

Министерство образования и науки Пермского края
ГБПОУ «Уральский химико-технологический колледж»



АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебно-практическое пособие для студентов специальности
18.02.06 Химическая технология органических веществ



Губаха, 2020 г.



РАССМОТРЕНО

на заседании ПЦК 18.02.06, 15.02.07

наименование по приказу

3 10.12.2020г. [Signature]

№ протокола и дата заседания

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по УР

[Signature] Ю.А.Галимова

« 28 » 12 20 20 г

на заседании методического совета

4 23.12.20 [Signature]

№ протокола и дата заседания



Аналитическая химия: лабораторный практикум [Текст]: учебно-практическое пособие для студентов специальности 18.02.06 Химическая технология органических веществ/составитель Л.А.Паршакова. – Губаха: ГБПОУ «УХТК», 2020. – 115 с.

В учебно-практическом пособии изложены теоретические основы качественного химического анализа катионов и анионов, а также количественного анализа химическими (титриметрия и гравиметрия) и физико-химическими (спектрофотометрия, хроматография и потенциометрия) методами. Пособие содержит теоретический экскурс и последовательность выполнения 22 лабораторных работ. Пособие предназначено для студентов 2 курса учреждений среднего профессионального образования, обучающихся по специальности 18.02.06 Химическая технология органических веществ всех форм обучения.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	8
1 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	14
Лабораторная работа №1. «Качественный анализ первой и второй групп катионов»	21
Лабораторная работа №2. «Качественный анализ третьей и четвертой групп катионов»	21
Лабораторная работа №3. «Качественный анализ пятой и шестой групп катионов»	26
Лабораторная работа №4. «Качественный анализ анионов»	26
Лабораторная работа №5. «Анализ неизвестного вещества. Определение катиона и аниона»	
2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	47
2.1 Гравиметрический (весовой) анализ	47
Лабораторная работа № 6. «Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах»	50
Лабораторная работа №7. «Определение содержания железа в растворе методом гравиметрии»	53
2.2 Титриметрический (объемный) метод анализа	58
2.2.1 Метод кислотно-основного титрования. Ацидиметрия. Алкаметрия	62
Лабораторная работа № 8. «Определение содержания щелочи в растворе методом кислотно-основного титрования»	62
Лабораторная работа № 9. «Определение карбонатной жёсткости водопроводной воды методом кислотно-основного титрования»	68
Лабораторная работа № 10. «Определение содержания кислоты в растворе методом кислотно-основного титрования»	70
Лабораторная работа № 11. «Определение содержания органической кислоты в растворе (или образце)»	74
2.2.2 Метод окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия. Иодометрия	76
Лабораторная работа № 12. «Приготовление раствора перманганата калия и его стандартизация по оксалату натрия (щавелевой кислоте)»	76
Лабораторная работа № 13. «Определение содержания железа (II) методом перманганатометрии»	79
Лабораторная работа № 14. «Йодометрическое определение массы меди в растворе»	81
2.2.3 Метод комплексонометрии	85



Лабораторная работа № 15. «Определение содержания кальция методом комплексометрического титрования»	85
Лабораторная работа № 16. «Комплексометрическое определение жесткости воды». «Раздельное определение содержания кальция и магния»	88
2.2.4 Метод осадительного титрования	92
Лабораторная работа № 17. «Определение галогенид-ионов аргентометрическим методом»	92
3 ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	96
3.1 Общая характеристика методов	96
3.1.2 Спектрофотометрия	97
Лабораторная работа №18. «Фотоколориметрическое определение концентрации ионов меди (II) в растворе методом построения градуировочного графика, способом сравнения и методом добавок»	97
3.1.3 Рефрактометрия	103
Лабораторная работа №19. «Графический метод определения вещества рефрактометрическим методом»	103
3.1.4 Хроматография	105
Лабораторная работа № 20.« Количественное определение меди с применением ионообменной хроматографии»	105
Лабораторная работа № 21«Определение этилового спирта в спирто-водном растворе методом газо-жидкостной хроматографии».	106
3.1.5 Потенциометрия	110
Лабораторная работа № 22. «Определение Рн и жесткости воды потенциометрическим методом»	110
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	114

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум по аналитической химии составлен для студентов специальности 18.02.06 Химическая технология органических веществ в соответствии с ФГОС СПО по специальности 18.02.06 Химическая технология органических веществ, утвержденным приказом Министерства образования и науки Российской Федерации, № 436 от 7 мая 2014 г., зарегистрированным Министерством юстиции (№ 32853 от 25 июня 2014 г.) и рабочей программой по учебной дисциплине «Аналитическая химия».

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

Главная цель данного практикума – способствовать активному изучению учебного материала по аналитической химии, выработке практических навыков и развитию умения самостоятельно мыслить при решении задач химического анализа.

Аналитическая химия — это наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы определения химического состава вещества и его строения. Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, а также с отраслями промышленности является одной из существенных особенностей этой науки. Аналитическая химия тесно связана с физикой, неорганической, органической, физической и коллоидной химией, электрохимией, химической термодинамикой, теорией растворов, метрологией, теорией информации.

Современная аналитическая химия включает 2 основных раздела:

- качественный анализ;
- количественный анализ (химические и инструментальные методы);



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

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

В методическом пособии приводятся теоретические сведения по разделам курса аналитической химии: качественный химический анализ (химические методы обнаружения и идентификации представлены на основе кислотно-основной классификации катионов с использованием полу-микро и капельного анализа), химические методы количественного анализа: гравиметрия и титриметрия (рассмотрены теоретические основы кислотно-основного, окислительно-восстановительного, комплексонометрического и осадительного титрования).

Экспериментальная часть включает 22 лабораторные работы, 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.

Работы по гравиметрии и различным методам титриметрии являются многоуровневыми – от типовых до более сложных, предполагающих анализ многокомпонентных смесей, реальных природных и технологических объектов.

Описание лабораторных работ включает краткий теоретический материал, задания и примеры их выполнения и перечень контрольных вопросов по каждой теме.

Перед выполнением каждой лабораторной работы студенты должны овладеть теоретическим материалом, разобраться в химизме реакций, уяснить цель и значимость работы, обосновать методику ее выполнения.

Структурно-логическая схема занятия (повторяется на каждом последующем занятии):

- организационный момент;
- вводный инструктаж;

- изложение материала лабораторной работы;
- самостоятельная работа студентов, которая заключается в подготовке и проведении лабораторной работы;
- отчет о проделанной работе;
- уборка рабочего места.

Отчет по лабораторной работе должен содержать:

- номер и название лабораторной работы;
- цель работы;
- задачи работы;
- оборудование и реактивы;
- алгоритм выполнения работы;
- результаты выполнения лабораторной работы (уточняются в указаниях по выполнению лабораторных работ);
- выводы и ответы на контрольные вопросы.



ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Общие требования

Работа в химической лаборатории связана с использованием ядовитых веществ, электронагревательных приборов, легковоспламеняющихся веществ и поэтому является работой повышенной опасности, требующей предельной аккуратности и соблюдения правил личной гигиены.

Находиться в помещении химической лаборатории студентам разрешается только в присутствии преподавателя. Все работы в лабораториях химии выполняются студентами в присутствии и по разрешению преподавателя.

Перед началом работы необходимо обязательно ознакомиться с инструкцией по технике безопасности и строго соблюдать все ее требования.

Работы, сопровождающиеся выделением ядовитых газов, проводить в вытяжном шкафу.

Работы, связанные с использованием легковоспламеняющихся веществ, проводить вдали от места их хранения и вдали от открытого огня.

При попадании любого раствора на кожные покровы промыть пораженное место большим количеством воды и поставить в известность преподавателя.

Строго запрещается:

- работа с реактивами неизвестного происхождения;
- опробование веществ и растворов на вкус, на ощупь;
- прием пищи и курение в лаборатории;
- использование лабораторной посуды для бытовых целей;
- работа с неисправными нагревательными приборами

При работе в химических лабораториях используется специальная одежда и другие средства индивидуальной защиты:

- халат хлопчатобумажный;
- фартук прорезиненный с нагрудником;
- очки защитные;

– перчатки резиновые.

В химической лаборатории запрещается:

- находиться в верхней одежде, снимать и хранить верхнюю одежду;
- находиться без халата;
- курить в помещениях лаборатории;
- использовать не по назначению лабораторную посуду, оборудование и приспособления.

Требования охраны труда перед началом работы.

Надеть предусмотренную нормами спецодежду и другие средства индивидуальной защиты, застегнуть все пуговицы, убрать волосы под головной убор или заколоть.

Проверить исправность лабораторной посуды и приспособлений.

Разложить все принадлежности для проведения работы в удобном для пользования порядке, не загромождая рабочее место посторонними предметами.

Ознакомиться с физико-химическими свойствами применяемых и образующихся в процессе выполнения лабораторной работы химических веществ и правилами обращения с ними.

Ознакомиться с описанием лабораторной работы.

Требования охраны труда во время работы.

Лабораторные опыты производить при включенной вентиляции.

Лабораторные опыты производить с применением чистой лабораторной посуды. Посуда не должна иметь трещин, сколов и других дефектов. Если работа связана с последующим нагреванием, то следует пользоваться посудой из термостойкого стекла.

При выполнении химических опытов с применением пробирки или колбы следует их держать отверстием «от себя», направляя в сторону от себя и находящихся рядом людей.



Прежде чем взять реактив или раствор для выполнения опыта, следует внимательно прочесть надпись на этикетке.

Твердые сыпучие реактивы разрешается брать из склянок только с помощью ложечек, шпателей и пробирок.

Все работы с ядовитыми и сильнопахнущими веществами, с концентрированными растворами кислот, щелочей, а также упаривание их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18-20 см от его рабочей поверхности.

Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочей, извести, йода и др.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т.п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают кислоту в воду.

С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эфир, бензин, спирты, ацетон и т.д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих, во избежание выброса веществ из пробирки.

Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. При этом нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой прокладки. Особенно осторожно обращайтесь с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

Нельзя нагревать закупоренные любые аппараты и сосуды, кроме тех, которые специально для этого предназначены. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде (она может лопнуть).

При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. При использовании пробиркодержателя необходимо зажимать пробирку ближе к открытому концу.

Нельзя также наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить. Никогда не направляйте открытый конец пробирки к себе или в сторону вашего соседа.

Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы (сумки, шапки и др.), а также вешать в лаборатории верхнюю одежду.

Смешивание или разбавление химических веществ, сопровождающееся выделением тепла, следует производить в термостойкой или фарфоровой посуде.

Во избежание ожогов и поражений от брызг и выбросов не следует низко наклоняться над сосудом, в котором производится опыт. Для определения запаха вещества или газа поток газа следует направлять к носу легким движением руки (с расстояния 15-20 см).

