

Министерство образования и науки Российской Федерации

Амурский государственный университет

Инженерно-физический факультет

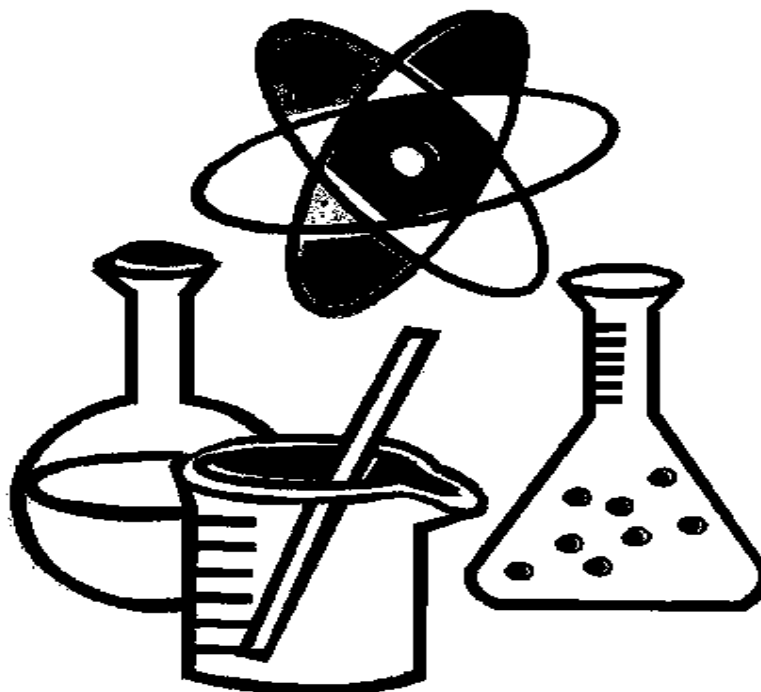
В.И. Митрофанова

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебное пособие

III часть – количественный анализ

(гравиметрические и титриметрические методы)



Благовещенск

Издательство АмГУ, 2022

*Рекомендовано
учебно-методическим советом университета*

Митрофанова В.И.

Аналитическая химия. Лабораторный практикум. III часть – количественный анализ (гравиметрические и титриметрические методы) : учебное пособие. /В. И. Митрофанова. - Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2022. – 88 с.

Пособие предназначено для бакалавров направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» направленности образовательной программы «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», изучающих дисциплину «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

Представляемое учебное пособие, состоит из четырех частей. Это содержательное руководство к лабораторным занятиям, сочетающее краткую теоретическую часть и методическое описание проведения лабораторных работ.

В данной третьей части учебного пособия представлен материал по количественному анализу, в частности гравиметрические и титриметрические методы. Экспериментальная часть включает 11 лабораторных работ, выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания по весовому и объемному анализу, а также приобрести практические навыки и умения в работе с реактивами, оборудованием, приборами, освоить методики проведения анализов природных и промышленных объектов.

Для закрепления полученных знаний и навыков студентов ко всем разделам пособия предлагаются контрольные вопросы.

В авторской редакции.

Рецензенты: А.П. Пакурина, докт. хим. наук, профессор ДальГАУ
С.А. Лескова, канд. хим. наук, доцент кафедры химии и естествознания АмГУ

ББК 24.4 я 73

© Митрофанова В.И., 2022

© Амурский государственный университет, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	5
Количественный анализ.....	7
Раздел I. Основы количественного анализа.....	7
Раздел II. Основы гравиметрического (весового) анализа.....	16
<i>Глава 2.1.</i> Сущность гравиметрического анализа.....	16
<i>Глава 2.2.</i> Аналитические весы, посуда и оборудование для гравиметрического метода анализа.....	17
2.2.1. Лабораторные весы.....	17
2.2.2. Посуда и оборудование.....	20
2.2.3. Базовые расчеты в гравиметрии.....	20
<i>Лабораторная работа № 1.</i> Определение содержания бария в хлориде бария.....	21
<i>Лабораторная работа № 2.</i> Определение содержания железа (III) в растворе его соли.....	24
<i>Лабораторная работа № 3.</i> Определение содержания салициловой кислоты.....	29
Раздел III. Основы титриметрического (объемного) анализа.....	33
<i>Глава 3.1.</i> Сущность титриметрического анализа.....	33
<i>Глава 3.2.</i> Правила выполнения основных операций в титриметрическом анализе.....	36
3.2.1. Измерение объемов растворов точной мерной посудой.....	36
3.2.2. Техника проведения процедуры титрования.....	37
3.2.3. Типовые расчеты в титриметрическом анализе..	40
<i>Глава 3.3.</i> Кислотно-основное титрование.....	41
<i>Лабораторная работа № 4.</i> Определение содержания карбоната натрия в растворе.....	43
<i>Лабораторная работа № 5.</i> Определение нормальности щелочи	

по щавелевой кислоте.....	46
Глава 3.4. Осадительное титрование.....	49
<i>Лабораторная работа № 6.</i> Определение процентного содержания хлоридов.....	52
<i>Лабораторная работа № 7.</i> Определение хлорид-ионов в сточных водах методом Фольгарда.....	51
Глава 3.5. Комплексометрическое титрование.....	55
<i>Лабораторная работа № 8.</i> Определение содержания кальция, магния и общей жесткости воды.....	57
<i>Лабораторная работа № 9.</i> Определение содержания никеля в растворе.....	61
Глава 3.6. Окислительно-восстановительное титрование.....	62
<i>Лабораторная работа № 10.</i> Определение процентного содержания нитритов	64
<i>Лабораторная работа № 11.</i> Определение содержания железа (II) в растворе соли Мора.....	67
Библиографический список.....	70
Приложение 1. Основные правила безопасности и работы в химической лаборатории.....	73
Приложение 2. Таблицы точности измерения основных величин и точности расчета величины.....	77
Приложение 3. Фарфоровая посуда.....	78
Приложение 4. Стеклянная посуда.....	79
Приложение 5. Посуда и оборудование общего и специального назначения.....	80
Приложение 6. Разделение веществ.....	81
Приложение 7. Кривая кислотно-основного титрования.....	82
Приложение 8. Растворимость кислот, солей, оснований в воде.....	83
Приложение 9. Произведения растворимости труднорастворимых	

веществ при комнатной температуре.....	84
Приложение 10. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С.....	85
Приложение 11. Константы нестойкости комплексных ионов.....	87

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Аналитическая химия. Лабораторный практикум» подготовлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом и программой изучаемой дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» и предназначено для студентов направления подготовки «Химическая технология» направленности (профиля) образовательной программы «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

Учебное пособие состоит из четырех частей: первая часть посвящена вопросам очистки вещества и методам определения чистоты вещества, во второй части рассматриваются вопросы качественного анализа, раздел количественного анализа - гравиметрический и титриметрический методы рассматриваются в третьей части, в четвертой части практикума предлагаются для изучения инструментальные методы анализа – физико-химические.

В предлагаемой *третьей части* учебного пособия – *количественный анализ (гравиметрические и титриметрические методы)*, рассматриваются основные химические методы обнаружения и идентификации неорганических и органических веществ без использования специальных приборов для наблюдения и измерения аналитического сигнала.

Ведущему преподавателю предоставляется определенная свобода выбора экспериментов и заданий, наиболее соответствующих направлению подготовки и материальному обеспечению лабораторий.

Пособие снабжено рисунками, таблицами и схемами. Необходимые справочные материалы, таблицы, а также правила поведения и техники безопасности в физико-химической лаборатории приведены в приложении.

Цели освоения дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» – формирование у студентов компетенций, связанных с пониманием теоретических и практических основ методов и средств идентификации, обнаружения, разделения и концентрирования, а также опре-

деления элементов и их соединений в сложных природных и промышленных объектах.

В процессе освоения данной дисциплины студент формирует и демонстрирует следующие *обще профессиональные компетенции (ОПК)*:

– ОПК-4 Способен обеспечивать проведение технологического процесса, использовать технические средства для контроля параметров технологического процесса, свойств сырья и готовой продукции, осуществлять изменение параметров технологического процесса при изменении свойств сырья;

– ОПК-5 Способен осуществлять экспериментальные исследования и испытания по заданной методике, проводить наблюдения и измерения с учетом требований техники безопасности, обрабатывать и интерпретировать экспериментальные данные.

Замечания и пожелания по содержанию пособия направлять на кафедру «Химии и химической технологии» Амурского государственного университета.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

РАЗДЕЛ I.

ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Раздел аналитической химии, посвященный определению количественного состава анализируемого вещества, называется количественным анализом.

Для выполнения количественного анализа анализируемого объекта необходимо знание его качественного состава. Исходя из знания качественного состава, следует выбор метода или способа количественного определения составных частей анализируемого образца или его целой части. Как правило, при количественном определении используют практически те же химические реакции, что и в качественном анализе. *Аналитическим сигналом* химических методов является количество продукта реакции или количество реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Аналитическая проба – это отобранная для анализа часть объекта исследования. Она должна быть представительной, т. е. достаточно точно отражать хим. состав объекта. Задача обеспечения представительности не возникает лишь в том случае, если объект вполне однороден по хим. 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 неточность, 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 прободелите-

лями. 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 доверительной 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. 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

°C, то при записи следует добавить нуль: 38,620 °C. 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 (ΔX) представляет собой разность между истинным или наиболее достоверным значением определяемой величины и полученным результатом: $\Delta X = X_{\text{ист.}} - X_{\text{найд.}}$

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

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

измерения представлены в таблице 1, а *точность расчета* величин – в таблице 2 приложения 2.

Для определения искомого компонента в исследуемой пробе проводят химическую реакцию, согласно определенным требованиям, а затем измеряют массу или объем компонентов, участвующих в проведенной реакции. Далее на основе закона сохранения массы химических элементов или закона эквивалентов составляют запись количественных соотношений для компонентов проведенной химической реакции.

Количественные методы химического анализа – *гравиметрический* (весовой) и *титриметрический* (объемный) методы считаются классическими методами анализа, а физико-химические и физические – *инструментальными (приборными)*. В этом разделении отражен способ наблюдения и измерения аналитического сигнала (весы и бюретку не считают инструментами, хотя это не совсем логично, но традиционно).

Глава 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 фильтра), мало адсорбирует из раствора посторонние вещества и легко отмывается от различных загрязнений;
- легко и полностью превращаться в вещество в весовой форме.

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 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.

Глава 2.2. Аналитические весы, посуда и оборудование для гравиметрического анализа

2.2.1. Лабораторные весы.

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

В зависимости от необходимой точности в аналитических лабораториях используются 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. 1).



Рисунок 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 ве

сов;

- 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.
На дисплее появляется значение его массы (г). Если в левой части дисплея загорается индикатор (*) или (°), 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.



Рисунок 2 – Взвешивание на аналитических весах

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.

2.2.2. 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 (приложение 3), стеклянная (приложение 4), общего и специального назначения (приложение 5), для разделения веществ (приложение 6).

2.2.3. 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: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч. или ч.д.а.); 1н. раствор серной кислоты;

2н. раствор соляной кислоты; 0,5н. раствор нитрата серебра; раствор хлорида бария; дистиллированная вода.

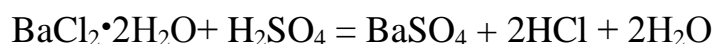
Ход работы:

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 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:

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

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. После приливания всего объема осадителя, 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 (рис. 38 Приложения 6) 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 (рис. 42 Приложения 6) жидкость из колбы по стеклянной палочке на фильтр. Палочку держат над воронкой слегка наклонно, так, чтобы ее нижний конец не касался фильтра (рис. 37 Приложения 6). 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 °С происходит прокаливанию 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 и сделайте общий вывод по работе.

Лабораторная работа № 2

Определение содержания железа (III) в растворе его соли

Цель работы: освоение основных операций весового анализа, определение содержания железа (III) в растворе его соли.

