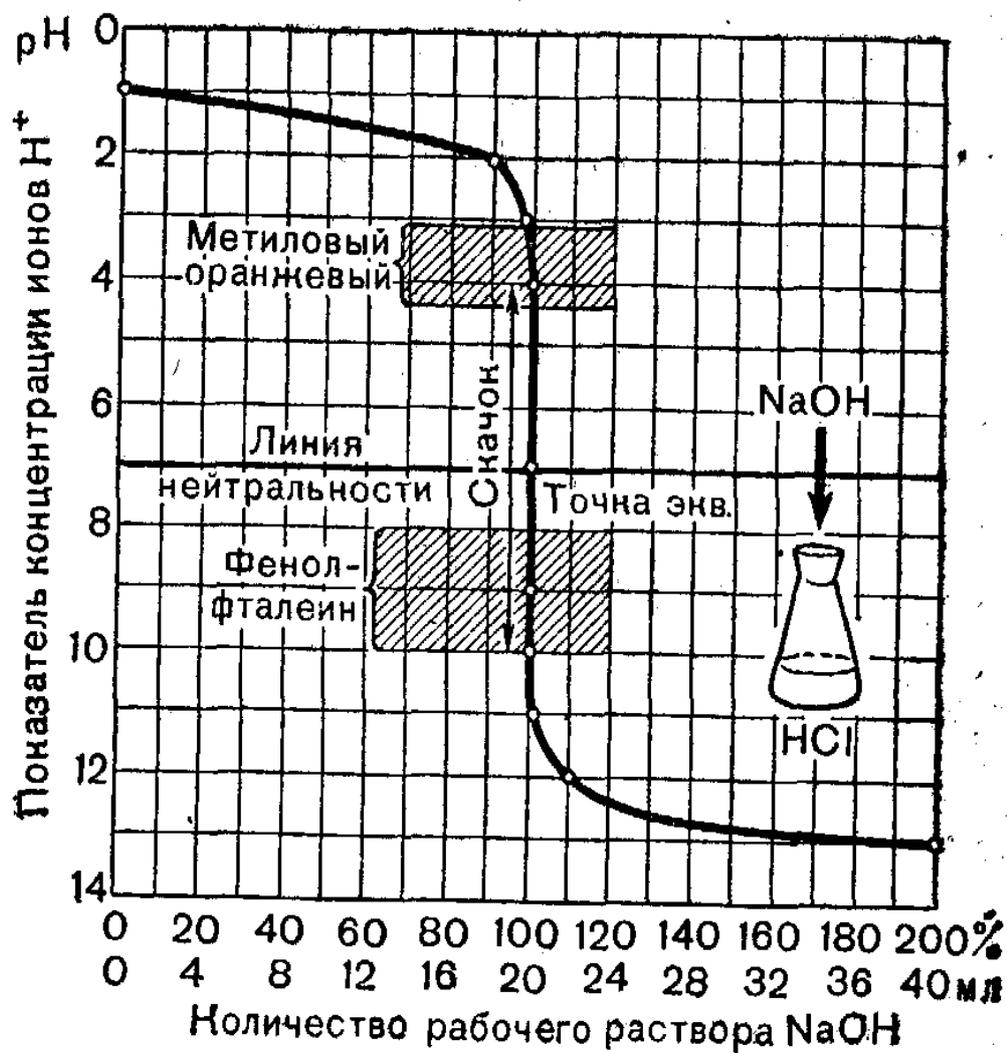
## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ ОБЩЕГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ



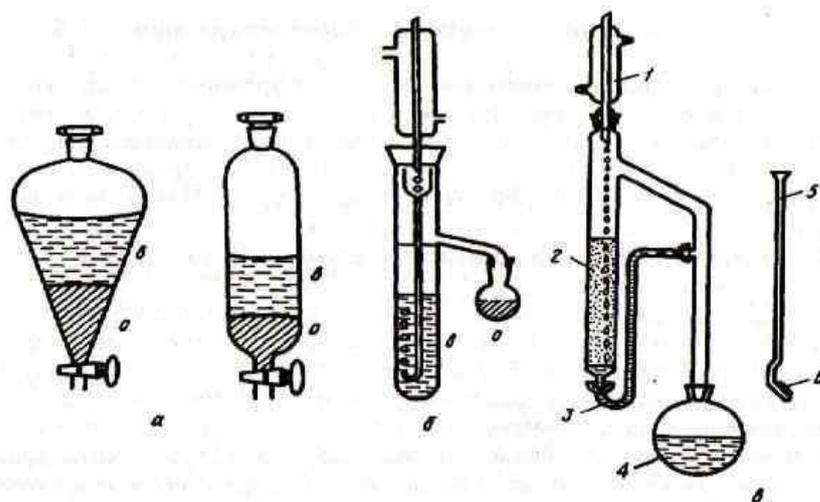
## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

КРИВАЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ  
(титрование сильной кислоты сильным основанием)



## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

### РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ



***а*** – делительные воронки; ***б, в*** – приборы для непрерывной экстракции: **1** – холодильник; **2** – экстрагируемая жидкость; **3** – трубка возврата экстрагента; **4** – резервуар для экстрагента; **5** – воронка для диспергирования растворителя; **6** – пористый стеклянный диск.

48

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

### Растворимость кислот, солей и оснований в воде

Катионы	Анионы										
	ОН <sup>-</sup>	-	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
H <sup>+</sup>	Р		Р	Р	Р	М	Р	-	Н	Р	Р
Na <sup>+</sup>	Р		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
K <sup>+</sup>	Р		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Р		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Mg <sup>2+</sup>	Н	К	Р	Р	Р	М	Р	Н	ПК	Р	ПК
Ca <sup>2+</sup>	М	К	Р	Р	Р	М	Р	Н	ПК	М	ПК
Sr <sup>2+</sup>	М	К	Р	Р	Р	Р	Р	Н	ПК	ПК	ПК
Ba <sup>2+</sup>	Р	К	Р	Р	Р	Р	Р	Н	ПК	НК	ПК
Sn <sup>2+</sup>	Н		Р	Р	М	ПК	Р	Н	Н	Р	Н
Pb <sup>2+</sup>	Н		М	М	М	ПК	Р	Н	Н	Н	Н
Al <sup>3+</sup>	Н		Р	Р	Р	Г	Р	Г	НК	Р	ПК
Cr <sup>3+</sup>	Н		Р	Р	Р	Г	Р	Г	Н	Р	ПК
Mn <sup>2+</sup>	Н		Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	Р	Н
Fe <sup>2+</sup>	Н		Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	Р	Н
Fe <sup>3+</sup>	Н		Р	Р	-	-	Р	Г	Н	Р	ПК
Co <sup>2+</sup>	Н		Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	Р	Н
Ni <sup>2+</sup>	Н		Р	Р	Р	ПК	Р	Н	Н	Р	Н
Cu <sup>2+</sup>	Н		Р	Р	-	Н	Р	Г	Н	Р	Н
Zn <sup>2+</sup>	Н		Р	Р	Р	ПК	Р	Н	Н	Р	Н
Cd <sup>2+</sup>	Н		Р	Р	Р	ПК	Р	Н	Н	Р	Н
Hg <sup>2+</sup>	Н		Р	М	НК	НК	Р	Н	Н	Р	Н
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Н		НК	НК	НК	ПК	Р	Н	Н	М	Н
Ag <sup>+</sup>	Н		НК	НК	НК	НК	Р	Н	Н	М	Н

**Р** вещество хорошо растворимо в воде

**М** малорастворимо

**Н** практически нерастворимо в воде, но легко растворяется в слабых или разбавленных кислотах

**ПК** нерастворимо в воде и растворяется только в сильных неорганических кислотах

**НК** нерастворимо ни в воде, ни в кислотах

**Г** полностью гидролизует при растворении и не существует в контакте с водой

- вещество вообще не существует

## ПРИЛОЖЕНИЕ И

ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ  
ВЕЩЕСТВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
AgSCN	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-18}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-12}$	MgS	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	NiCO <sub>3</sub>	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-34}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaCO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$7,9 \cdot 10^{-16}$
CaCO <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-9}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-30}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-31}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$8,3 \cdot 10^{-20}$	SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-7}$
FeCO <sub>3</sub>	$3,5 \cdot 10^{-11}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,4 \cdot 10^{-17}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-38}$	ZnS	$8,0 \cdot 10^{-26}$

**Валентина Ивановна Митрофанова,**  
*Доцент кафедры химии и химической технологии АмГУ, канд. хим. наук*

**Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум. Часть I.**  
Изд-во АмГУ. Подписано к печати \_\_\_\_\_. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 4,65  
\_\_\_\_\_. Тираж 50. Заказ