Щелочи, кислоты и другие едкие вещества необходимо набирать в пипетку при помощи резиновой груши. Недопустимо засасывание их в пипетку ртом!

Растворы кислот, щелочей, органических жидкостей следует сливать в сосуд, находящийся в вытяжном шкафу, с надписью «для слива». Запрещается сливать растворы кислот, щелочей, органических жидкостей в раковину.

При выполнении лабораторных работ в химических лабораториях *запрещается:*

- оставлять без присмотра включенные в электросеть электрические плиты и другие нагревательные приборы;
- выносить или вносить в лабораторию какие-либо реактивы или растворы без разрешения преподавателя;
- включать электроприборы и электрооборудование и работать на них без разрешения преподавателя;
- пробовать на вкус реактивы, растворы и принимать пищу и пить напитки в помещениях лаборатории;



- проводить самостоятельно опыты, не предусмотренные определенной работой в настоящее время;
- прикасаться к сильно нагретым приборам и предметам;
- допускать к своему рабочему месту посторонних лиц.

Требования охраны труда в аварийных ситуациях.

Разлитый водный раствор кислоты или щелочи следует засыпать сухим песком при помощи совка, перемесить адсорбент от краев разлива к середине, собрать в полиэтиленовый мешочек и плотно завязать. Место разлива обработать нейтрализующим раствором, а затем промыть водой.

При разливе легко воспламеняющихся жидкостей или органических веществ, погасить открытый огонь спиртовки, жидкость засыпать сухим песком, влажный адсорбент собрать деревянным совком в закрывающуюся тару и проветрить помещение до полного исчезновения запаха.

При разливе низкокипящей жидкости необходимо погасить спиртовки, выключить электроплиты, пролитую жидкость засыпать песком или собрать тряпками, место пролива тщательно промыть водой.

Для удаления осколков разбитой лабораторной посуды следует пользоваться щеткой и совком, запрещается собирать осколки незащищенными руками.

При возгорании легко воспламеняющейся жидкости следует немедленно сообщить об этом преподавателю и приступить к тушению очага возгорания при помощи первичных средств пожаротушения. При необходимости сообщить о пожаре в пожарную часть по телефону «01».

При получении травмы немедленно сообщить об этом преподавателю и оказать первую (доврачебную) помощь:

При порезах рук стеклом удалить из раны видимые осколки стекла пинцетом, обработанным спиртом, промыть рану 2 % раствором перманганата калия и, смазав рану 5 % раствором йода, забинтовать.

При термических ожогах следует сделать примочку из 2 % раствора перманганата калия или 96 % этилового спирта, затем наложить сухую повязку.

При химических ожогах кожи следует удалить вызвавшее ожог вещество соответствующим раствором, затем пораженный участок кожи обработать этиловым спиртом.

При ожогах кислотами обожженное место обильно промывать проточной водой.

При ожогах щелочами после обильной промывки раны проточной водой следует обработать обожженное место 2 % раствором уксусной или борной кислоты.

При попадании на кожу агрессивных органических веществ пораженный участок быстро промыть 96 % этиловым спиртом, а затем смазать мазью от ожогов.

При химических ожогах глаз срочно промыть глаза большим объемом воды, затем 2 % раствором пищевой соды (при попадании кислоты) или 2 % раствором борной кислоты (при попадании щелочи). После этого срочно отправить пострадавшего в медпункт.

Требования охраны труда по окончании работы.

Привести в порядок рабочее место, убрать все химические реагенты в специально отведенные места.

Отработанные растворы реактивов слить в стеклянную тару с крышкой для последующего уничтожения.

Выключить вентиляцию.

Снять спецодежду и другие средства индивидуальной защиты.

Тщательно вымыть руки теплой водой с мылом.



1 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1.1. Основные сведения

Химический анализ основан на использовании химических свойств анализируемого вещества. Задачей *качественного анализа* является ответ на вопрос, из каких элементарных объектов состоит анализируемое вещество.

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема растворов, используемых для анализа, а также от применения техники выполнения эксперимента методы анализа делят на макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды.

При выполнении анализа макрометодом для проведения реакции берут 1-2 мл раствора (не менее 0,1 г сухого вещества) и к испытываемому раствору добавляют не менее 1 мл раствора реактива. При проведении полу-микроанализа анализируемого вещества берут в 20-30 раз, при микроанализе - в 100 раз, а при ультрамикроанализе - в 1000 раз меньше, чем при макроанализе.

Полумикрометод анализа чаще всего применяется при обучении студентов и имеет ряд преимуществ: экономятся время и реагенты, повышается надежность результатов анализа благодаря использованию более специфических и высокочувствительных реактивов, уменьшается расход реактивов и материалов.

Анализ исследуемого вещества можно проводить «мокрым» и «сухим» путем. В первом случае анализ осуществляют в растворах путем добавления соответствующих реактивов. Во втором случае определение состава вещества основано на его способности окрашивать в характерный цвет бесцветное пламя горелки или давать окрашенные «перлы» при сплавлении с бурой.

Открытие отдельных ионов в полумикрометодом производится в основном «мокрым путем». Кроме того, широко используются реакции «сухим путем», микрокристаллоскопические, капельные и др.

Для открытия ионов в растворах применяют различные характерные реакции, которые сопровождаются внешними эффектами - возникновением аналитического сигнала, например изменением цвета раствора, выпадением или растворением осадка, выделением газа. Вещества, с помощью которых откры-

вают ионы, называются реагентами на соответствующие ионы, а происходящие при этом химические превращения - аналитическими реакциями.

Применяемые в качественном анализе реакции должны протекать быстро, отличаться высокой чувствительностью и являться по возможности необратимыми.

Чувствительность реакций характеризуется двумя взаимосвязанными величинами: открываемым минимумом и пределом обнаружения.

Открываемый минимум или абсолютная чувствительность - это минимальное количество компонента, которое может быть открыто с помощью данной реакции. Выражают открываемый минимум в микрограммах (мкг) и обозначают γ :

$$1\gamma = 0.001 \text{ мг} = 10^{-6} \text{ г.}$$

Этот способ выражения чувствительности в настоящее время уже не имеет большого значения.

Предел обнаружения - это наименьшая концентрация (C_{\min}), при которой по данной методике можно обнаружить искомые элементарные объекты с вполне определенной вероятностью (P), обычно равной единице. Предел обнаружения обозначают $C_{\min.p}$ при $P=1$ $C_{\min.1}$ и выражают в г/мл.

Величина, обратная пределу обнаружения, называется *пределом разбавления* ($1/C_{\min}$). Если $C_{\min.1} = 2 \times 10^{-5}$ г/мл, то $1/C_{\min.1} = 5 \times 10^4$ мл/г.

Следовательно, для получения такого раствора один грамм обнаруживаемого вещества надо растворить в 50 л воды.

Для удобства предложено пользоваться отрицательным логарифмом предела обнаружения $pD = \lg C_{\min.1}$. $pD=3-4$ - реакции с высоким пределом обнаружения, $pD=5-6$ - реакции со средним пределом обнаружения, $pD=7-8$ - реакции с низким пределом обнаружения. Чаще всего для обнаружения ионов применяют реакции со средним пределом обнаружения. Чем ниже предел обнаружения, тем чувствительнее аналитическая реакция.



По числу компонентов, взаимодействующих в данных условиях с применяемым реагентом и дающих аналитический сигнал, реакции и реагенты делятся на: групповые, избирательные и специфические.

Групповыми называются реакции, когда с реагентом в данных условиях взаимодействует и дает аналитический сигнал целая группа ионов, реагент называется *групповым*. Например, S^{2-} при $pH=5$ осаждает Ag , Pb , Bi , Cd^{3+} , Sn^{2+} и др. Следовательно, S^{2-} - групповой реагент, а осаждение сульфидов - групповая реакция. Групповые реакции в основном используют для разделения целых групп ионов.

Избирательными (селективными) называются реакции, когда с реагентом в данных условиях взаимодействует и дает аналитический сигнал ограниченное число компонентов, реагент называется *избирательным*. Например, магниевая смесь (аммиачный раствор $MgCl_2$ и NH_4Cl) образует белый мелкокристаллический осадок с двумя ионами PO_4 и AsO_4^{3-} . Избирательные реакции используют как для разделения, так и для обнаружения ионов.

Специфическими называются реакции, когда с реагентом в данных условиях взаимодействует и дает аналитический сигнал один компонент, реагент называется специфическим. Например, с диацетилдиоксимом в аммиачной среде красный осадок образует Ni . Такие реакции очень удобны для обнаружения ионов, но число их ограничено.

Большое значение имеют условия проведения аналитических реакций. При изменении условий (pH раствора, введение маскирующего агента, температура и т.д.) групповые реакции могут стать избирательными, а избирательные специфическими или наоборот. Так, S^{2-} - групповой реагент, но после введения в раствор CN^- - большинство ионов металлов связываются в прочные комплексы, и S^{2-} осаждает только Cd^{2+} и Zn^{2+} . CN^- - маскирующий агент, реакция стала избирательной.

Методы обнаружения ионов:

– *микроскопический анализ* основан на наблюдении под микроскопом характерной формы, цвета и размера кристаллов химически индивидуального вещества, образующихся на предметном стекле;

– *капельный метод* анализа основан на взаимодействии капли анализируемого раствора и капли реагента. Реакции выполняются на фильтровальной бумаге или капельной пластинке четырьмя способами: наложением капель реагента и исследуемого раствора, нанесением капель образца на реактивную бумагу, нанесением реактива на поверхность образца, выделением газов с их последующим воздействием на реактивную бумагу или на каплю реагента;

– *дробный анализ* - обнаружение компонентов в отдельных порциях анализируемого раствора без предварительного отделения мешающих компонентов. При этом для подавления мешающих сигналов соответствующие компоненты маскируют. Обычно не удается устранить влияние всех мешающих компонентов введением в раствор одного агента, поэтому, учитывая свойства мешающих ионов, необходимо подобрать несколько маскирующих агентов, что и является основной трудностью при проведении анализа данным методом;

– *систематический анализ* - разделение компонентов с помощью групповых реагентов на несколько групп, с последующим разделением в рамках каждой группы. При этом получают растворы, содержащие по одному или два иона, которые используют для обнаружения этих ионов с помощью реакций, являющихся в данных условиях специфическими. Данный метод анализа трудоемкий и длительный, но при тщательном соблюдении методики обеспечивает получение надежных результатов.

Анализ катионов можно проводить как дробным, так и систематическим методами, а также комбинированным дробно-систематическим методом, при котором большинство катионов стараются обнаружить дробным методом. В систематическом ходе анализа, проводимом после дробных испытаний, обнаруженные ионы только отделяют от других, а в повторном их обнаружении уже нет необходимости. Такой ход анализа позволяет значительно сократить общую продолжительность анализа.