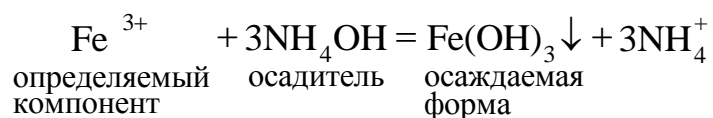
Оборудование: теххимические весы; аналитические весы; сушильный шкаф; муфельная печь; эксикаторы; химические стаканы на 100, 250, 300 и 400 мл; мерные колбы на 100 мл; пипетки; стеклянные палочки; воронки для фильтрования; электроплитка с закрытой спиралью; спиртовки; спички; тигельные щипцы; штативы металлические с треугольниками или кольцами; фильтры (красная лента); груши резиновые.

Реактивы: исследуемый раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или FeCl_3 ; дистиллированная вода; 10 %-ный раствор NH_4OH , 2 %-ный раствор NH_4NO_3 , 2 н. раствор HNO_3 , 2 н. раствор BaCl_2 или AgNO_3 .

Обоснование работы.

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

Гравиметрическое определение Fe^{3+} основано на осаждении его в виде труднорастворимого соединения – гидроксида железа (III) – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, согласно реакции:



с последующим отделением осадка, промыванием его, высушиванием, прокаливанием до Fe_2O_3 , взвешиванием и вычислением его количества.

Точные результаты можно получить только тогда, когда в анализируемом растворе не содержится других ионов кроме Fe^{3+} , осаждаемых аммиаком, или веществ, способных связать Fe^{3+} в растворимый комплекс.

Ход работы:

Растворы для проведения анализа получают у лаборанта, в подписанных стаканах.

1. Осаждение.

Анализируемый раствор помещается в химический стакан емкостью 100 – 150 см³, в котором он подкисляется 15 – 20 каплями HNO₃ 2 н. и нагревается до кипения для перевода Fe²⁺ в Fe³⁺, далее раствор разбавляется 25 см³ воды и снова нагревается до начала кипения. Одновременно с этим в стакане емкостью 100 – 150 см³ нагревают до кипения раствор нитрата аммония (NH₄NO₃). Затем горячий анализируемый раствор быстро нейтрализуют концентрированным раствором аммиака (NH₄OH) до темно-красного окрашивания раствора. Далее осторожно по каплям при постоянном помешивании стеклянной палочкой прибавляют 10 %-й раствор NH₄OH до остающегося едва различимого запаха избытка раствора аммиака. В случае полного осаждения железа, если прекратить размешивание, будет наблюдаться хорошее отстаивание осадка от раствора и отстоявшаяся жидкость над осадком будет бесцветна. Проверяют полноту осаждения железа(III), добавляя несколько капель NH₄OH.

Нейтрализацию прекращают и к анализируемому раствору с осадком добавляют от 30 до 40 см³ горячего раствора NH₄NO₃, перемешивают стеклянной палочкой и перед фильтрованием дают отстояться 5 – 7 минут.

2. Фильтрование.

Осадок отфильтровывают через фильтр с красной или белой лентой. Далее продолжают промывать горячим раствором NH₄NO₃ до полного удаления из него ионов SO₄²⁻ или Cl⁻. Полноту удаления проверяют по качественной реакции на с раствором BaCl₂ в промывных водах (на хлорид-анионы действуют раствором нитрата серебра). Промывание ведут до отрицательной реакции на ион или Cl⁻.

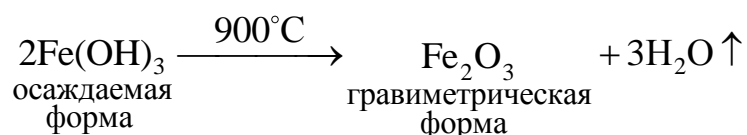
3. Высушивание, озоление и прокаливание осадка.

Затем осадок вместе с фильтром необходимо поместить его во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно на электрической плитке подсушить его.

Фильтр аккуратно сворачивают и помещают в подготовленный пронумерованный и взвешенный тигель. Тигель помещают на электроплиту и проводят озолнение фильтра.

Тигель с осадком после озолнения обугливают при 400 °С, а затем прокаливают 30 мин в электропечи при температуре 900 °С.

При этом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) теряет воду и превращается в оксид, который потом взвешивают:



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

Тигель снова помещают в электропечь, прокаливают 30 мин, охлаждают и взвешивают. Если разница результатов последнего и предпоследнего взвешивания больше 0,0002 г, то повторяют 30-минутное прокаливание при 800 – 900 °С до достижения постоянной массы.

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

Исходя из массы диоксида железа, рассчитывают массу ионов железа, содержащихся в анализируемом растворе.

4. Обработка результатов анализа.

Результаты измерения массы пустого тигля (доведенного до постоянной массы) и тигля с осадком (также доведенного до постоянной массы) заносят в рабочий журнал. По разности двух последних взвешиваний определяют массу гравиметрической формы Fe_2O_3 .

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

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

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

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

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

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

Лабораторная работа № 3

Определение содержания салициловой кислоты

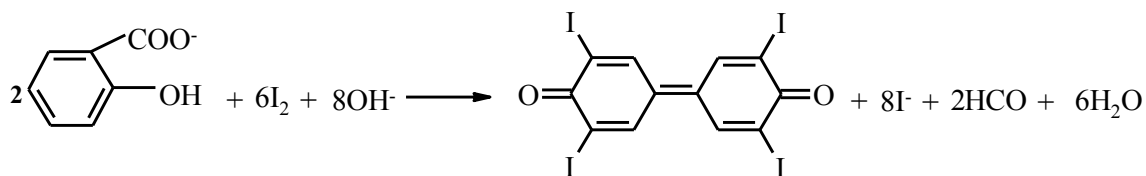
Цель работы: освоение основных операций весового анализа, определение содержания салициловой кислоты в анализируемой пробе.

Оборудование: теххимические весы; аналитические весы; сушильный шкаф; химические стаканы на 100, 250 мл; конические колбы на 250 мл; стеклянные палочки; воронки для фильтрования; стеклянные фильтрующие тигли; эксикатор с прокаленным хлористым кальцием; электроплитка с закрытой спиралью; тигельные щипцы.

Реактивы: салициловая кислота (кр.); раствор 0,025 моль/л I₂, 1 моль/л раствор Na₂CO₃.

Обоснование работы.

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

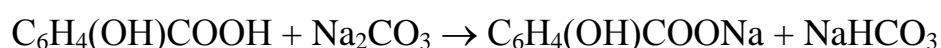


Тетраиодфениленхинон является одновременно и *осаждаемой*, и *гравиметрической* формой. После его высушивания и взвешивания можно рассчитать содержание салициловой кислоты в пробе.

Объектом анализа является препарат салициловой кислоты, содержащий индифферентные примеси. Поскольку салициловая кислота C₆H₄(OH)COOH

(брутто-формула $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_3$) является кристаллическим веществом, то ее необходимо предварительно перевести в раствор. В воде она растворяется плохо, поэтому ее переводят в растворимое состояние, добавляя раствор Na_2CO_3 .

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



Кроме того, Na_2CO_3 создает *щелочную среду*, необходимую для протекания реакции иодирования салицилат-иона. Под действием йода в щелочной среде происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой образуется тетраиодфениленхинон (брутто-формула $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{I}_4$).

Продукт имеет очень *высокую молярную массу*, равную 687,777 г/моль, что обеспечивает большую точность и чувствительность описанной методики анализа. Учитывая, что салициловая кислота имеет гораздо меньшую молярную массу (138,121 г/моль), для анализа достаточно взять совсем небольшую навеску препарата. Реакция йодирования салицилата имеет сложный механизм и протекает достаточно медленно, поэтому требуется выждать определенное *время* для ее завершения.

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

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

Ход работы:

1. Взятие точной навески пробы.

На технических весах взвесить пустой тигель или бюкс. Поместить в него

примерно 0,05 г пробы и снова взвесить тигель на технических весах. Поместить тигель с веществом на аналитические весы, взвесить его, записать значение. Снять с весов тигель с веществом, осторожно, не распыляя, пересыпать навеску вещества в стакан. Тигель с оставшимися частицами вещества вновь взвесить на аналитических весах, записать значение массы. По разнице двух взвешиваний на аналитических весах найти точную массу взятой навески.

2. Растворение навески. Навеску растворяют в растворе 1 н. карбоната натрия, перемешивая стеклянной палочкой, и разбавляя водой до 50 мл.

3. Осаждение. К анализируемому раствору приливают 30 – 40 мл раствора йода при перемешивании. Через 2 часа проверяют полноту осаждения.

В течение этого времени проводят следующую операцию!

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

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

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

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

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

$$M(\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_3) = 138,121 \text{ г/моль}$$

Определите абсолютную и относительную ошибки определений.

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 форме 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 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 приливания раствора с известной концентрацией к аликвоте раствора с неизвестной концентрацией для установления точно эквивалентного количества. *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 растворы 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 1 л 0,1000н. 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 также 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, а также Приложение 4, 5). 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 ис-

пользуют разные способы 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 7). 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.

Глава 3.2. Правила выполнения основных операций в титриметрическом анализе

3.2.1. Измерение объемов растворов точной мерной посудой

Как было показано ранее *мерные колбы, пипетки и бюретки* являются наиболее точной измерительной посудой. **Мерные колбы** (рис. 3) имеют метку, определяющую ее точный объем, уровень жидкости в них выводится до совмещения нижнего края мениска с меткой (визуально глаза должны уровне метки). Если раствор окрашен, то проводят совмещение нижнего края мениска с меткой.

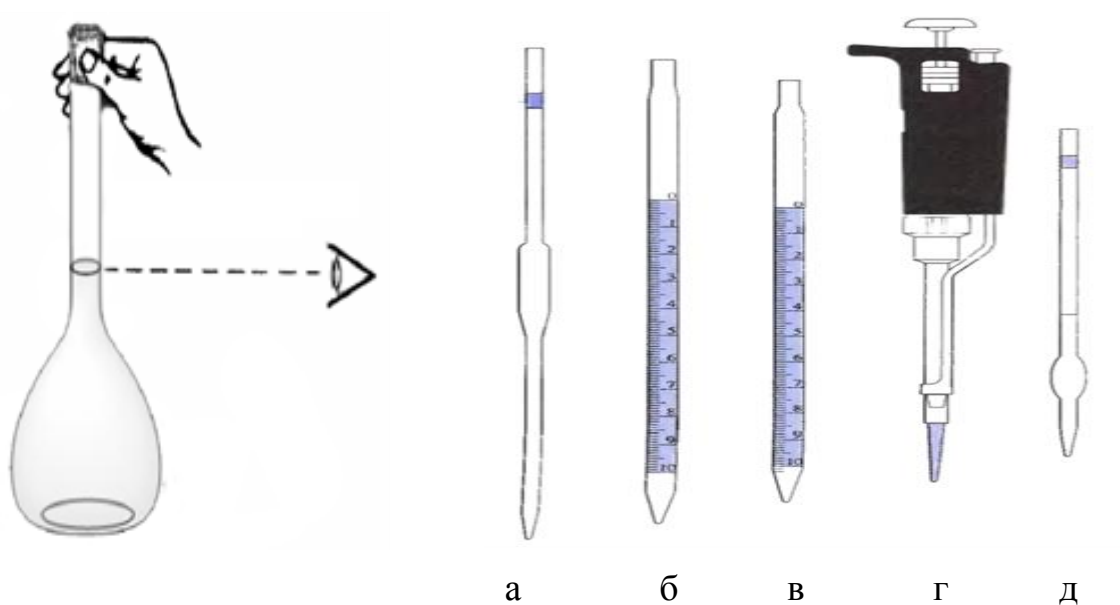


Рисунок 3 – Мерная колба и мерные пипетки:

а, д – пипетки Мора; б, в – градуированные пипетки; г – автоматическая пипетка

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

Пипетки бывают двух типов:

– *пипетки Мора*, или *мерные* (рис. 3 а, д), которые представляют собой длинные узкие трубки с расширением в середине; в верхней узкой части пипетки имеется кольцевая метка, до которой пипетку наполняют жидкостью;

– *градуированные* (рис. 3 б, в) – измерительные пипетки, напоминающие по форме бюретки и имеющие такую же калибровку.