Для проведения систематического анализа катионов разработаны десятки различных схем. Все варианты обычно подразделяют на сероводородные и бессероводородные методы.

Сероводородными методами называют такие, в которых осаждение некоторых групп катионов осуществляют с помощью сероводорода. Ряд групп выделяют с помощью других групповых реагентов. Существенным недостатком данного метода является ядовитость сероводорода.

Бессероводородные методы подразделяются на две группы. К первой группе относятся методы, в которых сульфид-ионы (S^{2-}), необходимые для осаждения групп, получают путем гидролитического разложения соединений, содержащих серу в степени окисления -2. В бессероводородных методах второй группы используется различная растворимость хлоридов, сульфатов, фосфатов, гидроксидов и т.п., например, разделение катионов по кислотнo-щелoчному методу.

Кислотно-основная классификация катионов.

I группа катионов - *растворимая* (Na^+ , K^+ , NH_4). Группового реагента нет.

II группа катионов - *хлоридная* (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}). Групповой реагент - 2н HCl осаждает соответствующие хлориды.

III группа катионов - *сульфатная* (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Групповой реагент - 2н H_2SO_4 осаждает соответствующие сульфаты.

IV группа катионов - *амфотерная* (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+4+} , As^{3+5+}). Групповой реагент - 2н NaOH образует растворимые в избытке реагента гидроксиды.

V группа катионов - *гидроксидная* ($Fe^{2+ 3+}$, Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $Sb^{3+ 5+}$). Групповой реагент - 2н NaOH осаждает соответствующие гидроксиды.

VI группа катионов - *аммиакатная* (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}). Групповой реагент - 2н NH_4OH образует гидроксиды, растворимые в избытке реагента с образованием аммиакатов.

Качественный анализ анионов.

В отличие от катионов почти все анионы можно открыть дробным методом в отдельной порции исследуемого раствора в присутствии других анионов. Поэтому последовательность обнаружения отдельных анионов не имеет принципиального значения, хотя целесообразно все же сначала обнаружить менее стойкие анионы, а также те анионы, которые в большей мере мешают обнаружению других ионов. Анализ обычно начинают с предварительных опытов, в которых выясняют отношение содержащихся в исследуемом образце анионов к некоторым окислителям, восстановителям и осадителям. На основании оценки результатов, полученных при проведении предварительных испытаний, принимают решение о дальнейшем ходе анализа.

Групповые реагенты применяются не для разделения групп анионов, а только для их обнаружения. Если какая-либо группа отсутствует, ее групповой реагент с анализируемым раствором не дает аналитического сигнала, то в этом случае отпадает необходимость проводить реакции на отдельные анионы данной группы.

По окислительно-восстановительным свойствам все анионы можно разделить на следующие группы (табл. 1).

Таблица 1 - Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам

Анионы	Характеристика группы	Групповой реагент
Ионы-восстановители: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, S^{2-} ; I^- , Br^- , Cl^-	Ионы-восстановители восстанавливают в кислой среде перманганат-ионы и тем самым обесцвечивают раствор (хлорид-ион обесцвечивает MnO_4^- при нагревании)	0.01н раствор перманганата калия (KMnO_4), подкисленный серной кислотой (H_2SO_4)
Ионы-окислители: NO_3^- , NO_2^- , CrO_4^{2-}	Ионы-окислители окисляют иодид-ионы в кислой среде до свободного иода и окрашивают дифениламин в синий цвет	Раствор иодида калия (КJ), подкисленный серной кислотой (H_2SO_4), Раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте (H_2SO_4)
Индиферентные ионы: CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}		Нет



Все анионы в зависимости от отношения их к двум групповым реагентам хлориду бария $BaCl_2$ и нитрату серебра $AgNO_3$ можно разделить на три группы (табл.2).

Таблица 2 - Классификация анионов по отношению к групповым реагентам

Анали- ческая группа	Анионы	Характеристика группы	Групповой Реагент
I	Сульфат-ион SO_4^{2-} Сульфит-ион SO_3^{2-} Тиосульфат- ион $S_2O_3^{2-}$ Фосфат-ион PO_4^{3-} Хромат-ион CrO_4^{2-} Карбонат-ион CO_3^{2-} Оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$ Борат-ионы BO_2^- $B_4O_7^{2-}$	Соли бария не растворимы в воде	Хлорид бария ($BaCl_2$) в нейтральной среде
II	Хлорид-ион Cl^- Бромид-ион Br^- Иодид-ион I^- Сульфид-ион S^{2-}	Соли серебра не раство- растворимы в воде и азотной кислоте	Нитрат серебра ($AgNO_3$) в при- сутствии азотной Кислоты HNO_3
III	Нитрат-ион NO_3^- Нитрит-ион NO_2^- Ацетат-ион $C_2H_3O_2^-$		Нет

Лабораторная работа №1

«Качественный анализ первой и второй групп катионов»

1. *Цель работы:* Практическое знакомство с методами качественного химического анализа, его особенностями и приемами проведения.

2. *Задачи:* Прodelать частные реакции на катионы I-II групп кислотно-основной классификации.

3. *Оборудование и реактивы.*

3.1 Растворы солей, содержащих катионы: NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} .
Сухие соли: хлориды или нитраты натрия, калия, кальция и бария; PbO_2 .

3.2 Групповой реагент - 2н HCl

3.3 Частные реагенты (растворы): $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ + KOH (реагент Несслера), KJ , K_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, гексацианоферрат калия (желтая кровавая кровь) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, едкие щелочи NaOH и KOH , иодид калия KI , гидроксид аммония NH_4OH , азотная кислота HNO_3 , уксусная кислота CH_3COOH .

3.4 Штатив, пробирки, водяная баня, спиртовка.

4. *Порядок выполнения работы.*

4.1 Частные реакции на катионы первой группы.

I группа катионов - *растворимая* (Na^+ , K^+ , NH_4). Группового реагента нет.

4.1.1 Реакции катионов аммония (NH_4).

Опыт 1. Реакции со щелочами.

При нагревании аммонийных солей с едкими щелочами NaOH и KOH выделяется аммиак, который легко узнать по запаху или по посинению влажной красной лакмусовой бумажки.

К 2-3 каплям раствора или крупинке сухой соли аммония в пробирке прибавляют 3-4 капли щелочи и, держа влажную красную или фиолетовую лакмусовую бумажку у отверстия пробирки, нагревают ее на водяной бане. Наблюдают изменение цвета лакмусовой бумажки.

Опыт 2. Реакция с реагентом Несслера.



Реактив Несслера (смесь $K_2[HgJ_4]$ с KOH) дает с ионами аммония красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония:



К 1-2 каплям раствора соли аммония приливают 5-6 капель воды и 1-2 капли реактива Несслера. Наблюдают образование оранжево-коричневого осадка.

4.1.2 Реакции катионов калия (K).

Опыт 3. Реакция окрашивания пламени.

Платиновую или нихромовую проволочку, впаянную в стеклянную палочку, сначала очищают неоднократным смачиванием в концентрированной соляной кислоте и прокаливанием в пламени горелки до тех пор, пока пламя не перестанет окрашиваться (можно воспользоваться очищенным графитовым стержнем простого карандаша). Очищенную проволочку опускают в раствор KCl или, смочив в концентрированной HCl , прикасаются к какой-либо другой твердой соли калия и вносят сначала в основание пламени горелки, а затем переводят в часть пламени с наивысшей температурой. Наблюдают окрашивание пламени горелки в фиолетовый цвет через синее стекло, поглощающее желтый цвет пламени, окрашенного следами натрия.

4.1.3 Реакции катионов натрия (Na).

Опыт 4. Реакция окрашивания пламени.

Соли натрия окрашивают бесцветное пламя горелки в желтый цвет. Реакция выполняется так же, как и для калия.

4.2 Действие группового реагента (2н HCl) и частные реакции на катионы второй группы.

II группа катионов - *хлоридная* (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}). Групповой реагент - 2н HCl осаждает соответствующие хлориды.

4.2.1 Реакции катионов свинца (Pb).

Опыт 5. Реакция с соляной кислотой.

К 2-3 каплям раствора соли свинца прибавляют столько же соляной кислоты. К раствору с осадком приливают 5-6 капель дистиллированной воды и

нагревают на кипящей водяной бане. Наблюдают растворение осадка и постепенное его выпадение при охлаждении раствора.

НС1 с ионами свинца образует белый осадок хлорида свинца, растворимый в горячей воде.

Опыт 6. Реакция с иодидом калия.

К 2-3 каплям раствора нитрата свинца прибавляют столько же иодида калия. В полученный раствор с осадком приливают 8-10 капель уксусной кислоты и смесь нагревают до полного растворения осадка. После этого пробирку с раствором охлаждают под краном с водой или ставят пробирку в штатив для постепенного охлаждения. Наблюдают выпадение осадка в виде золотисто-желтых чешуек. К осадку добавляют несколько капель раствора иодида калия и наблюдают растворение осадка: $PbJ_2 + 2KJ = K_2(PbJ_4)$.

KJ с ионами свинца образует желтый осадок, растворимый в горячей воде, избытке иодида калия и уксусной кислоте.

4.2.2 Реакции катионов серебра (Ag^+).

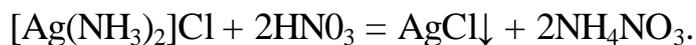
Опыт 7. Реакция с соляной кислотой.

К 2-3 каплям раствора нитрата серебра прибавляют 2-3 капли раствора соляной кислоты. К раствору с осадком прибавляют 5-6 капель раствора аммиака и встряхивают смесь. Наблюдают растворение осадка. К полученному раствору приливают несколько капель азотной кислоты. Наблюдают выпадение осадка хлорида серебра.

НС1 с ионами серебра образует белый осадок хлорида серебра, который не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется в гидроксиде аммония с образованием комплексной соли:



При подкислении азотной кислотой комплексная соль разрушается и снова выпадает осадок хлорида серебра:



Опыт 8. Реакция с хроматом калия.



К 1-2 каплям раствора нитрата серебра приливают столько же раствора хромата калия. Наблюдают выпадение осадка хромата серебра.

K_2CrO_4 с ионами серебра образует кирпично-красный осадок хромата серебра, который растворяется в азотной кислоте и гидроксиде аммония, но не растворяется в уксусной кислоте.

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради по форме, приведенной в таблице (табл. 1) и сделайте общий вывод по работе.