Кроме того, могут использоваться автоматические пипетки (рис. 3 г).

Пипетки рекомендуется заполнять растворами при помощи *резиновых груш*. Погрузив нижний конец пипетки в жидкость, всасывают в нее раствор так, чтобы уровень жидкости поднялся выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки *указательным пальцем* и, приоткрывая его, дают жидкости медленно стекать до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет метки. При этом глаза должны находиться на уровне метки (рис. 4 а).

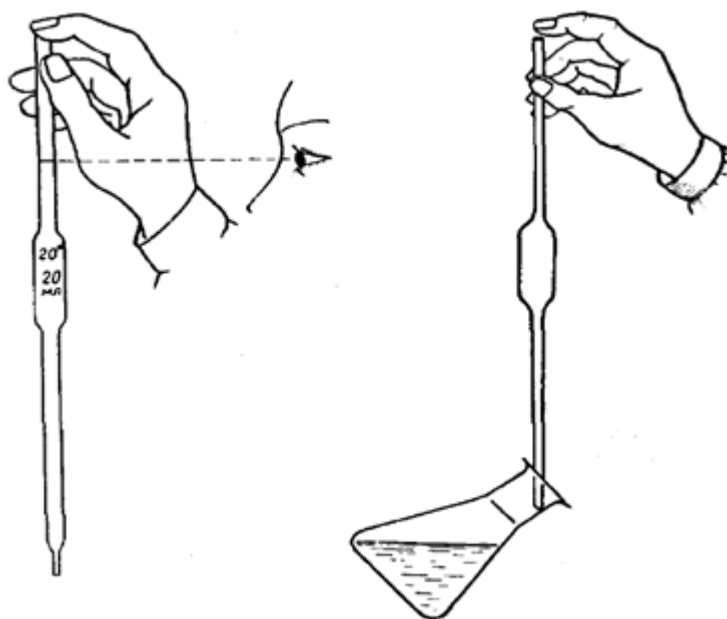


Рисунок 4 – Отбор аликвоты пипеткой Мора:

а – правильное положение руки и глаз при отборе аликвоты; б – перенос аликвоты в колбу для титрования

Далее аликвота раствора переносится в колбу для титрования, которую необходимо слегка наклонить (рис. 4 б). По окончании работы пипетки необходимо тщательно промыть и поместить в специальный штатив.

Бюретки - вид мерной посуды, являющейся и основной установкой для проведения процедуры титрования. Они представляют собой цилиндрические трубки с суженным концом, к которому при помощи резиновой трубки присоединена оттянутая стеклянная трубочка (рис. 5 б, в). Для титрования растворами веществ, которые разрушают резину, используют бюретки со стеклянными

кранами (рис. 5 а). Бюретку закрепляют *строго вертикально* (рис. 5 г) в штативе и заполняют раствором титранта до уровня, превышающего нулевую отметку. Наполняют бюретку через воронку. В бюретке и ее нижней узкой капиллярной трубке не должны оставаться пузырьки воздуха, они обязательно удаляются, как показано на рис. 5 г, д. Воронку с бюретки обязательно надо снять, т.к. во время титрования возможно стекание оставшихся капель раствора, которое невозможно учесть и результаты могут быть нарушены. Уровень прозрачных растворов устанавливают по нижнему краю мениска

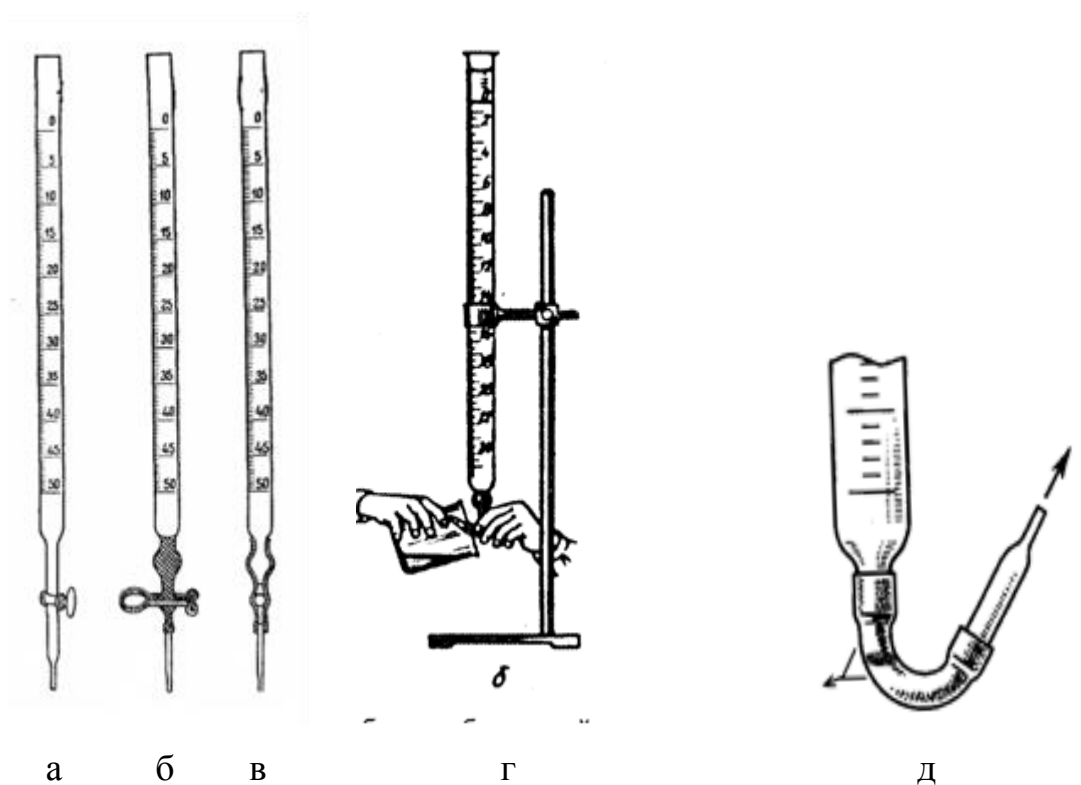


Рисунок 5 – Типы бюреток и правила работы с ними:

а – бюретка с краном; б – бюретка с зажимом; в – бюретка с оливой; г, д – удаление воздуха из носика бюретки

3.2.2. 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 рас-

твором так, чтобы он был направлен в центр колбы и находился в верхней части ее горла. Проводят титрование (рис. 6): открывают кран бюретки (или иное) и сливают по каплям титрант из бюретки в колбу, непрерывно перемешивая ее содержимое. 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.

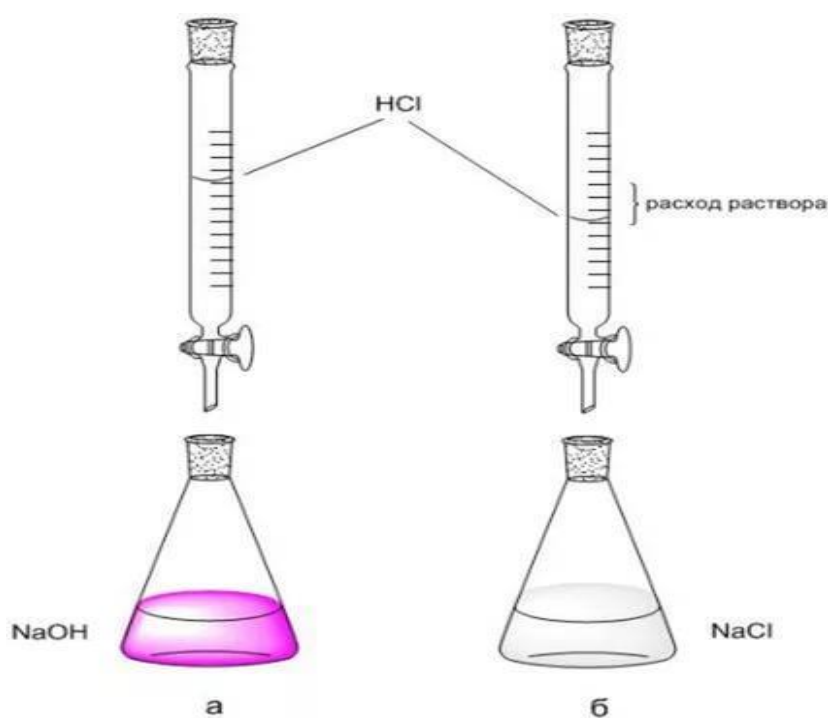


Рисунок 6 – Процедура кислотно-основного титрования

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.

3.2.3 Типовые расчеты в титриметрическом анализе

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

$$g = C_{н.} \cdot M_{э} \cdot V(\text{л}); \quad g = T \cdot V(\text{мл}); \quad g_{оп.} = T_{р/оп.} \cdot V(\text{мл}), \text{ где}$$

$C_{н.}$ - нормальная (эквивалентная) концентрация (моль/л);

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

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

$M_{э}$ – молярная масса эквивалента (г/моль);

V – объем раствора (л).

Расчет нормальной концентрации:

$$C_{н.1} = C_{н.2} \cdot (V_2 / V_1); \quad C_{н.} = (T \cdot 1000) / M_{э}; \quad C_{н.р} = (T_{р/оп.} \cdot 1000) / M_{эоп.}$$

Расчет титра раствора:

$$T = g / V_{\text{колбы}}; \quad T_{р/оп.} = g_{оп.} / V_{р} (\text{мл}); \quad T_{р/оп.} = (C_{н.р} \cdot M_{эоп.}) / 1000;$$

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

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_e (восстановителя) = 1 / число электронов, отданных одной молекулой.

Расчет массовой доли элемента в веществе или чистого вещества в смеси – ω %:

а) для всей навески

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

б) для части навески

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

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

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

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

Глава 3.3. 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.

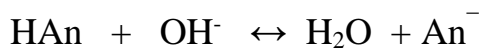
1. Титрование сильной кислотой сильного основания.



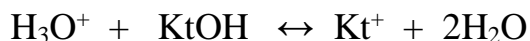
2. Титрование сильным основанием сильной кислоты.



3. Титрование сильным основанием слабой кислоты.



4. Титрование сильной кислотой слабого 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 H₂SO₄) и раствор щелочи (как правило, это NaOH или KOH).

Изменение pH и выбор индикатора при кислотном-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 № 4

Определение содержания карбоната натрия в растворе

Цель работы: Освоить навыки проведения процедуры титрования методом кислотного-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 Na₂B₄O₇•10H₂O (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:

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

$$M_3(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$$

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

С помощью ареометра определяют плотность (ρ) концентрированной соляной кислоты, имеющейся в лаборатории, и по таблице находят массовую долю (ω %) соляной кислоты в растворе.