Таблица 1 - Результаты эксперимента

№ п/п	Определяемый компонент (катион)	Реагент	Аналитический сигнал	Уравнение реакции (молекулярные и / или ионные)	Примечание (напр. растворимость осадков)
1	NH_4^+	Гидроксид натрия NaOH	При нагрев, запах аммиака NH_3	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaCl}$ $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}$ $\text{NH}_4\text{OH} \xrightarrow{t} \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Цвет лакмусовой бумажки изменяется на .
2	NH_4^+	Реактив Несслера (смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ с KOH)	оранжево-коричневый осадок - иодид оксид-мер-	$\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{K}_2[\text{HgI}_4] + 4\text{KOH} = [\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]\text{I} + 3\text{H}_2\text{O} + 7\text{KI} + \text{KCl}$	
3	K^+	Пламя горелки	Окрашивание пламени в фиолетовый цвет		
4	Na^+	Пламя горелки	Окрашивание пламени в желтый		
5	Pb^{2+}	Соляная кислота, HCl	Белый осадок хлорида свинца PbCl_2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{HNO}_3$ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2$	Осадок растворим в горячей воде
6	Pb^{2+}	Иодид калия, KI			
7	Ag^+	Соляная кислота HCl			
8	Ag^+	Хромат калия K_2CrO_4			



Лабораторная работа №2

«Качественный анализ третьей и четвертой групп катионов»

1. *Цель работы:* Практическое знакомство с методами качественного химического анализа, его особенностями и приемами проведения.

2. *Задачи:* Прodelать частные реакции на катионы III –IV групп кислотно-основной классификации.

3. *Оборудование и реактивы.*

3.1 Растворы солей, содержащих катионы: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+4+} , As^{3+5+} .

3.2 Групповой реагент - 2н H_2SO_4 и 2н NaOH

3.3 Частные реагенты (растворы): $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, едкие щелочи NaOH и KOH , спиртовый раствор ализарина $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - ферроцианид калия

3.4 Штатив, пробирки, водяная баня, спиртовка

4. *Порядок выполнения работы.*

4.1 Действие группового реагента (2н H_2SO_4) и частные реакции на катионы третьей группы.

III группа катионов - *сульфатная* (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}). Групповой реагент - 2н H_2SO_4 осаждает соответствующие сульфаты.

4.1.1 Реакции катионов кальция (Ca).

Опыт 1. Реакция с серной кислотой.

К 2-3 каплям раствора соли кальция приливают столько же серной кислоты. Ион SO_4 с ионами кальция дает осадок только в концентрированных растворах солей кальция, так как CaSO_4 заметно растворим в воде и в кислотах.

Опыт 2. Реакция с оксалатом аммония.

К 1-2 каплям раствора соли кальция прибавляют такое же количество раствора оксалата аммония. Наблюдают выпадение осадка оксалата кальция.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами кальция образует белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция (CaC_2O_4), который растворим в сильных кислотах и

нерастворим в уксусной кислоте. Этой реакцией открывают ион кальция только после удаления иона бария, так как последний дает аналогичный осадок.

Опыт 3. Реакция окрашивания пламени.

Летучие соли кальция окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

4.1.2 Реакции катионов бария (Ba).

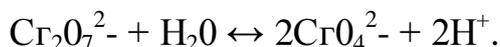
Опыт 4. Реакция с серной кислотой.

К 2-3 каплям раствора соли бария приливают столько же серной кислоты. Серная кислота образует с ионами бария нерастворимый в кислотах и щелочах белый осадок $BaSO_4$

Опыт 5. Реакция с бихроматом калия.

К 2-3 каплям раствора соли бария приливают 1-2 капли ацетата натрия и 2-3 капли раствора бихромата калия.

$K_2Cr_2O_7$ с ионами бария образует желтый осадок хромата бария $BaCrO_4$. Это объясняется тем, что в растворе $K_2Cr_2O_7$ всегда присутствуют ионы CrO_4^{2-} , образующиеся из ионов $Cr_2O_7^{2-}$:



При введении ионов бария образуется осадок $BaCrO_4$ как менее растворимой соли по сравнению с $BaCr_2O_7$.

Другие катионы третьей группы осадка с бихроматом калия не образуют.

Опыт 6. Реакция окрашивания пламени.

Летучие соли бария, например $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, окрашивают бесцветное пламя горелки в зеленый цвет.

4.2 Действие группового реагента (2н NaOH) и частные реакции на катионы четвертой группы.

IV группа катионов - амфотерная (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+4+} , As^{3+5+}).

Групповой реагент - 2н NaOH образует растворимые в избытке реагента гидроксиды.

4.2.1 Реакции катионов алюминия (Al).



Опыт 7. Реакция с гидроксидом натрия.

К 5-6 каплям раствора соли алюминия прибавляют 1-2 капли раствора щелочи. Наблюдают образование осадка гидроксида алюминия. Содержимое пробирки взбалтывают и делят на две части. Испытывают растворимость осадка в соляной кислоте и избытке щелочи.

NaOH с ионами алюминия дает белый аморфный осадок $Al(OH)_3$, который растворяется и в кислотах и в щелочах, вследствие амфотерности гидроксида алюминия:



Опыт 8. Реакция с гидроксидом аммония.

К 2 каплям раствора соли алюминия приливают 3-4 капли раствора гидроксида аммония и нагревают. NH_4OH осаждает ионы алюминия в виде $Al(OH)_3$.

Опыт 9. Капельная реакция с ализарином.

Наносят каплю раствора соли алюминия на полоску фильтровальной бумаги и держат ее над концентрированным раствором гидроксида аммония 1-2 минуты для образования $Al(OH)_3$. Добавляют каплю спиртового раствора ализарина ($C_{14}H_8O_4$) и снова держат в парах аммиака. Розово-красное пятно на фиолетовом фоне - признак присутствия ионов алюминия. Если фильтровальную бумагу осторожно подсушить, аммиак улетучивается и фиолетовый фон заменяется желтым, на котором ярче выступает красное окрашивание.

Ализарин в щелочном растворе с ионами алюминия дает соединение красного цвета -алюминиевый лак.

4.2.2 Реакции катионов хрома (Cr^{3+}).

Опыт 10. Реакция с гидроксидом натрия.

К 5-6 каплям раствора соли хрома прибавляют 1-2 капли раствора щелочи. Полученный осадок делят на две части; к одной части приливают еще 3-4 капли щелочи, к другой - кислоты. Наблюдают растворение осадка в обоих случаях.

NaOH с ионами хрома образует осадок гидроксида хрома Cr(OH)₃ серо-зеленого цвета, который, как и Al(OH)₃, обладает амфотерными свойствами и растворяется в кислотах и щелочах:



Опыт 11. Реакция с гидроксидом аммония.

К 1-2 каплям раствора соли хрома приливают 1-2 капли гидроксида аммония. NH₄OH с ионами хрома образует осадок гидроксида хрома, который частично растворяется в избытке NH₄OH с образованием комплексного соединения:



4.2.3 Реакции катионов цинка (Zn).

Опыт 12. Реакция с гидроксидом натрия.

К 2-3 каплям раствора соли цинка прибавляют сначала 1 каплю раствора щелочи, а затем его избыток. Наблюдают выпадение и последующее растворение осадка.

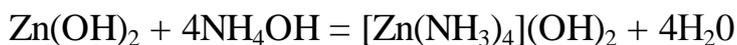
NaOH из растворов солей цинка осаждает студенистый осадок гидроксида цинка Zn(OH)₂, который обладает амфотерными свойствами и поэтому растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



Опыт 13. Реакция с гидроксидом аммония.

К 2-3 каплям раствора соли цинка прибавляют сначала 1 каплю раствора гидроксида аммония, а затем его избыток. Наблюдают выпадение осадка и последующее его растворение.

NH₄OH с ионами цинка дает осадок гидроксида цинка, который растворяется в избытке реактива и в солях аммония. В присутствии солей аммония NH₄OH совсем не осаждает ионов цинка.

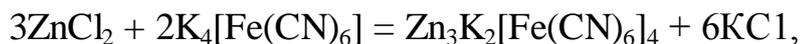


Опыт 14. Реакция с ферроцианидом калия.

К 3-4 каплям раствора соли цинка прибавляют столько же реактива и смесь нагревают до кипения.



$K_4[Fe(CN)_6]$ - ферроцианид калия или гексациано-(II) феррат калия - с ионами цинка образует белый осадок ферроцианида калия и цинка:



Осадок не растворим в кислотах, но растворяется в щелочах. Ионы алюминия и хрома не мешают этой реакции.

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради по форме, приведенной в таблице (табл. 2) и сделайте общий вывод по работе.

Таблица 2- Результаты эксперимента

№ п/п	Определяемый катион	Реагент	Аналитический сигнал	Уравнение реакции	Примечание
1	Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	Белый кристаллический осадок	$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$	Осадок нерастворим в уксусной кислоте.
2	Ca^{2+}				
3	Ca^{2+}				
4	Ba^{2+}				
5	Ba^{2+}				
6	Ba^{2+}				
7	Al^{3+}				
8	Al^{3+}				
9	Al^{3+}				
10	Cr^{3+}				
11	Cr^{3+}				
12	Zn^{2+}				
13	Zn^{2+}				
14	Zn^{2+}				

Лабораторная работа №3

«Качественный анализ пятой и шестой групп катионов»

1. *Цель работы:* Практическое знакомство с методами качественного химического анализа, его особенностями и приемами проведения.

2. *Задачи:* Прodelать частные реакции на катионы V - VI групп кислотно-основной классификации.

3. *Оборудование и реактивы.*

3.1 Растворы солей, содержащих катионы: $\text{Fe}^{2+ 3+}$, Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $\text{Sb}^{3+ 5+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}

3.2 Групповой реагент - 2н NaOH и 2н NH_4OH

3.3 Частные реагенты (растворы): едкие щелочи NaOH и KOH, гидроксид аммония NH_4OH , ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, раствор роданида калия или аммония KCNS и NH_4CNS , диоксид свинца PbO_2 , гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 .

3.4 Штатив, пробирки, водяная баня, спиртовка

4. *Порядок выполнения работы.*

4.1 Действие группового реагента (2н NaOH) и частные реакции на катионы пятой группы.

V группа катионов - *гидроксидная* ($\text{Fe}^{2+ 3+}$, Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $\text{Sb}^{3+ 5+}$). Групповой реагент - 2н NaOH осаждает соответствующие гидроксиды.

4.1.1 Реакции катионов трехвалентного железа (Fe).

Опыт 1. Реакция с гидроксидом натрия и гидроксидом аммония.

К 2-3 каплям раствора соли железа (III) прибавляют столько же раствора щелочи. Наблюдают образование осадка гидроксида железа красно-бурого цвета.

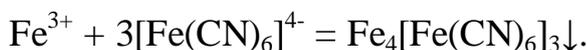
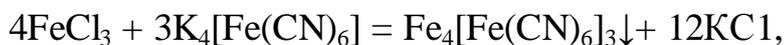
NaOH или NH_4OH с ионами железа (III) дают красно-бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, растворимый в кислотах, но не растворимый в избытке щелочей и гидроксиде аммония.

Опыт 2. Реакция с ферроцианидом калия.



К 1-2 каплям раствора соли железа (III) прибавляют столько же HCl и 2-3 капли раствора ферроцианида калия.

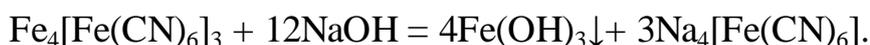
$K_4[Fe(CN)_6]$ с ионами трехвалентного железа образует темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Это характерная реакция на ион Fe. При действии избытком реактива получается растворимая форма «берлинской лазури»:



Осадок не растворим в кислотах, но разлагается щелочами с образованием $Fe(OH)_3$:



Опыт 3. Реакция с роданидом калия или аммония.

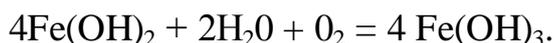
К 2-3 каплям раствора железа (III) прибавляют 1-2 капли раствора роданида калия или аммония.

KCNS и NH_4CNS с ионами железа (III) образуют роданид железа $Fe(CNS)_3$ кроваво-красного цвета, хорошо растворимый в воде.

4.1.2 Реакции катионов двухвалентного железа (Fe).

Опыт 4. Реакция с гидроксидом натрия.

К 2-3 каплям раствора железа (II) прибавляют столько же раствора щелочи. NaOH с ионами двухвалентного железа образуют осадок гидроксида железа (II) серо-зеленоватого цвета $Fe(OH)_2$, который растворим в кислотах и в солях аммония, легко окисляется кислородом воздуха в гидроксид железа (III) бурого цвета:

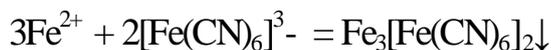


Опыт 5. Реакция с феррицианидом калия.

К 2-3 каплям раствора соли двухвалентного железа прибавляют 1-2 капли раствора соляной кислоты и 2-3 капли реактива.

$K_3[Fe(CN)_6]$, - феррицианид калия или гексациано- (III) феррат калия - с ионами двухвалентного железа образует темно-синий осадок турнбулевой сини:



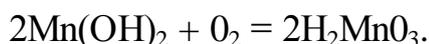


4.1.3 Реакции катионов марганца (Mn).

Опыт 6. Реакция с гидроксидом натрия и гидроксидом аммония.

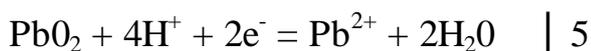
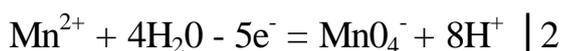
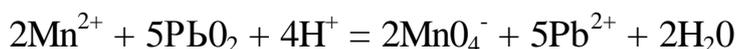
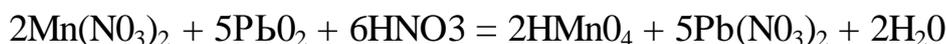
К 2-3 каплям раствора соли двухвалентного марганца прибавляют столько же реактива. Наблюдают изменение окраски осадка при стоянии.

NaOH и NH₄OH с ионами Mn²⁺ образуют белый осадок гидроксида Mn(OH)₂, растворимого в кислотах, но не растворимого в щелочах и гидроксиде аммония. Осадок на воздухе быстро бурет вследствие окисления кислородом воздуха до марганцоватистой кислоты:



Опыт 7. Реакция окисления Mn²⁺ до MnO₄⁻ диоксидом свинца в присутствии азотной кислоты при нагревании.

В пробирку помещают 2-3 крупинки PbO₂, прибавляют 4-5 капель концентрированной азотной кислоты и смесь нагревают на водяной бане. К окислительной смеси прибавляют 1 каплю раствора MnSO₄ или Mn(NO₃)₂ (но не MnCl₂, т.к. ионы хлора мешают реакции), перемешивают стеклянной палочкой и снова нагревают.



В присутствии большого количества марганца реакция не удастся, так как образовавшаяся вначале HMnO₄ восстанавливается ионами Mn²⁺ до H₂MnO₃, и вместо фиолетово-розовой окраски появляется бурый осадок H₂MnO₃.

4.1.4 Реакции катионов магния (Mg).

Опыт 8. Реакция с гидроксидом натрия.

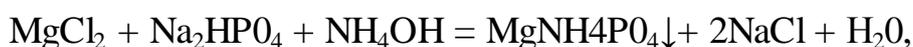
К 2-3 каплям раствора соли магния приливают столько же раствора щелочи.



NaOH образует с ионами Mg^{2+} белый аморфный осадок гидроксида, растворимый в кислотах и аммонийных солях, вследствие чего гидроксид аммония не полностью осаждает гидроксид магния.

Опыт 9. Реакция с гидрофосфатом натрия.

К 2-3 каплям раствора соли магния приливают столько же раствора NH_4OH , выпавший осадок растворяют в растворе NH_4Cl и к раствору при помешивании прибавляют по каплям Na_2HPO_4 . Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl дает с солями магния белый кристаллический осадок двойной соли фосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$, растворимый в минеральных кислотах и уксусной кислоте:



4.2 Действие группового реагента (2н NH_4OH) и частные реакции на катионы шестой группы.

VI группа катионов - *аммиакатная* (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}). Групповой реагент - 2н NH_4OH образует гидроксиды, растворимые в избытке реагента с образованием аммиакатов.

4.2.1 Реакции катионов меди (Cu).

Опыт 10. Реакция с гидроксидом аммония.

К 2-3 каплям раствора соли меди прибавляют 1-2 капли NH_4OH , наблюдают образование осадка основной соли. Приливают избыток реактива до полного растворения осадка.

NH_4OH с ионами меди образует зеленоватый осадок основной соли:



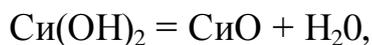
Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексной соли – тетра-амминомедь (II) темно-синего цвета:



Опыт 11. Реакция с едкими щелочами.

К 4-5 каплям раствора соли меди (II) прибавляют 8-10 капель раствора щелочи и наблюдают образование осадка. Полученный осадок взбалтывают и делят на две части: одну часть растворяют в NH_4OH , а другую нагревают.

NaOH и KOH осаждают из раствора солей меди (II) голубой осадок гидроксида меди, который разлагается при нагревании на оксид меди и воду, растворяется в гидроксиде аммония с образованием соединения темно-синего цвета:



4.2.2 Реакции катионов кобальта (Co).

Опыт 12. Реакция с гидроксидом аммония.

К 2-3 каплям раствора соли кобальта прибавляют 1 -2 капли NH_4OH , наблюдают образование осадка

NH_4OH с ионами кобальта образует голубой осадок основной соли:

Приливают избыток реактива до полного растворения осадка.



Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексной растворимой соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ грязно-желтого цвета, которая окисляется воздухом в вишнево-красную растворимую соль $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:



Опыт 13. Реакция с едкими щелочами.

К 2-3 каплям раствора соли кобальта (II) прибавляют 4-6 капель щелочи, нагревают и наблюдают выпадение осадка. Добавляют по каплям аммиак до растворения осадка.

NaOH и KOH осаждают из раствора солей кобальта (II) голубой осадок основной соли кобальта $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$, который при нагревании переходит в розовый гидроксид кобальта (II) $\text{Co}(\text{OH})_2$, растворяющийся в избытке аммиака с образованием растворимого соединения грязно-желтого цвета $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, которое окисляется воздухом в вишнево-красную растворимую соль $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

4.2.3 Реакции катионов никеля (Ni^{2+})

Опыт 14. Реакция с гидроксидом аммония.



К 2-3 каплям раствора соли никеля прибавляют 1-2 капли NH_4OH , наблюдают образование осадка основной соли. Приливают избыток реактива до полного растворения осадка. NH_4OH с ионами никеля образует осадок основной соли: $\text{NiCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} = \text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Осадок растворяется в избытке реактива с образованием комплексной соли - гексаамминоникель (II) синего цвета:



Опыт 15. Реакция с едкими щелочами.

К 4-5 каплям раствора соли никеля (II) прибавляют 8-10 капель раствора щелочи и наблюдают образование осадка. Полученный осадок взбалтывают и делят на две части: одну часть растворяют в NH_4OH , а в другую по каплям добавляют бромную воду.

NaOH и KOH осаждают из раствора солей никеля (II) светло-зеленый осадок гидроксида никеля (II), который растворяется в гидроксиде аммония с образованием соединения синего цвета, а при добавлении бромной воды светло-зеленый осадок чернеет с образованием гидроксида никеля (III):



5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради по форме, приведенной в таблице (табл.3) и сделайте общий вывод по работе.

Таблица 3- Результаты эксперимента

№ п/п	Определяемый катион	Реагент	Аналитический сигнал	Уравнение реакции	Примечание
1	Fe^{3+}				
2	Fe^{3+}				
3	Fe^{3+}				
4	Fe^{2+}				
5	Fe^{2+}				
6	Mn^{2+}				
7	Mn^{2+}				
8	Mg^{2+}				
9	Mg^{2+}				
10	Cu^{2+}				

Лабораторная работа №4

«Качественный анализ анионов»

1. *Цель работы:* практическое знакомство с методами качественного химического анализа, его особенностями и приемами проведения.

2. *Задачи:* Прodelать частные реакции на анионы I—III групп.

3. *Реактивы и оборудование.*

3.1 Растворы солей, содержащие открываемые анионы: Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , NaBr , NaNO_3 , KJ , NaNO_2 , CH_3COONa . Сухие соли: NH_4Cl , FeSO_4 .

3.2 Групповые реагенты: растворы солей AgNO_3 и BaCl_2 .

3.3 Частные реагенты (растворы): 10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4Cl , NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, MgCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, хлорная вода, 2н HNO_3 , 2н HCl , конц. H_2SO_4 , 2н H_2SO_4 , KMnO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, CH_3COONa , раствор крахмала, раствор дифениламина в конц. серной кислоте, бензол или хлороформ.

3.4 Фильтровальная бумага, предметные стекла, пробки с газоотводными трубками, спиртовки, штативы с пробирками для полумикроанализа.

4. *Порядок выполнения работы.*

4.1 Действие группового реагента и частные реакции на анионы первой группы.

4.1.1 Реакции сульфат-ионов (SO_4^{2-}).

Анионы SO_4 , бесцветны.

Опыт 1. Реакция с хлоридом бария.

К 2-3 каплям раствора сульфата натрия приливают 2-3 капли раствора хлорида бария. Осадок делят на две части и испытывают растворимость его в соляной кислоте и щелочи.

BaCl_2 с ионами SO_4^{2-} , образует белый кристаллический осадок сульфата бария, который не растворим в кислотах и щелочах.