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

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

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

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:

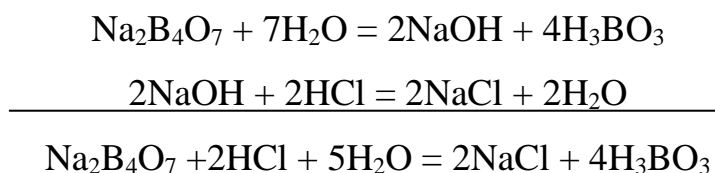
$$m_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = C_3 \cdot M_3 \cdot V = 0,1 \cdot 190,68 \cdot 0,1 = 1,9068 \text{ г}$$

Навеску 1,9068 г взвешивают на аналитических весах в бюксе и высыпаяют 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:

$$C_3(\text{HCl}) = [C_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V_{(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}] / V_{(\text{HCl})}, \text{ МОЛЬ/Л}$$

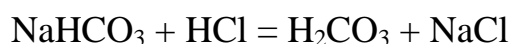
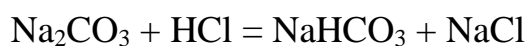
$$T_{(\text{HCl})} = [C_3(\text{HCl}) \cdot M_3(\text{HCl})] / 1000, \text{ Г/МЛ}$$

Результаты каждого титрования и вычислений заносят в таблицу:

№ п/п	Объем р-ра Na ₂ B ₄ O ₇ , мл	Сведения о р-ре HCl			
		V р-ра, мл	V _{ср} , мл	C _э , 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) _{ср} , мл	Сведения о р-ре Na ₂ CO ₃		
			V _{р-ра} , мл	C _э , 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.

Лабораторная работа № 5

Определение нормальности щелочи по щавелевой кислоте

Нормальность раствора щелочи можно установить по х. ч. щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HOOC}-\text{COOH}$), т.е. стандартизация раствора щелочи (NaOH) основана на титровании точной навески щавелевой кислоты раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

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

Оборудование: аналитические весы; стаканчики для взвешивания (бюксы); капсулаторки и шпатели; мерные цилиндры на 100 мл; мерные колбы на 200 мл; конические колбы для титрования на 250 мл; химические стаканы на 100 и 250 мл; бюретки; пипетки; воронки стеклянные; груши резиновые.

Реактивы: щавелевая кислота (кр.); едкий натр (кр.) или фиксанал для приготовления 0,1 н раствора; фенолфталеин спиртовой раствор 0,1 %-й; безводный этиловый спирт; дистиллированная вода.

Ход работы

1. Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты, расчет его титра и нормальной концентрации.

Щавелевая кислота двухосновная, ее эквивалент равен 0,5 моль, а мольная масса эквивалента:

$$M_{\text{э}} (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,07/2 = 63,035 \text{ г/моль}$$

Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора щавелевой кислоты требуется 6,3035 г кислоты на 1 л раствора. Чтобы приготовить 200 мл 0,1 н. раствора, нужно взять $6,3035 : 5 = 1,2607$ г щавелевой кислоты. Приготовьте из рассчитанной навески раствор щавелевой кислоты в мерной колбе на 200 мл.

По навеске рассчитывают нормальность раствора.

Титр приготовленного раствора равен: $T_{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = m_{\text{н}} / 200$ (г/мл), где $m_{\text{н}}$ навеска щавелевой кислоты. Известно, что титр 1 н. раствора щавелевой кислоты равен – 0,06303 г/мл. Отсюда нормальность щавелевой кислоты:

$$C_3 = (T_{(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)} \cdot 1н.) / 0,06303 \text{ (моль/л)}$$

2. *Приготовление рабочего раствора гидроксида натрия.*

Чтобы использовать раствор гидроксида натрия в качестве титранта, необходимо предварительно удалить карбонат. Бескарбонатный раствор гидроксида натрия можно приготовить растворением навески щелочи в небольшом количестве безводного спирта. После отделения осадка карбоната натрия, нерастворимого в спирте, раствор NaOH разбавляют необходимым объемом воды, свободной от CO₂.

Рассчитайте навеску NaOH для приготовления 200 мл 0,1н. раствора.

Приготовьте раствор щелочи по выше описанной методике.

3. *Установление нормальности и титра приготовленного раствора щелочи титрованием.*

В коническую колбу перенесите мерной пипеткой аликвоту (20 мл) щавелевой кислоты и прибавьте две-три капли фенолфталеина. Оттитруйте рабочим раствором щелочи до бледно-малиновой окраски, сохраняющейся примерно 30 с. Повторите титрование еще дважды, результаты занесите в таблицу:

№ п/п	V p-ра NaOH, мл	V NaOH ср, мл	V p-ра H ₂ C ₂ O ₄ , мл	C _Э NaOH, моль/л	T NaOH, г/мл
1			20		
2			20		
3			20		

Рассчитайте по полученным данным нормальность и титр приготовленного раствора щелочи:

$$C_{Э(NaOH)} = (C_{Э(H_2C_2O_4)} \cdot V_{(H_2C_2O_4)} / V_{(NaOH)}, \text{ моль/л}$$

$$T_{(NaOH)} = (C_{Э(NaOH)} \cdot M_{Э(NaOH)}) / 1000, \text{ г/мл}$$

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? Примеры первичных стандартных растворов, используемых в кислотно-основном титровании.
6. Что такое прямое титрование?
7. В чем сущность обратного титрования?
8. В каких координатах строят кривые кислотно-основного титрования?
9. Что такое вторичные стандартные растворы? Примеры вторичных стандартных растворов, используемых в кислотно-основном титровании.
10. Как определить молярность раствора по его концентрации в процентах и по плотности?

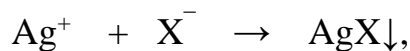
Глава 3.4. Осадительное титрование

Осадительное титрование или точнее метод осаждения основан на реакциях, в результате которых получают малорастворимые осадки. Известно, что многие химические реакции сопровождаются выпадением осадков. Но в титровании только некоторые из них могут быть использованы в объемном анализе. Для реализации таких реакций необходимо соблюдение ряда условий:

- осадок должен быть практически нерастворимым;
- скорость выпадения осадка должна быть достаточно высокой;
- результаты титрования не должны в заметной степени искажаться явлениями адсорбции (соосаждения);
- должна быть возможность фиксации точки эквивалентности при титровании.

Наиболее важными из методов осаждения являются методы аргентометрии и роданометрии.

Метод аргентометрии основан на получении осадков в виде малорастворимых солей серебра:



где: X^- – Cl^- , Br^- , I^- и др.

В качестве стандартных растворов, в частности в методе Мора, используют растворы нитрата серебра и хлорида натрия, а в качестве индикатора – раствор хромата калия K_2CrO_4 . Методом Мора определяют содержание хлоридов и бромидов (титрант AgNO_3) и соли серебра (титрант NaCl). При титровании получается осадок характерного красно-бурого цвета – Ag_2CrO_4 . Титрование методом Мора проводят только в нейтральных средах, поэтому кислые растворы предварительно нейтрализуют щелочью. Осадок хромата серебра растворим в кислотах, поэтому не представляется возможным в кислых средах установить момент эквивалентности. В сильнощелочных средах ионы серебра Ag^+ вступают в реакцию с OH^- с образованием AgOH , переходящего в осадок AgO_2 черно-коричневого цвета.

Метод роданометрии (метод Фольгарда) основан на следующей реакции:



В качестве стандартных растворов в методе используют растворы нитрата серебра AgNO_3 и роданидов калия или аммония (KCNS и NH_4CNS). Роданидометрию используют для анализа галогенидов, роданидов и солей серебра. Индикаторами в методе Фольгарда служат железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которые в результате титрования образуют с роданид-ионами исчезающий красноватый окраски раствор, обусловленный комплексными ионами $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$. Так как этот метод можно использовать и в нейтральных и в кислых средах, его применяют намного чаще, чем метод Мора. Можно метод использовать и в щелочных средах, но предварительно необхо-

димо нейтрализовать раствор. Также этот метод неприменим в присутствии солей ртути и окислителей.

Лабораторная работа № 6

Определение процентного содержания хлоридов

(метод аргентометрии)

Цель работы: методом осадительного титрования определить процентное содержание хлоридов в исследуемом растворе.

Оборудование: бюретки для титрования; конические колбы на 250 мл; мерные колбы на 100 мл; химические стаканы; мерные пипетки; резиновые груши; воронки стеклянные; палочки стеклянные; капсуляторки; аналитические весы; ступки фарфоровые.

Реактивы: стандартный раствор AgNO_3 0,1н.; 10 % раствор K_2CrO_4 ; соль хлорида калия KCl (кристал.) и хлорида натрия NaCl (кристал.).

Ход работы

1. Расчет и приготовление исследуемых растворов хлорида калия и хлорида натрия.

Сначала рассчитывают навески исследуемых образцов, необходимых для приготовления 100 мл растворов приблизительно такой же нормальности, что и стандартный раствор AgNO_3 0,1н. Затем переносят каждую навеску в отдельную мерную колбу и растворяют в небольшом объеме воды, а затем доливают воды до метки.

По навескам рассчитывают нормальность полученных растворов.

2. Определение титра раствора нитрата серебра по хлориду натрия и процентного содержания хлоридов в растворах солей хлорида натрия и хлорида калия.

Наливают в коническую колбу пипеткой определенный объем раствора NaCl (20 – 25 мл), прибавляют 1 – 2 капли индикатора K_2CrO_4 и разбавляют раствор водой, взятой приблизительно в таком же объеме, что и титруемый раствор. Полученный раствор титруют раствором нитрата серебра до получения

неисчезающего осадка красновато-бурого осадка Ag_2CrO_4 . Колбу во время титрования тщательно перемешивают. Титрование повторяют три раза, причем отклонение результатов титрования не должно превышать 0,1 мл (заносятся в журнал затраченные объемы титранта и рассчитывается среднеарифметическое значение объема).

Аналогичную процедуру проводят с хлоридом калия.

3. Определение титра раствора нитрата серебра и процентного содержания хлоридов в навесках хлорида натрия и калия.

Рассчитывают титр нитрата серебра по хлориду натрия и хлориду калия:

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = (M_{\text{NaCl}} \cdot C_{\text{AgNO}_3}) / 1000$$

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{KCl}} = (M_{\text{KCl}} \cdot C_{\text{AgNO}_3}) / 1000$$

Определяют содержание каждой соли во взятых навесках (в г):

$$m_1 = T \cdot V_{\text{ср.}} \cdot (V_1 / V_2),$$

где: $V_{\text{ср.}}$ – средний объем титранта, пошедшего на титрование анализируемой пробы;

V_1 – объем приготовленного раствора соли;

V_2 – объем анализируемой пробы.

Рассчитайте процентное содержание KCl и NaCl во взятой пробе:

$$\omega (\%) = (m \cdot 100 \%) / m_2,$$

где: m_2 – взятая навеска соли для приготовления исследуемых растворов.

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

Лабораторная работа № 7

Определение хлорид-ионов в сточных водах методом Фольгарда

Цель работы: методом роданометрии (методом Фольгарда) определить содержание хлорид-ионов в исследуемой сточной воде.

Оборудование: набор мерных пипеток, бюретки (25 мл), цилиндры мерные (10, 100 мл), колбы мерные (250 мл), колбы конические (250 – 300 мл), чашки фарфоровые для выпаривания, стекла часовые.

Реактивы: стандартизированные раствор нитрата серебра AgNO_3 0,01 М; раствор тиоцианата аммония NH_4CNS 0,01М; насыщенный раствор железомонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, содержащий азотную кислоту для подавления гидролиза; фенолфталеин 1 %-й раствор; азотная кислота HNO_3 6М раствор.

Определение хлоридов в окрашенных органических веществах, сильно загрязненных сточных водах проводят после предварительного выпаривания таких вод в щелочной среде досуха. Остаток после выпаривания слегка прокаливают, растворяют в горячей воде и определяют содержание хлоридов методом Фольгарда.

Ход работы:

1. Приготовление и стандартизация 0,01М раствора NH_4CNS .

Рассчитывают массу навески тиоцианата аммония, необходимую для приготовления 250 мл 0,01М раствора NH_4CNS и готовят раствор в мерной колбе.

Приготовленный раствор тиоцианата аммония NH_4CNS приблизительной концентрации 0,01М помещают в бюретку и титруют им аликвоту 0,01 М раствора AgNO_3 (20 мл), предварительно разбавив до 100 мл водой и прибавив 2 – 3 мл раствора индикатора – насыщенного раствора железомонийных квасцов. Титрование проводят при энергичном перемешивании раствора до появления не исчезающей красноватой окраски раствора.