Опыт 2. Реакция с ацетатом свинца.

К 4-5 каплям серной кислоты или раствора ее соли прибавляют столько же реактива. Испытывают растворимость осадка в щелочах и концентрированном растворе ацетата аммония при нагревании.



Растворимые соли свинца с ионами SO_4^{2-} образуют белый осадок сульфата свинца, который не растворим в разбавленных кислотах, но растворяется при нагревании в едких щелочах и ацетате аммония.

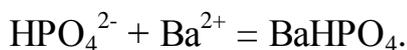
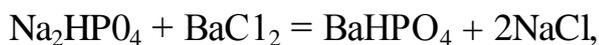
4.1.2 Реакции фосфат-ионов. (PO_4^{2-}).

PO_4^{2-} - анион ортофосфорной кислоты, бесцветен. Для изучения реакций берут Na_2HPO_4 , имеющий реакцию среды, близкую к нейтральной. Na_3PO_4 гидролизуются и имеет сильно щелочную среду.

Опыт 3. Реакция с хлоридом бария.

К 4-5 каплям раствора гидрофосфата натрия добавляют столько же раствора хлорида бария. Испытывают растворимость осадка в соляной и азотной кислотах.

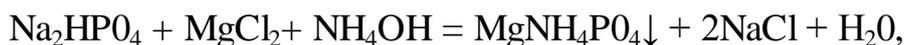
BaCl_2 выделяет из нейтральных растворов фосфатов белый аморфный осадок гидрофосфата бария. Осадок растворим в минеральных кислотах (кроме H_2SO_4) и уксусной кислоте:



Опыт 4. Реакция с магниальной смесью.

К 2-3 каплям раствора гидрофосфата натрия добавляют 2-3 капли раствора хлорида аммония, 2-3 капли раствора аммиака и 2-3 капли раствора хлорида магния. Проверяют растворимость полученного осадка в соляной и азотной кислотах.

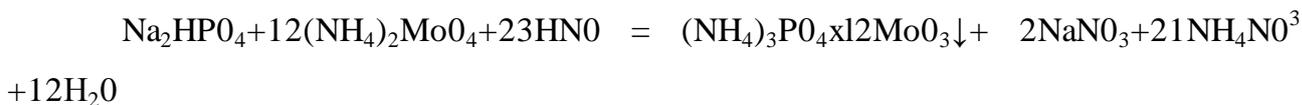
Соли магния в присутствии NH_4OH и NH_4Cl с фосфат-ионами образуют белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата, который легко растворяется в кислотах:



Опыт 5. Реакция с молибдатом аммония.

К 5-6 каплям раствора молибденовой жидкости, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты и нагретой до $50-60^\circ\text{C}$, прибавляют 1-2 капли гидрофосфата натрия. Наблюдают выпадение желтого осадка.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, прилитый в избытке к азотнокислomu раствору фосфатов, дает при подогревании желтый кристаллический осадок фосфо-молибдата аммония, который растворим в едких щелочах и гидроксиде аммония:



4.1.3 Реакции карбонат-ионов (CO_3^{2-}) .

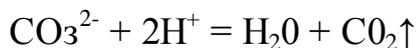
Опыт 6. Реакция с хлоридом бария.

К 4-5 каплям раствора карбоната натрия добавляют столько же раствора хлорида бария. Испытывают растворимость осадка в кислотах.

BaCl_2 с ионами CO_3^{2-} образует белый осадок карбоната бария, который растворяется в азотной, соляной и уксусной кислотах.

Опыт 7. Реакция с кислотами.

К 5-6 каплям раствора карбоната натрия приливают столько же соляной кислоты. Разбавленные кислоты разлагают карбонаты с выделением углекислого газа. Это специфическая реакция на ион CO_3^{2-} :



4.2 Действие группового реагента и частные реакции на анионы второй группы.

4.2.1 Реакции хлорид-ионов (Cl^-).

Опыт 8. Реакция с нитратом серебра.

К 2-3 каплям раствора хлорида натрия прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра. К раствору с осадком прибавляют 5-6 капель раствора аммиака и встряхивают смесь. Наблюдают растворение осадка. К полученному раствору приливают несколько капель азотной кислоты. Наблюдают выпадение осадка хлорида серебра. AgNO_3 с ионами хлора образует белый творожистый осадок хлорида серебра, который не растворяется в разбавленных кислотах, но растворяется в гидроксиде аммония с образованием комплексной соли:





При подкислении азотной кислотой комплексная соль разрушается и снова выпадает осадок хлорида серебра:



Растворимость осадка в 10% растворе карбоната аммония (KHCO_3 используется для отделения AgCl от AgBr и AgI , которые не растворяются в карбонате аммония.

4.2.2 Реакции бромид-ионов (Br^-).

Опыт 9. Реакция с нитратом серебра.

К 4-5 каплям раствора бромида натрия приливают столько же реактива. Испытывают растворимость осадка в азотной кислоте и гидроксиде аммония.

AgNO_3 с ионами брома образует желтовато-белый осадок бромида серебра, который не растворяется в азотной кислоте, плохо растворяется в гидроксиде аммония и хорошо растворяется в растворе тиосульфата натрия:



Опыт 10. Реакция с фуксинсернистой кислотой.

В пробирку помещают 5-6 капель раствора бромида натрия, 4-5 капель раствора KMnO_4 и 4-5 капель 2н H_2SO_4 . Пробирку закрывают пробкой с пипеткой, содержащей 2-3 капли фуксина. Пробирку слегка нагревают. В присутствии брома обесцвеченный фуксин окрасится в сине-фиолетовый цвет.

Фуксинсернистая кислота (раствор фуксина, обесцвеченный сернистой кислотой) с парами брома дает сине-фиолетовое окрашивание. Хлориды и иодиды не мешают реакции.

Опыт 11. Реакция с окислителями.

К 2-3 каплям раствора бромида натрия добавляют столько же разбавленной серной кислоты и 5-6 капель бензола или хлороформа. В полученную смесь приливают по каплям хлорную воду при энергичном встряхивании. Органический растворитель, в котором бром растворяется лучше, чем в воде, окрашивается в лимонно-желтый или красно-бурый цвет. При большом избытке хлорной воды раствор обесцвечивается, так как образуется бесцветное соединение BrCl .

Хлорная вода, а также KMnO_4 и MnO_2 , окисляют бромид-ионы до свободного брома: $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$.

4.2.3 Реакции иодид-ионов (I^-).

Опыт 12. Реакция с нитратом серебра.

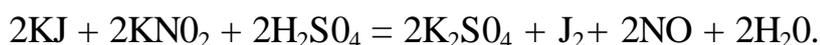
К 4-5 каплям раствора иодида калия приливают столько же реактива. Испытывают растворимость осадка в азотной кислоте и гидроксиде аммония.

AgNO_3 с ионами иода образует бледно-желтый осадок иодида серебра, который не растворяется в азотной кислоте и гидроксиде аммония и плохо растворяется в растворе тиосульфата аммония.

Опыт 13. Реакция с нитритами.

К 3-4 каплям иодида калия прибавляют 2-3 капли 2н раствора H_2SO_4 , 2-3 капли раствора крахмала и 2-3 капли раствора KNO_2 или NaNO_2 . Окрашивание раствора в синий цвет укажет на присутствие ионов I^- .

KNO_2 или NaNO_2 в кислой среде окисляет иодид-ион до свободного иода:



Эта реакция является специфической для открытия I^- , так как Cl^- и Br^- нитритами не окисляются.

Опыт 14. Реакция с окислителями.

К 1-2 каплям раствора иодида калия, подкисленного 1 каплей серной кислоты, прибавляют 5-6 капель бензола (бензина или хлороформа), 1-2 капли хлорной воды и, встряхнув смесь, наблюдают окраску слоя бензола. Прибавляют избыток хлорной воды, наблюдают обесцвечивание органического растворителя. Хлорная и бромная вода вытесняет из растворов иодидов свободный иод, который окрашивает органический растворитель в красновато-фиолетовый цвет.

4.3 Частные реакции на анионы третьей группы.

4.3.1 Реакции нитрат-ионов (NO_3^-).

Опыт 15. Реакция с сульфатом железа (II).



На часовое стекло помещают 2-3 капли раствора NaNO_3 , маленький кристаллик FeSO_4 и прибавляют каплю концентрированной H_2SO_4 . Вокруг кристаллика FeSO_4 образуется комплексное соединение $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$ бурого цвета.

$[\text{FeNO}]\text{SO}_4$ восстанавливает азотную кислоту и ее соли до оксида азота (II):



Оксид азота с избытком реактива образует непрочные комплексные ионы FeNO бурого цвета.

Опыт 16. Реакция с дифениламином.

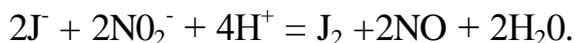
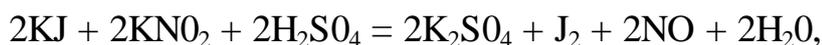
На часовое стекло помещают 3-4 капли раствора дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в концентрированной серной кислоте и добавляют каплю раствора нитрата натрия. Раствор окрашивается в темно-синий цвет.

Ионы NO_2^- также дают эту реакцию.

4.3.2 Реакции нитрит-ионов (NO_2^-).

Опыт 17. Реакция с иодидом калия.

К 4-5 каплям нитрита калия прибавляют 4-5 капель 2н раствора H_2SO_4 , 2-3 капли раствора крахмала и 4-5 капель раствора иодида калия. Окрашивание раствора в синий цвет укажет на присутствие ионов I^- . KI окисляется нитритами в кислой среде до свободного иода:



Опыт 18. Реакция с перманганатом калия.

К 4-5 каплям раствора нитрита калия прибавляют столько же серной кислоты. К раствору приливают по каплям раствор KMnO_4 и наблюдают обесцвечивание перманганата калия. KMnO_4 окисляет нитрит-ионы до нитрат-ионов:



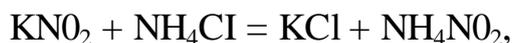
Опыт 19. Удаление нитрит-ионов.

К 4-5 каплям раствора, содержащего нитрит-ионы, добавляют до насыщения сухой соли NH_4Cl и нагревают 7-8 минут на водяной бане.

Испытание на полноту удаления ионов NO_2^- проводят с KMnO_4 в отдельной пробе.

Нитрит-ионы мешают открытию нитрат-ионов, поэтому их следует удалить перед открытием ионов NO_3^- .

Удаление нитрит-ионов производится нагреванием исследуемого раствора с твердым NH_4Cl :

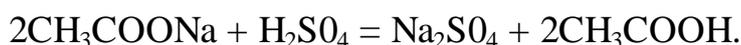


4.3.3 Реакции ацетат-ионов (CH_3COO^-).

Опыт 20. Реакция с серной кислотой.

К 4-5 каплям раствора ацетата натрия прибавляют столько же серной кислоты и смесь слегка нагревают.

Уксусную кислоту обнаруживают по характерному запаху. H_2SO_4 вытесняет свободную уксусную кислоту из ее солей:

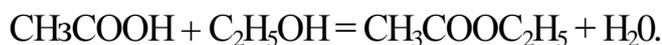


Опыт 21. Реакция с этиловым спиртом.

К 5-6 каплям раствора ацетата натрия прибавляют 5-6 капель этилового спирта и 5-6 капель концентрированной серной кислоты.

Смесь нагревают на водяной бане, после чего выливают в стакан с холодной водой и исследуют запах.

Уксусная кислота и ее соли в присутствии концентрированной H_2SO_4 образуют со спиртом уксусноэтиловый эфир, который обнаруживается по запаху, напоминающему запах плодов:



5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради по форме, приведенной в таблице (табл.4) и сделайте общий вывод по работе.



Таблица 4 - Результаты эксперимента

№ п/п	Определяемый катион	Реагент	Аналитический сигнал	Уравнение реакции	Примечание
1	SO ₄ ²⁻				
2	SO ₄ ²⁻				
3	PO ₄ ²⁻				
4	PO ₄ ²⁻				
5	PO ₄ ²⁻				
6	CO ₃ ²⁻				
7	CO ₃ ²⁻				
8	Cl ⁻				
9	Br ⁻				
10	Br ⁻				
11	Br ⁻				
12	I ⁻				
13	I ⁻				
14	I ⁻				
15	NO ₃ ⁻				
16	NO ₃ ⁻				
17	NO ₂ ⁻				
18	NO ₂ ⁻				
19	NO ₂ ⁻				
20	CH ₃ COO ⁻				
21	CH ₃ COO ⁻				

Лабораторная работа №5

«Анализ неизвестного вещества. Определение катиона и аниона»

1. *Цель работы:* Практическое знакомство с методами качественного химического анализа, его особенностями и приемами проведения.

2. *Задачи:* Прodelать частные реакции на катионы и анионы и вывести формулу неизвестного вещества.

3. *Реактивы и оборудование.*

3.1 Растворы натрия хлорида, калия хлорида, аммония хлорида, пикриновой кислоты, гексанитрокупрата (II) натрия и свинца, гидроксида натрия, виннокаменной кислоты, соляной кислоты, ацетата натрия, нитрата серебра, формалина, нитрата ртути (I), нитрата свинца, калия иодида, хромата калия, тиосульфата натрия, бихромата калия, хлорида бария, хлорида кальция, хромата калия, оксалата аммония, гексацианоферрата (II) калия, хлорида аммония,

бихромата калия, сульфата натрия, карбоната натрия, сульфата аммония, серной кислоты, цинка сульфата, перекиси водорода, хлорида алюминия, нитрата кобальта, ализарина, калия иодида, сульфата железа (II), хлорида железа (III), сульфата магния, сульфата марганца, гексацианоферрата (II, III) калия, калия перманганата, роданида калия, гидрофосфата натрия, сульфида натрия, сульфата меди, карбоната калия, сульфита натрия, раствор аммиака, реактив Несслера, спирт этиловый, хлороформ, хлорная вода, йодная вода, бромная вода, раствор дифениламина в серной кислоте.

3.2 Предметные стекла, пробирки, спиртовки, воронки, фильтровальная бумага, стеклянные палочки, микроскоп выпарительные чашки, нихромовая проволока, индикаторная бумага.

4. Порядок выполнения работы.

Описать внешний вид : цвет, однородность

- отсутствие окраски дает возможность предположить, что в растворе нет катионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , анионов CrO_4^{2-} ;

4.2 Определить pH с помощью универсальной индикаторной бумаги

- кислая среда указывает на присутствие солей сильных кислот слабых оснований;

-щелочная среда на присутствие солей аммиака (предварительно нагреть часть пробы) и солей сильных оснований и слабых кислот.

4.3 Провести пирохимический анализ пробы;

4.4 Пробу поделить на три части: 1 часть – открытие катионов; 2 часть – открытие анионов; 3 часть – для проверочных опытов.

По таблице растворимости по катиону определить возможный анион, с которым может быть образована соль;

4.4.2 Определить группы возможных анионов с помощью групповых реагентов:

- наличие осадка с хлоридом бария говорит о присутствии анионов 1 группы;

- наличие осадка с нитратом серебра – о наличие анионов 2 группы, если



- осадков не обнаружено – о наличие анионов 3 группы.

4.4.3 Отдельные анионы обнаружить дробным методом.

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради: записать уравнения качественных реакций, с помощью которых открыты катион и анион и сделать вывод по анализу.

Контрольные вопросы по теме «Качественный анализ»

1. Дайте понятие реагента, аналитического сигнала, аналитической реакции. Какие требования предъявляются к аналитической реакции?
2. Что такое чувствительность аналитической реакции и как ее выражают?
3. Как классифицируют аналитическую реакцию по числу компонентов взаимодействующих в данных условиях с применяемым реагентом?
4. Какие методы обнаружения ионов вы знаете?
5. Что лежит в основе классификации катионов по кислотно-щелочному методу?

2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1 Гравиметрический (весовой) анализ

Гравиметрический анализ заключается в выделении вещества в чистом виде. Чаще всего такое выделение проводят осаждением. Реже определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения (метод отгонки). В ряде случаев гравиметрия – лучший способ решения аналитической задачи, например, при анализе образцов с содержанием определяемого компонента более 0,1 %, особенно, если требуется проанализировать ограниченное число проб. *Погрешность определения не превышает 0,1 – 0,2 %*. Гравиметрия – это абсолютный (безэталонный) метод.

Недостатком гравиметрических методов является длительность определения, особенно при серийных анализах большого числа проб, а также неселективность – реагенты-осадители, за небольшим исключением, редко бывают специфичными. Поэтому часто необходимы предварительные разделения.

Аналитическим сигналом в гравиметрии является масса.

Гравиметрическое определение состоит из нескольких этапов:

1. Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество (его называют *осаждаемой формой*).
2. Фильтрование полученной смеси для отделения осадка от надосадочной жидкости.
3. Промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности.
4. Высушивание при низкой температуре для удаления воды или при высокой температуре для превращения осадка в более подходящую для взвешивания форму (*гравиметрическую форму*).
5. Взвешивание полученного осадка.

Массу определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{в}} = F \times m_{\text{о}}, \text{ где}$$

$m_{\text{в}}$ - масса определяемого вещества;

$m_{\text{о}}$ - масса осадка;



F - гравиметрический фактор, который можно рассчитать непосредственно из общепринятых констант.

В общем случае:
$$F = \frac{a \cdot \text{молекулярная масса определяемого вещества}}{b \cdot \text{молекулярная масса гравиметрической формы}}$$

где a и b – числа, необходимые для уравнивания числа молей определяемого вещества в числителе и знаменателе (табл.5)

Таблица 5 - Гравиметрические факторы

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	F-фактор
Cl	AgCl	$M_{Cl} : M_{AgCl} = 0,2774$
Ba	BaSO ₄	$M_{Ba} : M_{BaSO_4} = 0,5884$
Fe	Fe ₂ O ₃	$2M_{Fe} : M_{Fe_2O_3} = 0,6994$
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	$2M_{Fe_2O_3} : 3M_{Fe_3O_4} = 0,9666$
Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	$2M_{Mg} : M_{Mg_2P_2O_7} = 0,2184$

Чаще представляет интерес выяснить не абсолютное количество определяемого вещества, а его процентное содержание в пробе анализируемого объекта. Тогда формула для расчета имеет вид:

$$x = m_o \frac{F}{m} \times 100\%, \text{ где}$$

m -навеска анализируемого объекта

К осадкам в гравиметрии предъявляют ряд довольно жестких требований.

Требования к осаждаемой форме:

1. Осадок должен быть практически нерастворим. Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно, при этом его концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} М. Осаждение считается количественным, когда остаточное количество осаждаемого вещества лежит за пределами точности взвешивания на аналитических весах (0.0002 г).

2. Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания, и по возможности быть крупнокристаллическим, если он кристаллический, или хорошо коагулированным, если он аморфен. Важно, чтобы он был однородным по дисперсности.

3. Осадок должен быть чистым, т.е. не содержать посторонних примесей.

Требования к гравиметрической форме:

1. Гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.

2. Она должна быть устойчива.

3. Желательно, чтобы значение F было мало (для снижения относительной погрешности результата определения нужного компонента).

Гравиметрически можно определять большинство неорганических катионов, анионов, нейтральных соединений типа I_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 . Для осаждения применяют неорганические и органические реагенты (табл. 2). Последние, как правило, более селективны.

Гравиметрия имеет ограниченное применение в аналитической химии органических веществ. Однако, описан ряд избирательных реакций на некоторые функциональные группы. Например, салициловую кислоту определяют по реакции с йодом. Желтый осадок отфильтровывают, высушивают и взвешивают. Никотин в ядохимикатах определяют осаждением с кремневольфрамовой кислотой.

В методах отгонки определяемая часть анализируемого объекта должна быть летучей или превращаться в летучее соединение по той или иной химической реакции. Методы отгонки подразделяют на прямые и косвенные.

Примером прямых методов может служить определение CO_2 в карбонатных породах. В этом случае навеску образца обрабатывают кислотой. Выделившийся CO_2 отгоняют в предварительно взвешенный сосуд, содержащий поглотитель. По увеличению массы сосуда судят о содержании CO_2 в анализируемом образце.

В косвенных методах о количестве летучего компонента судят по убыли массы навески анализируемого вещества. Этим методом часто определяют содержание воды. Методы отгонки не универсальны и малочисленны.



Гравиметрия - один из самых точных методов количественного анализа. Здесь взвешивание является не только начальной (промежуточной), но и конечной стадией определения (процедура взвешивания как промежуточная операция используется во многих методах анализа).

Основным инструментом анализа являются аналитические весы, точность их измерения (взвешивания) $10^{-5} - 10^{-6}$. Точность весового анализа до 0,01.

Лабораторная работа № 6

«Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах»

1. *Цель работы:* Определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах на примере $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. *Задачи*

2.1 Провести высушивание бюкса до постоянной массы

2.2 Взять навески воздушно сухого кристаллогидрата хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на аналитических весах.

2.3 Провести высушивание навески в сушильном шкафу при температуре 120-125°C.

2.4 Рассчитать массы кристаллизационной воды в навеске.

2.5 Вычислить абсолютную и относительную ошибки определения.

3. *Оборудование и реактивы.*

3.1 Аналитические весы, сушильный шкаф, термометр, эксикатор, бюксы .