Молярную концентрацию раствора NH_4CNS рассчитывают по формуле:

$$C_{(\text{NH}_4\text{CNS})} = C_{(\text{AgNO}_3)} \cdot V_{(\text{AgNO}_3)} / V_{(\text{NH}_4\text{CNS})} ,$$

где $C_{(\text{AgNO}_3)}$ – молярная концентрация AgNO_3 ; $V_{(\text{AgNO}_3)}$ – объем стандартного раствора AgNO_3 , взятый на титрование; $V_{(\text{NH}_4\text{CNS})}$ – объем раствора NH_4CNS , затраченный на титрование аликвоты раствора AgNO_3 .

2. Подготовка анализируемой воды к анализу и проведение титрования.

Помещают в фарфоровую чашку для выпаривания 100 мл исследуемой воды, содержащей 3 – 15 мг хлорид-иона/л. Затем прибавляют несколько капель фенолфталеина и насыпают безводный карбонат натрия в небольшом избытке для нейтрализации воды по фенолфталеину. Далее необходимо выпарить раствор досуха и затем прокалить сухой остаток до сгорания органических веществ. Охлаждают чашку и затем наливают в нее около 50 мл дистиллированной воды и перемешивают.

После растворения всех солей чашку прикрывают часовым стеклом, затем аккуратно вводят капилляр под часовое стекло и наливают 5 мл 6М азотной кислоты, а также прибавляют 25 мл 0,01М нитрата серебра.

Образовавшийся осадок хлорида серебра необходимо отфильтровать, собирая фильтрат в коническую колбу. Затем тщательно промыть фарфоровую чашку, часовое стекло и осадок на фильтре разбавленное азотной кислотой (1:9), собирая все промывные воды к фильтрату.

К полученному фильтрату приливают 1 – 2 мл железоммонийных квасцов и титруют 0,01М раствором NH_4CNS до появления красноватой окраски раствора, фиксируя объем титранта до точки эквивалентности.

3. Расчет концентрации хлорид-ионов в исследуемой воде.

Концентрацию хлорид-ионов (мг/л) вычисляют по формуле:

$$C_{(\text{Cl}^-)} = [C_{(\text{AgNO}_3)} \cdot V_{(\text{AgNO}_3)} - C_{(\text{NH}_4\text{CNS})} \cdot V_{(\text{NH}_4\text{CNS})}] \cdot M_{(\text{Cl}^-)} \cdot 1000 / V_{(\text{H}_2\text{O})},$$

где $C_{(\text{AgNO}_3)}$ – молярная концентрация титрованного раствора AgNO_3 ; $V_{(\text{AgNO}_3)}$ – объем титрованного раствора AgNO_3 , введенный в избытке в анализируемый раствор; $C_{(\text{NH}_4\text{CNS})}$, $V_{(\text{NH}_4\text{CNS})}$ – молярная концентрация и объем стандартного раствора NH_4CNS , затраченный на титрование избытка раствора AgNO_3 ; $M_{(\text{Cl}^-)}$ – молярная масса хлорид-иона; $V_{(\text{H}_2\text{O})}$ – объем воды, взятый на анализ.

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. Соблюдение каких условий необходимо для того, чтобы та или иная

реакция осаждения могла быть использована в титриметрическом анализе?

2. Какие стандартные растворы и индикаторы применяют при титровании методом аргентометрии?

3. Какие вещества можно анализировать методом аргентометрии?

4. В каких случаях содержание хлорида нельзя определять методом аргентометрии?

5. Что значит «выразить титр раствора AgNO_3 по NaCl »?

6. Каков порядок титрования при определении серебра по методу Мора?

7. В чем сущность роданометрического метода определения серебра?

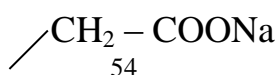
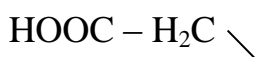
Что является индикатором в этом методе? Почему роданометрическое титрование ведут в кислой среде?

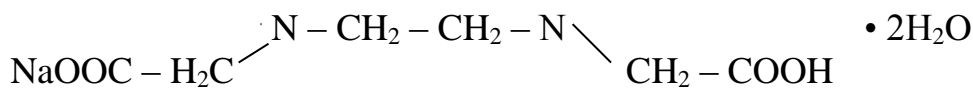
8. Какие осложнения вносят явления адсорбции в титрование по методу осаждения?

Глава 3.5. Комплексометрическое титрование

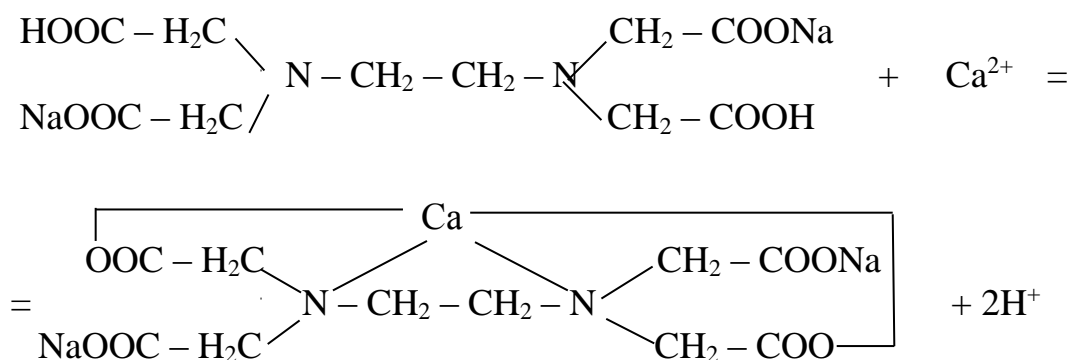
В титриметрическом анализе наряду с реакциями образования малорастворимых соединений применяются также реакции с образованием комплексных соединений. Реакции комплексообразования могут использоваться в титриметрии при условии их протекания с высокой скоростью, стехиометрично и количественно. Связывание 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 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 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 pH 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 № 8

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

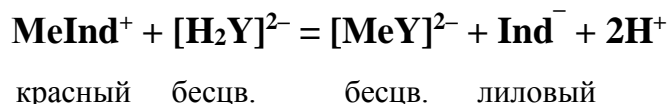
1. Определение содержания кальция в анализируемом образце воды.

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

ной кислоты. Его анион 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 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.

2. Расчет концентрации ионов кальция в анализируемой пробе воды

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

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

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.

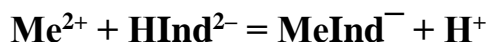
Для получения результатов в мг-экв/л расчет проводят по формуле:

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

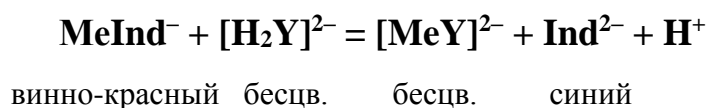
где обозначения те же.

3. Определени содержания магния в анализируемом образце воды.

Для фиксирования точки эквивалентности при определении магния используют индикатор эриохром черный. Эриохром черный в щелочной среде (рН ≈ 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.

4. Расчет концентрации ионов магния в анализируемой пробе воды.

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

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

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:

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

где обозначения те же.

5. Расчет общей жесткости исследуемой воды.

Суммарное содержание солей кальция и магния в воде определяет ее общую жесткость. Она делится на карбонатную и некарбонатную. Первая обу-

словлена 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.

Лабораторная работа № 9

Определение содержания никеля в растворе

Определение основано на титровании раствора соли никеля стандартным раствором ЭДТА с индикатором – мурексидом в среде аммиачного буферного раствора.

Оборудование: мерные колбы на 100 мл; конические колбы для титрования на 250 мл; химические стаканы на 100 и 250 мл; бюретки на 25 мл; пипетки на 20 – 25 мл; воронки; груши резиновые.

Реактивы: стандартизированный раствор трилона Б 0,01М; аммиак NH₃ 10 %-й; дистиллированная вода; индикатор мурексид (кр.); исследуемый раствор соли никеля (II).

Ход работы

1. Подготовка анализируемого раствора соли никеля.

Анализируемый раствор сульфата никеля в мерной колбе на 100 мл доводят водой до метки и перемешивают.

2. Подготовка раствора соли никеля к титрованию.

Пипеткой переносят аликвоту 20 мл раствора в коническую колбу для титрования, прибавляют 70 – 80 мл дистиллированной воды, затем прибавляют 10 мл 10 %-го раствора аммиака и несколько кристаллов индикатора мурексида до желтой окраски. Титруют 0,01М ЭДТА до перехода желтой окраски в сиренево-фиолетовую. Титрование проводят трижды, фиксируя объемы ЭДТА, затраченного на титрование.

3. Расчет массы никеля в анализируемом растворе.

Массу никеля рассчитывают по формуле:

$$m_{(Ni)} = [(C_{(ЭДТА)} \cdot V_{(ЭДТА)}) / 1000] \cdot M_{(Ni)} \cdot (V_k / V_{II}),$$

где: $C_{(ЭДТА)}$ – молярная концентрация стандартного раствора ЭДТА; $V_{(ЭДТА)}$ – объем этого раствора, затраченный на титрование аликвоты анализируемого раствора, содержащего никель; $M_{(Ni)}$ – молярная масса никеля; V_k – объем раствора соли никеля, подготовленного для титрования в конической колбе; V_{II} – объем аликвоты раствора соли никеля взятого для титрования.

Рассчитывают массу никеля для каждого из трех титрований, а затем среднее арифметическое значение трех измерений.

Методические указания: После выполнения экспериментальной части 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? Какое значение при этом имеет величина рН раствора?
3. Какими свойствами обладают индикаторы, применяющиеся в комплексонометрии?

Глава 3.6. Окислительно-восстановительное титрование

Окислительно-восстановительное титрование, также называют редоксиметрическим или оксидиметрическим, оно основано на реакциях окисления и восстановления, связанных с переходом электронов от одного иона (молекулы) к другому.

Каждую окислительно-восстановительную реакцию можно представить как сумму двух полуреакций, одна из которых отражает превращение окислителя, а другая – восстановителя.

Направление окислительно-восстановительных реакций определяется количественной характеристикой относительной силы окислительно-восстановительной системы, и такой характеристикой является величина окислительно-восстановительного потенциала (E).

Фактор эквивалентности ($f_{\text{экв}}$) в окислительно-восстановительном титровании показывает, какая доля частицы эквивалентна одному электрону в полуреакции.

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{э}}$) окислителя или восстановителя зависит от числа принимаемых или отдаваемых электронов в данной реакции и численно равна отношению молярной массы вещества к числу принятых или отданных электронов:

$$M_{\text{э}}(\text{X}) = M(\text{X}) / n,$$

где: $M_{\text{экв}}(\text{X})$ – молярная масса эквивалента; $M(\text{X})$ – молярная масса вещества; n – число принятых или отданных электронов в данной реакции.

При редоксиметрическом титровании концентрации участвующих в реакции веществ или ионов все время изменяются. Таким образом, и окислительно-восстановительный потенциал раствора (E), подобно тому, как при титровании по методу кислотно-основного титрования все время изменяется рН раствора. Если величины окислительно-восстановительных потенциалов, соответствующие различным моментам титрования, наносить на график, то получают кривые титрования, аналогичные кривым, получаемым по методу кислотно-основного титрования. При этом кривые редоксиметрического титрования не зависят от разбавления при одинаковых стехиометрических коэффициентах и это их выгодно отличает, например, от кислотно-основного титрования.

Индикаторы, применяемые в окислительно-восстановительном титровании. Выделяют безиндикаторное титрование и индикаторное. Безиндикаторное титрование возможно, например, при окислении различных восстановителей перманганатом, особенно в кислой среде. Также, например, можно титровать восстановители раствором йода, так как присущая ему темно-бурая окраска исчезает в результате восстановления свободного йода I_2 до I^- и т.д.

В индикаторном редоксиметрическом титровании используют две группы индикаторов:

1. Индикаторы, которые вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем. Точку эквивалентности определяют по исчезновению окраски раствора, если окрашенное соединение было образовано определяемым веществом с индикатором, или по появлению окраски, если окрашенное соединение возникает при взаимодействии индикатора с титрантом.

Например, титрантом является раствор йода, а индикатором крахмал, который дает синюю окраску с йодом в точке эквивалентности; или раствор, содержащий роданид-ионы SCN^- , является индикатором на ионы железа (III), образуя с ними окрашенное соединение красного цвета.

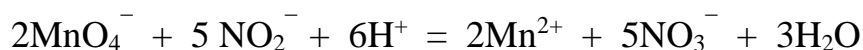
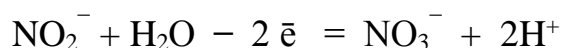
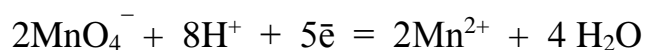
2. Индикаторы, у которых перемена окраски не зависит от специфических

свойств окислителей или восстановителей, реагирующих между собой при титровании, а связана с достижением титруемым раствором определенного окислительно-восстановительного или редокс-потенциала. Эти индикаторы так и называются окислительно-восстановительными или редокс-индикаторами. Примером таких индикаторов являются: дифениламин, ферроин, фенилантрапиловая кислота и др. В окислительно-восстановительном титровании выделяют следующие методы: перманганатометрия, бихроматометрия, иодометрия, броматометрия, цериметрия, ванадатометрия.

Лабораторная работа № 10

Определение процентного содержания нитрита

Нитрит легко окисляется перманганатом калия в кислой среде:



К определенному объему подкисленного перманганата калия, взятому в избытке, приливают определенный объем раствора нитрита натрия, приготовленного в мерной колбе. И если к этой смеси добавить раствор иодида калия, то оставшийся в растворе перманганат калия окислит его и выделится йод, который оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Цель работы: методом оксидиметрического титрования определить процентное содержание нитрита в растворе.

Оборудование: бюретки для титрования; конические колбы на 250 мл; мерные колбы на 100 мл; химические стаканы; мерные пипетки; резиновые груши; воронки стеклянные; палочки стеклянные; капсулаторки; аналитические весы; ступки фарфоровые.

Реактивы: стандартный раствор KMnO_4 0,1н.; стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1н.; раствор 2н. H_2SO_4 ; соль иодид калия KI (кристал.); нитрит натрия NaNO_2 (кристал.).

Ход работы

1. Расчет и приготовление раствора нитрита натрия.

Возьмите такую навеску соли NaNO_2 , чтобы приготовленный раствор был приблизительно той же нормальности, что и стандартный раствор тиосульфата натрия. Для этого рассчитайте массу соли нитрита натрия, необходимую для приготовления 100 мл 0,1н. раствора.

Расчет произведите исходя из формулы нормальности.

2. Приготовление смеси для титрования и титрование стандартным раствором тиосульфата натрия.

В коническую колбу налейте 40 мл стандартного раствора KMnO_4 , затем прибавьте 10 – 15 мл 2н. раствора H_2SO_4 . К полученной смеси пипеткой внесите определенный объем (~ 20 мл) приготовленного раствора нитрита натрия. Колбу закройте пробкой и 5 – 6 мин. осторожно взбалтывайте.

Часть KMnO_4 вступает в реакцию с нитритом, а часть останется неизрасходованной. Для определения избытка KMnO_4 к полученному раствору прибавьте 2 г KI . Смесь перемешайте и выдержите 2 – 3 минуты. Затем разбавьте 100 мл дистиллированной воды и выделившийся йод оттитруйте стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1н. (V_1).

В отдельной конической колбе приготовьте такую же смесь и также оттитруйте стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (V_2).

Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эквивалентный взятому объему раствора нитрита натрия, равен разности полученных объемов ($V_2 - V_1$).

Расчет титра раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по NaNO_2 :

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_2} = (M_{\text{NaNO}_2} \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) / 1000 \text{ (г/мл)}.$$

Расчет массы нитрита в объеме взятой для титрования пробы:

$$m = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_2} \cdot (V_2 - V_1).$$

Полученные данные внесите в таблицу:

№ п/п	Объем раствора нитрита натрия, мл	Объем раствора KMnO_4 , мл	V р-ра тиосульфата натрия 0,1н., мл	$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_2}$, г/мл	m нитрита в 20 мл раствора, г
1	20	40			
2	20	40			

3. Расчет количества нитрита в навеске и определение его процентного содержания.

Вычислите количество нитрита в навеске, учитывая, что из нее приготовлен раствор объемом 100 мл. Подсчитайте количество нитрита в процентах во взятой навеске.

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

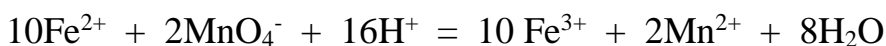
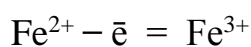
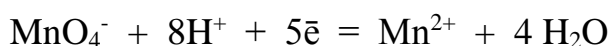
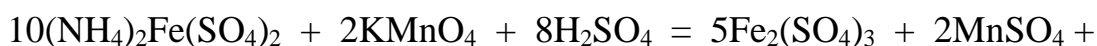
Лабораторная работа № 11

Определение содержания железа (II) в растворе соли Мора

(метод перманганатометрии)

Ионы Fe (II) легко окисляется перманганатом калия в кислой среде. Метод перманганатометрии – один из важнейших методов количественного определения железа (II).

При титровании железа (II) в растворе соли Мора (это двойная соль $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с перманганатом калия в кислой среде протекает по реакции:



Так как ион Fe^{2+} отдает один электрон, то мольная масса эквивалента соли Мора совпадает с величиной его молярной массы:

$$M_{\text{э}} (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 392,11 \text{ г/моль}$$

Цель работы: методом оксидиметрического титрования определить содержание железа (II) в навеске соли Мора.

Оборудование: бюретки для титрования; конические колбы на 250 мл; мерные колбы на 100 мл; химические стаканы; мерные пипетки; резиновые груши; воронки стеклянные; палочки стеклянные; капсулаторки; аналитические весы; ступки фарфоровые.

Реактивы: стандартный раствор KMnO_4 0,1н.; раствор 2н. H_2SO_4 ; соль Мора (кристал.).

Ход работы

1. Расчет и приготовление раствора из соли Мора.

Возьмите навеску соли Мора, чтобы приготовленный раствор был приблизительно той же нормальности, что и стандартный раствор перманганата калия. Для этого рассчитайте массу соли Мора, необходимую для приготовления 0,1н. раствора.

Навеску растертой в ступке соли Мора растворите в небольшом объеме воды без нагревания во избежание окисления Fe^{2+} кислородом воздуха. Полученный раствор перенесите в мерную колбу на 100 мл, подкислите раствор 15 – 20 мл 2н. H_2SO_4 . Долейте воды до метки, закройте и перемешайте.

2. Титрование соли Мора стандартным раствором перманганата калия.

Возьмите пипеткой аликвоту (25 мл) полученного раствора соли Мора и перенесите в коническую колбу для титрования. Прибавьте еще 10 – 15 мл 2н. H_2SO_4 и оттитруйте раствором перманганата калия до получения бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Повторите титрование еще в трех последовательностях. Результаты титрования занесите в таблицу:

№ п/п	Объем раствора соли Мора, мл	Объем раствора KMnO_4 , мл	$V_{\text{ср. р-ра}} \text{KMnO}_4$, мл	$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}}$	m Fe в 25 мл раствора
	25				
	25				
	25				

Рассчитайте титр перманганата калия по железу, а затем массу железа в *25 мл раствора*.

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = M_3(\text{Fe}) \cdot C_3(\text{KMnO}_4) / 1000$$

$$m(\text{Fe}) = T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

3. Расчет количества железа в навеске и его процентное содержание.

Вычислите количество железа во всей навеске, учитывая, что из нее приготовлен раствор объемом 100 мл. Подсчитайте количество железа в процентах во взятой навеске.

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. Какие способы фиксирования конечной точки титрования можно использовать при выполнении лабораторных работ по окислительно-восстановительному титрованию?

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

3. Приведите примеры вспомогательных растворов в перманганатометрии и иодометрии, укажите их роль.

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

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

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

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. Химический анализ: учебник для вузов / И. Г. Зенкевич, С. С. Ермаков, Л. А. Карцова [и др.]. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 444 с. — ISBN 978-5-8114-9169-8. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/187755>
2. Аналитическая химия: учебное пособие / А. И. Апарнев, Т. П. Александрова, А. А. Казакова, О. В. Карунина. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2015. – 92 с. – ISBN 978-5-7782-2710-1. – Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/91705.html>
3. 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>
4. Егорова, О.А. Основы качественного и количественного анализа [Электронный ресурс]: конспект лекций/ Егорова О.А. – Электрон. текстовые данные. – М.: Российский университет дружбы народов, 2013. — 144 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/22231>
5. 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.
6. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учеб.: рек. Мин. обр. РФ. Кн. 1: / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 368 с.
7. 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.
8. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: сборник лабораторных работ для студентов технических направлений дневной и заочной форм

- обучения / – Электрон. текстовые данные. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014. – 62 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/45072>
9. Попова, Л.Ф. Аналитическая химия с основами физико-химического анализа. Лабораторный практикум. Учебно-методическое пособие. / Попова Л.Ф. – Архангельск, 2014. – 114 с.
10. Коваленко, И.А., Супиченко, Г.Н. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. / Ступиченко Г.Н. – Минск: БГТУ, 2005. – 90 с.
11. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: сборник лабораторных работ для студентов технических направлений дневной и заочной форм обучения / – Электрон. текстовые данные. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014. – 62 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/45072>
12. Кудряшова, А.А. Химические реакции в аналитической химии с примерами и задачами для самостоятельного решения [Электронный ресурс]: учебное пособие / Кудряшова А.А. – Электрон. текстовые данные. – Самара: РЕАВИЗ, 2011. – 75 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/10157>
13. Сизова, Л.С. Аналитическая химия. Титриметрический и гравиметрический методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие / Сизова Л.С., Гуськова В.П. – Электрон. текстовые данные. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2006. – 132 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/14355>.
14. Егорова, О.А. Основы качественного и количественного анализа [Электронный ресурс]: конспект лекций / Егорова О.А. – Электрон. текстовые данные. – М.: Российский университет дружбы народов, 2013. – 144 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/22231>.
15. Соколовский, А. Е. 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.
16. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ: учебник для вузов / М. И. Булатов, А. А. Ганеев, А. И. Дробышев [и др.]; Под ред. проф Л. Н. Москвина. – 4-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 584 с. – ISBN 978-5-8114-9165-0. – Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/187743>
17. Юстратова, В.Ф. Аналитическая химия. Количественный химический анализ [Электронный ресурс]: учебное пособие / Юстратова В.Ф., Микилева Г.Н., Мочалова И.А. – Электрон. текстовые данные. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2005. – 161 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/14352>

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ И РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При выполнении лабораторных работ по аналитической химии используются концентрированные кислоты, щелочи, щелочные металлы, токсичные органические вещества. При небрежном отношении к работе возможны несчастные случаи, попадание опасных веществ в глаза, на кожу, ожоги, возникновение пожаров. При работе в химической лаборатории необходимо строго соблюдать требования техники безопасности. Студенты несут ответственность за соблюдение правил поведения в химической лаборатории, техники безопасности при работе с химическими реактивами, посудой, оборудованием.

Все студенты обязаны выполнять **общие правила** поведения в химической лаборатории.

В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ.

Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.

Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус. Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

Перед началом работы в химических лабораториях работающие должны изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

Во время работы студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, нагревательными приборами, стеклянной посудой; меры противопожарной безопасности.

Продолжение приложения 1

1. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

2. Часть реактивов находится на рабочих столах студентов. Это неопасные вещества, не обладающие токсичным действием – растворы кислот, оснований, солей, твердые соли, простые вещества, индикаторы. Вещества, представляющие опасность находятся в вытяжном шкафу – концентрированные кислоты и щелочи, раствор брома в воде, щелочные металлы, горючие или токсичные вещества.

3. Реактивы, находящиеся в вытяжном шкафу нельзя переносить на рабочее место. Все работы с ними необходимо проводить только в вытяжном шкафу. Возле вытяжного шкафа не следует создавать толчею, мешать друг другу.

4. Реактивы сразу после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. Запрещается ходить с реактивами по аудитории.

5. Перед помещением реактивов в пробирку необходимо убедиться в ее чистоте и целостности. Нельзя использовать загрязненную или треснутую посуду.

6. Необходимый объем растворов измеряется мерными пробирками, пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

7. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты вследствие сильного разогревания смеси.

8. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя наклоняться над стаканом во время реакции.

9. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью; водяные бани; спиртовки.

11. Перед зажиганием спиртовки следует убедиться, что она исправна, фитиль вытасчен на нужную высоту, а горловина и держатель фитиля сухие. Если спиртом смочен держатель фитиля и горловина спиртовки, при зажигании может произойти взрыв паров внутри.

1. Спиртовку можно зажигать только спичками, запрещается зажигать одну спиртовку от другой. Гасить спиртовку можно только одним способом – накрывать пламя фитиля колпачком. Нельзя задуть пламя, так как при этом

может произойти небольшой взрыв смеси паров спирта с воздухом и горящий спирт выбросится в лицо.

2. Горящую спиртовку нельзя наклонять, перемещать, ходить с ней по аудитории во избежание разлива и загорания спирта.

3. Пробирки, используемые для нагревания должны быть чистыми, сухими и целыми. Пробирка не должна быть наполнена содержимым более чем на треть.

4. Пробирку закрепляют в держалке в верхней части пробирки. Пробирку с содержимым предварительно прогревают во избежание ее растрескивания. Отверстие пробирки при нагревании должно быть направлено в сторону от всех работающих.

По окончании работы необходимо:

1. Проверить и привести в порядок рабочее место, приборы и аппараты, вымыть руки.
2. Грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе.
3. Содержимое пробирок после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

При возникновении очага возгорания необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю.

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. При возгорании ЛВЖ и ГЖ (спирт, бензол, и др.) применяют песок, накидки, любые огнетушители. Для тушения щелочных и щелочноземельных металлов используют сухой песок или порошковые огнетушители. Применять воду, пенные и углекислотные огнетушители нельзя. Для тушения электроприборов, находящихся под напряжением, применяют накидки, песок, порошковые и углекислотные огнетушители. Нельзя тушить водой и пенными огнетушителями.

При ожогах химическими веществами, особенно кислотами и щелочами, пораженный участок кожи быстро промывают большим количеством воды, затем на обожженное место накладывают примочку: при ожогах кислотой – из 2%-ного раствора пищевой соды, при ожогах щелочью – из слабого 1–2%-ного раствора уксусной кислоты.

При попадании брызг кислоты в глаза, их немедленно нужно промыть большим количеством воды и затем 3%-ным раствором пищевой соды. После этого пострадавшего необходимо немедленно доставить в медпункт.

При порезах рук стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, затем промыть раны 2%-ным раствором перманганата калия или спиртом и, смазав йодной настойкой, забинтовать.

Продолжение приложения 1

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

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 2

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

Измеряемая величина	Средство измерения	Пример записи	Точность измерения
V , мл (при использовании точной мерной посуды)	Пипетка	25,00 мл	$\pm 0,05$ мл
	Бюретка	12,45 мл	
	Мерная колба	100,0 мл	$\pm 0,1$ мл
V , мл (при использовании мерной посуды с ориентировочными делениями)	Мерный стакан	200 мл	
	Мерный цилиндр	15 мл	± 1 мл
	Мензурка	30 мл	
m , 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
m , г	$\pm 0,0001$ г	0,1200 г
V , мл	$\pm 0,05$ мл	12,35 мл
ω , %	$\pm 0,01$ %	8,65 %
ω , [доли ед.]	$\pm 0,0001$	0,0865
Атомная масса, молярная масса, г/моль	С точностью, указанной в таблице Д. И. Менделеева	126,033 г/моль
C , моль/л	4 значащие цифры (цифры, начиная с первой ненулевой)	0,1025 М
ρ^* , г/л		0,09168 г/л
T , $T(A/B)$, г/мл		0,005286 г/мл
n , моль, ммоль		6,728 ммоль

* А. Е. Соколовский, Н. Ф. Шакуро, А. К. Болвако, Е. В. Радион. Аналитическая химия. Лабораторный практику : 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 3
ФАРФОРОВАЯ ПОСУДА



Тигли Высокие



Тигли Низкие



Чаша Испарительная



Кастрюля с носиком



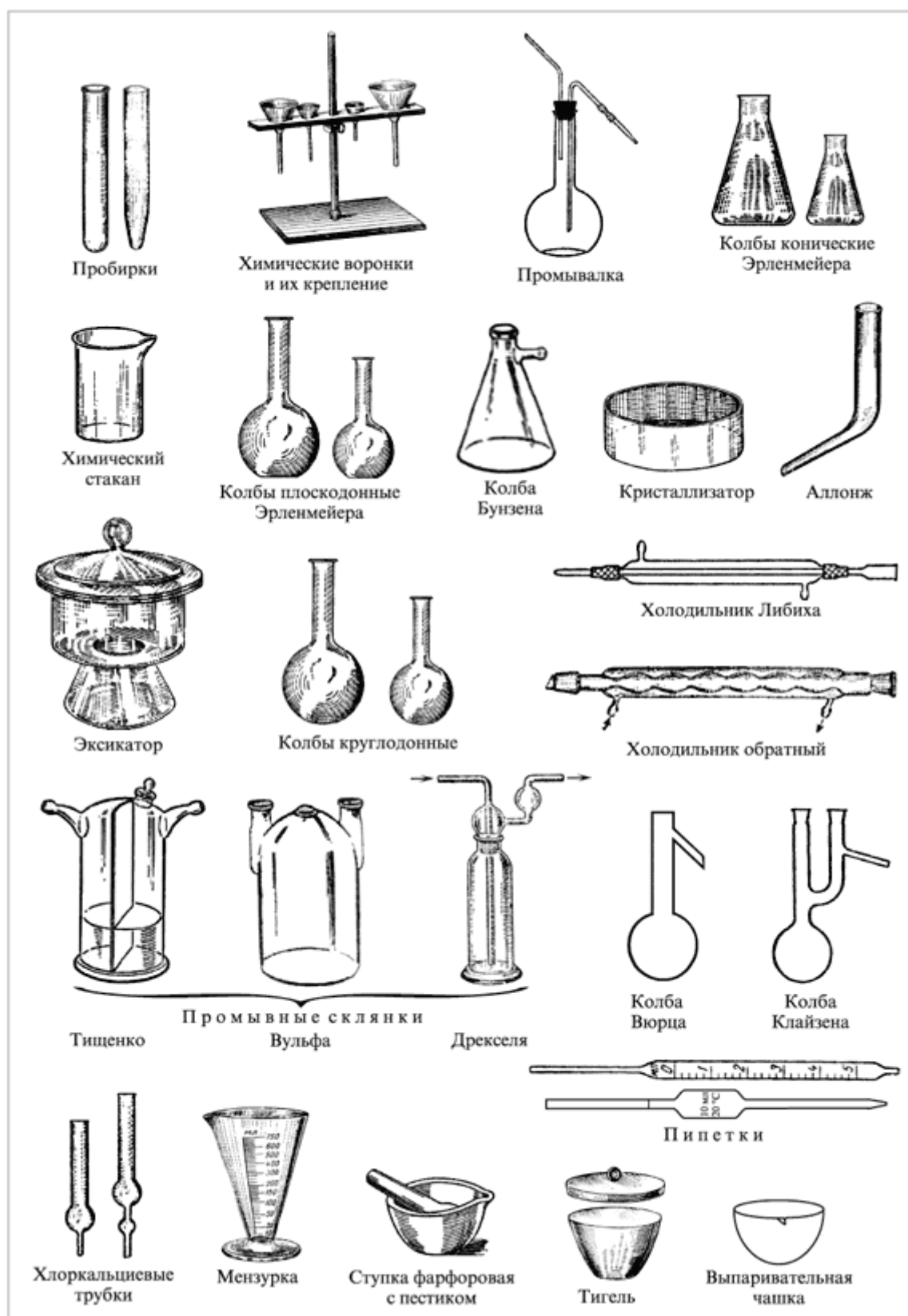
Воронка Бюхнера



Ступка с пестиком

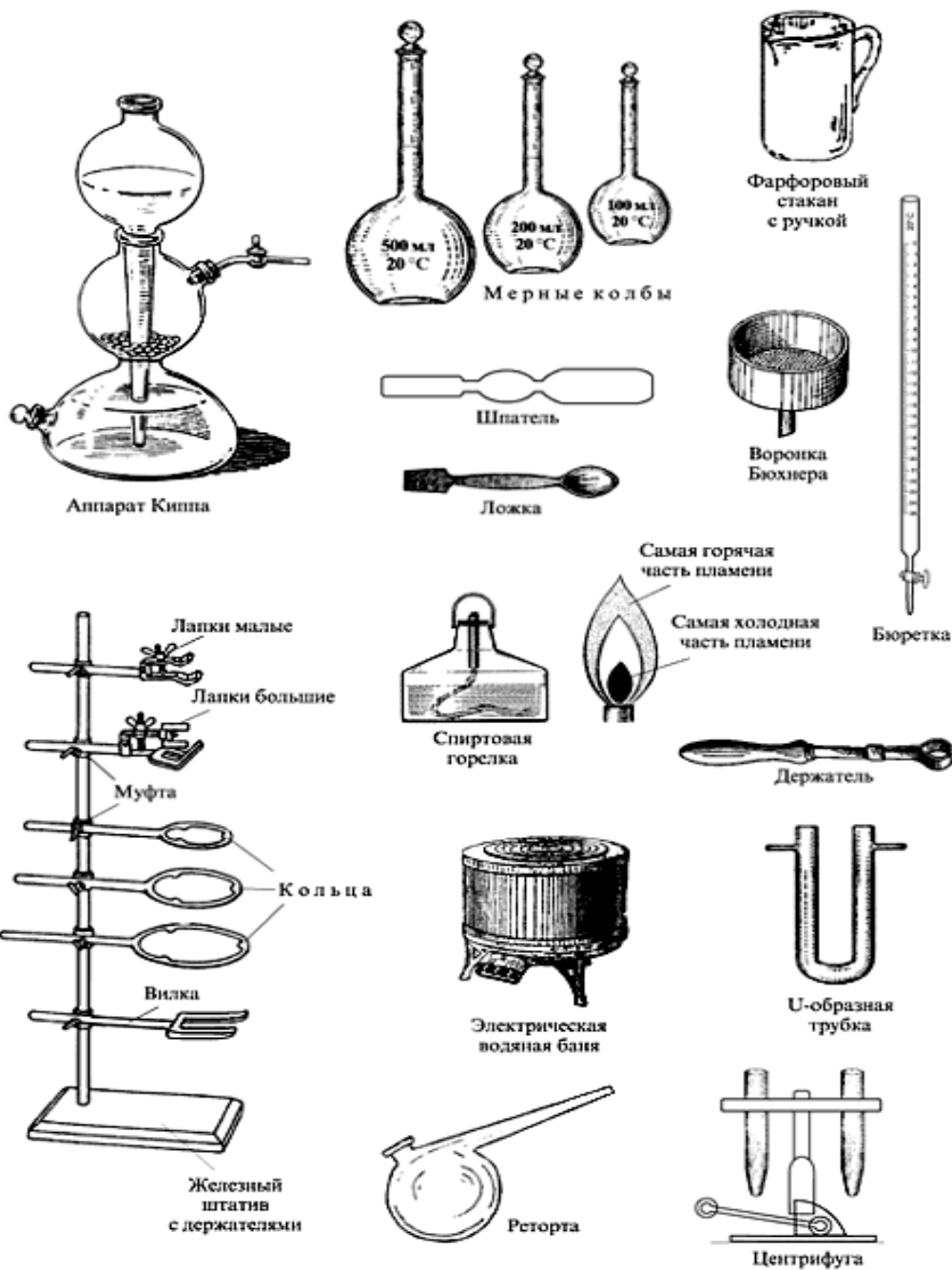
ПРИЛОЖЕНИЕ 4

СТЕКЛЯННАЯ ПОСУДА



ПРИЛОЖЕНИЕ 5

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ ОБЩЕГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ



ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Разделение веществ



Рис. 37. Фильтрация

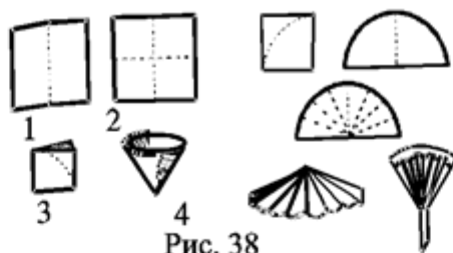


Рис. 38
Приготовление Фильтров
(гладкие и складчатые)



Рис. 41.
Промывалка

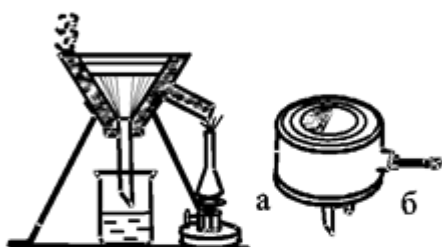


Рис. 39.
Воронки для горячего фильтрования

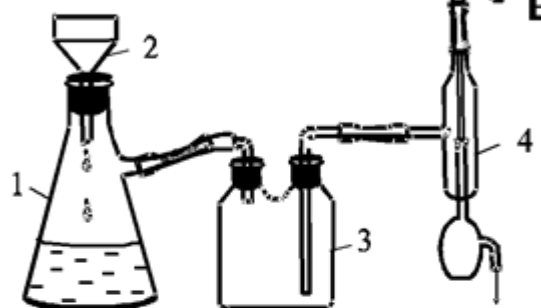


Рис. 40.
Прибор для фильтрования под вакуумом



Рис. 42. Декантация

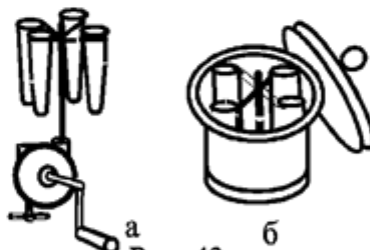


Рис. 43.
Центрифуги



Рис. 44. Разделение
несмешивающихся жидкостей



Рис. 45. Выпаривание

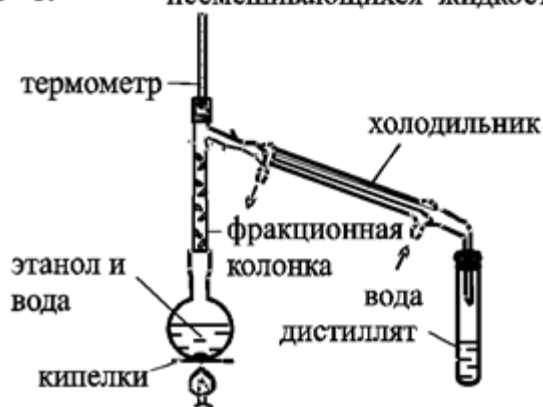
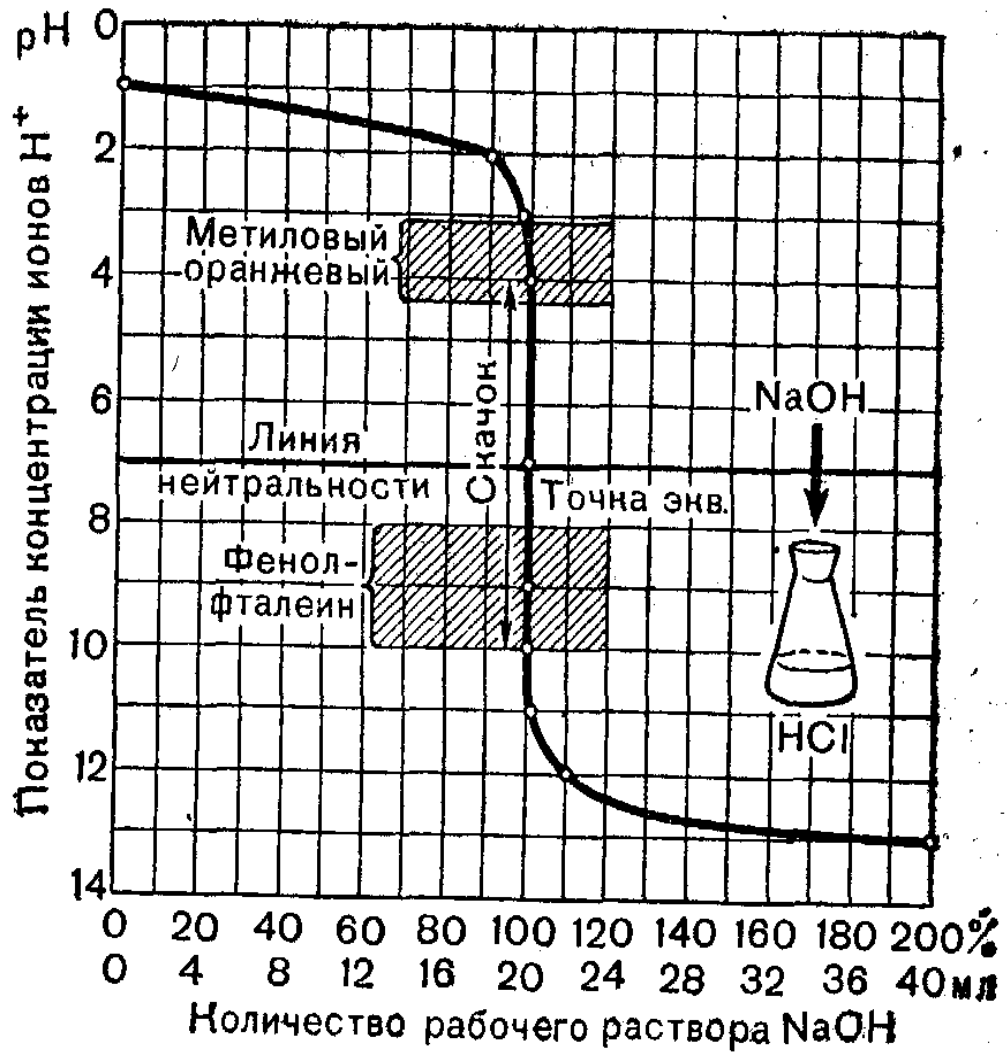


Рис.46. Фракционная перегонка

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

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



ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Растворимость кислот, солей и оснований в воде

Катионы	Анионы										
	ОН ⁻	-	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
H ⁺	Р		Р	Р	Р	М	Р	-	Н	Р	Р
Na ⁺	Р		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
K ⁺	Р		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NH ₄ ⁺	Р		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Mg ²⁺	Н	К	Р	Р	Р	М	Р	Н	ПК	Р	ПК
Ca ²⁺	М	К	Р	Р	Р	М	Р	Н	ПК	М	ПК
Sr ²⁺	М	К	Р	Р	Р	Р	Р	Н	ПК	ПК	ПК
Ba ²⁺	Р	К	Р	Р	Р	Р	Р	Н	ПК	НК	ПК
Sn ²⁺	Н		Р	Р	М	ПК	Р	Н	Н	Р	Н
Pb ²⁺	Н		М	М	М	ПК	Р	Н	Н	Н	Н
Al ³⁺	Н		Р	Р	Р	Г	Р	Г	НК	Р	ПК
Cr ³⁺	Н		Р	Р	Р	Г	Р	Г	Н	Р	ПК
Mn ²⁺	Н		Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	Р	Н
Fe ²⁺	Н		Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	Р	Н
Fe ³⁺	Н		Р	Р	-	-	Р	Г	Н	Р	ПК
Co ²⁺	Н		Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	Р	Н
Ni ²⁺	Н		Р	Р	Р	ПК	Р	Н	Н	Р	Н
Cu ²⁺	Н		Р	Р	-	Н	Р	Г	Н	Р	Н
Zn ²⁺	Н		Р	Р	Р	ПК	Р	Н	Н	Р	Н
Cd ²⁺	Н		Р	Р	Р	ПК	Р	Н	Н	Р	Н
Hg ²⁺	Н		Р	М	НК	НК	Р	Н	Н	Р	Н
Hg ₂ ²⁺	Н		НК	НК	НК	ПК	Р	Н	Н	М	Н
Ag ⁺	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 гидролизуеться при растворении и не существует в контакте с водой
-	вещество вообще не существует

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

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

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРИ 25 °С

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	φ° , В
Li^+	Li (ТВ)	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02
K^+	K (ТВ)	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
Ba^{2+}	Ba (ТВ)	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Sr^{2+}	Sr (ТВ)	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Ca^{2+}	Ca (ТВ)	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Na^+	Na (ТВ)	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}	Mg (ТВ)	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,34
Al^{3+}	Al (ТВ)	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67
Mn^{2+}	Mn (ТВ)	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,05
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
NO_3^-	NO_2 (Г)	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,85
Zn^{2+}	Zn (ТВ)	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}	Cr (ТВ)	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,71
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ТВ)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
Fe^{2+}	Fe (ТВ)	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Cd^{2+}	Cd (ТВ)	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Co^{2+}	Co (ТВ)	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}	Ni (ТВ)	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
NO_3^-	NO (Г)	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
Sn^{2+}	Sn (ТВ)	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Pb^{2+}	Pb (ТВ)	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
CrO_4^{2-}	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\pm 0,00$
NO_3^-	NO_2^-	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
S (ТВ)	H_2S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,14
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,20
SO_4^{2-}	H_2SO_3	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
Cu^{2+}	Cu (ТВ)	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Co^{3+}	Co (ТВ)	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	+0,43
H_2SO_3	S (ТВ)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{Ni}(\text{OH})_3$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,49

Продолжение приложения 10

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	φ° , В
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,51
I_2	2I^-	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,53
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54
MnO_4^-	MnO_2 (ТВ)	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
MnO_4^{2-}	MnO_2 (ТВ)	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,58
BrO_3^-	Br^-	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,60
O_2	H_2O_2	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
H_2SeO_3	Se	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
NO_3^-	NO_2 (Г)	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
NO_3^-	NH_4^+	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
NO_3^-	NO (Г)	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
HNO_2	NO (Г)	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
Br_2 (Ж)	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,08
IO_3^-	I^-	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
MnO_2 (ТВ)	Mn^{2+}	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,34
Cl_2 (Г)	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
ClO_3^-	Cl^-	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
PbO_2 (ТВ)	Pb^{2+}	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
HClO	Cl^-	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
MnO_4^-	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
H_2O_2	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84
F_2 (Г)	2F^-	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Уравнение диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$5,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,7 \cdot 10^{-18}$
$[\text{CdI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 4\text{CNS}^-$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 4\text{CN}^-$	$5,1 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,3 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$6,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$3,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CNS}^-$	$1,3 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,4 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$9,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{CNS})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CNS}^-$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$7,1 \cdot 10^{-16}$

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

Аналитическая химия. Лабораторный практикум. III часть – количественный анализ (гравиметрический и титриметрический методы).
Изд-во АмГУ. Подписано к печати . Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5,11. Тираж 50. Заказ