3.2 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. *Порядок выполнения работы*

4.1 Высушивание бюкса до постоянной массы

Возьмите чистый бюкс, занумеруйте его (простым карандашом на шлифованной части) и поместите в сушильный шкаф с температурой 120-125°C. При этом не закрывайте бюкс крышкой, а положите ее сверху на ребро; если бюкс закрыть, то внутри него останется влага. Через 45-60 мин поместите

бюкс (не закрывая его) с помощью тигельных щипцов в эксикатор. Когда бюкс остынет до взвесьте его на аналитических весах и запишите результат.

Повторите высушивание бюкса еще 1-2 раза по 30 мин, чтобы довести его до постоянной массы. Высушивание закончите, когда результаты двух последних взвешиваний будут отличаться между собой не более чем на 0,0002 г.

4.2 Взятие навески, с точностью до четвертого знака после запятой

В подготовленный таким образом бюкс поместите 1-3 г хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ быстро закройте его крышкой и взвесьте на аналитических весах.

4.3 Высушивание навески.

Откройте бюкс с навеской кристаллогидрата и положите его крышку на ребро, поместите бюкс в сушильный шкаф. Первое высушивание соли выполните 1,5-2 ч, строго следя, чтобы температура все время держалась в пределах 120-125°C. При более высокой температуре возможно частичное разложение и улетучивание соли, а при более низкой не вся кристаллизационная вода будет удалена. Затем перенесите бюкс и крышку в эксикатор, оставьте охлаждаться на 15-20 мин, закройте бюкс и взвесьте.

Повторите высушивание еще 1-2 раза (по 30 мин), т.е. доведите бюкс с его содержимым до постоянной массы. Если придется прервать работу до следующего занятия, то оставьте бюкс открытым в эксикаторе, высушивание будет продолжаться вследствие поглощения паров воды из воздуха водоотнимающим средством.

4.3 Расчет массы кристаллизационной воды в навеске

Взвешивание до высушивания кристаллогидрата (г):

Масса бюкса после 1-го взвешивания..... _____

Масса бюкса после 2-го взвешивания..... _____

Постоянная масса бюкса _____

Масса бюкса с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ _____

Масса $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $m =$ _____

Взвешивания при высушивании кристаллогидрата (г):



Масса бюкса с солью после 1-го высушивания..... _____
 Масса бюкса с солью после 2-го высушивания..... _____
 Масса бюкса с солью после 3-го высушивания..... _____
 Постоянная масса бюкса с $BaCl_2$ _____

Расчет массы кристаллизационной воды в навеске и содержания ее в массовых долях (%): $m(H_2O) = \omega(H_2O) = (m(H_2O) \cdot 100\%) / m \text{ навески}$

$\omega(H_2O) =$

Вычисление абсолютной и относительной ошибок определения.

Абсолютная ошибка представляет собой разность между найденным результатом анализа и истинным содержанием определяемого компонента в исследуемом веществе.

Расчет теоретического содержания кристаллизационной воды:

Молекулярная масса $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ - 244,31 г

Молекулярная масса H_2O - 18,016 г

244,31 г х.ч. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ содержат 36,03 г H_2O

100,00 г х.ч.----- х г H_2O

$$x = 14,75\%$$

Например, если истинное содержание кристаллизационной воды в хлориде бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ составляет 14,75%, а в результате анализа было найдено 14,94%, то абсолютная ошибка определения равна:

$$\Delta x = 14,94 - 14,75 = 0,19.$$

Вычислите *абсолютную* ошибку определения:

$$\omega \text{ ист. } (H_2O) = (2M(H_2O) \cdot 100\%) / M(BaCl_2 \cdot 2H_2O) = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\omega \text{ найд. } (H_2O) = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\Delta x = \omega \text{ найд. } (H_2O) - \omega \text{ ист. } (H_2O) = \underline{\hspace{2cm}}$$

Относительная ошибка представляет собой отношение абсолютной ошибки к измеряемой величине:

$$\Delta x_{\text{отн}} = (\Delta x \cdot 100\%) / \omega \text{ ист.}$$

Относительная ошибка может иметь как отрицательное, так и положительное значение. Вычислите *относительную* ошибку определения:

$\Delta x_{\text{отн}} = \text{---}$

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и сделайте общий вывод по работе. Определите погрешность определений.

Лабораторная работа №7

«Определение содержания железа в растворе методом гравиметрии»

1. Цель работы: практическое знакомство с гравиметрическим методом количественного химического анализа, его особенностями и приемами проведения.

2. Задачи:

2.1 Освоить методику определения железа, включающую операции: осаждение, фильтрование и промывание, высушивание, прокаливание, взвешивание.

3. Оборудование и реактивы.

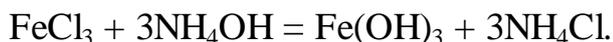
3.1 Точная навеска хлорида железа (III) (около 0.3 г), азотная кислота (2 М раствор), гидроксид аммония (10-% раствор), нитрат аммония (2-% раствор), дистиллированная вода;

3.2 Химический стакан вместимостью 250 (300, 400) мл, (2 шт.), стеклянная палочка, фильтровальная бумага (белая или черная лента), тигель, электроплитка, муфельная печь, весы аналитические.

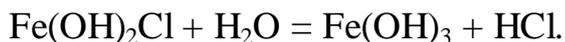
4. Порядок выполнения работы.

4.1 Осаждение.

Железо (III) осаждают действием гидроксида аммония в виде практически нерастворимого гидроксида железа (III):

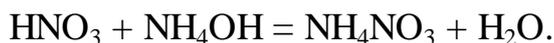


Осаждение гидроксида железа (III) ведут из горячего раствора в присутствии электролита – коагулятора. При повышенной температуре соли железа (III) легко гидролизуются с образованием основной соли и гидроксида:



Получающийся при этом осадок прилипает к стенкам стакана, плохо отфильтровывается и отмывается. Для предотвращения гидролиза раствор перед нагреванием подкисляют азотной кислотой.

В процессе осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходит нейтрализация, и образующийся нитрат аммония играет роль электролита-коагулятора:



1) Точную навеску соли хлорида железа (III) (около 0,3 г) _____ г растворяют в 20 мл дистиллированной воды в химическом стакане на 250-400 мл.

2) Добавляют 3-5 мл азотной кислоты (2 М раствор).

3) Нагревают раствор до 80 °С, не допуская кипения.

4) Быстро и небольшими порциями приливают 10-% раствор NH_4OH до ощущения слабого, но явного запаха аммиака и раствор перемешивают стеклянной палочкой. Осадитель для полноты осаждения добавляют в небольшом (примерно в полуторном) избытке – ≈ 5 мл 10-% раствора NH_4OH .

5) Добавляют в стакан 100 мл горячей дистиллированной воды, еще раз перемешивают и раствор с осадком оставляют на 5 мин.

4.2 Проба на полноту осаждения.

Как только раствор над осадком становится прозрачным, осторожно, не взмучивая осадок, приливают по стенке стакана 2-3 капли раствора гидроксида аммония. Если в месте падения капель раствор не мутнеет, полнота осаждения достигнута. В противном случае к жидкости добавляют еще несколько миллилитров осадителя.

4.3 Фильтрование и промывание осадка.

Фильтрование производят через неплотный беззольный фильтр (красная, черная или белая лента) диаметром 9-11 см. Беззольные фильтры – это фильтры, которые при сгорании дают так мало золы, что массой ее пренебрегают. Вес золы обычно указывают на обложке фильтра. Если масса золы больше 0,0002 г, то ее вычитают из массы прокаленного осадка.

Фильтр складывают и вставляют в воронку с углом 60° . Между фильтром и стенками воронки не должно оставаться пузырьков воздуха. Фильтр не должен доходить до края воронки на 5 мм. Стенки воронки над фильтром должны быть сухими. Если фильтр вставлен в воронку правильно, то при заполнении ее дистиллированной водой она стекает быстрой струйкой; в противном случае следует сменить фильтр.

1) Прозрачную жидкость над осадком осторожно сливают на фильтр, по возможности не взмучивая. Уровень жидкости в фильтре должен быть ниже края бумаги на 3-5 мм.

2) Добавляют к осадку 40-50 мл 2-% раствора нитрата аммония (NH_4NO_3), который служит промывной жидкостью. Перемешивают, дают осадку отстояться и сливают (декантируют) жидкость над осадком на фильтр. Эту операцию проделывают 2-3 раза.

3) Промытый осадок переносят на фильтр. Для этого осадок взмучивают с небольшим количеством промывной жидкости и осторожно переносят на фильтр. Частицы, оставшиеся на стенках стакана, смывают на фильтр.

4) Промывают осадок на фильтре, добавляя промывную жидкость к осадку так, чтобы он был покрыт примерно наполовину, после этого дают жидкости стечь с фильтра.

После 4-5 промываний берут пробу на полноту промывания.

5) В пробирку собирают 2-3- капли фильтрата, вытекающего из воронки, добавляют 3-5 капель 2 М раствора HNO_3 и 1-2 капли раствора AgNO_3 . О достаточности промывания свидетельствует отсутствие осадка. Промывание осадка на фильтре продолжают до полного удаления Cl^- .

4.4 Подсушивание фильтра с осадком, озоление фильтра и прокаливание осадка.

1) Фильтр с осадком, не вынимая из воронки, подсушивают в сушильном шкафу и еще влажным помещают в чистый, доведенный до постоянной массы тигель, т.е. тигель моют, прокаливают 25-30 минут в муфельном шкафу, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Затем снова



прокаливают, охлаждают и взвешивают до тех пор, пока разность между двумя последними взвешиваниями не превышает 0,0002 г.

2) Осторожно озоляют фильтр на плитке, следя за тем, чтобы он медленно обугливался, но не воспламенялся.

3) Помещают тигель с осадком в муфельную печь и прокаливают при 800-900°C. После этого тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы тигля с осадком (разность между двумя последними взвешиваниями не должна превышать 0,0002 г).

При прокаливании гидроксид железа (III) превращается в безводный оксид железа (III): $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Осадок прокаливают, не допуская слишком сильного и длительного перегрева, так как выше 1200°C происходит частичная термическая диссоциация, что приведет к искажению результатов анализа: $6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$.

4.5 Расчет массы гравиметрической формы (Fe_2O_3)

$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m - m_0$, где

m -масса тигля с осадком после прокаливания, г

m_0 - масса пустого тигля, г

Вычисления.

1) Зная массу полученного оксида железа (III), вычисляют содержание железа по формуле: $m(\text{Fe})_{\text{эксперим.}} = F \cdot m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, где

$F=0,6994$ (расчетные данные)

$m(\text{Fe}) = \underline{\hspace{2cm}}$

2) Для проверки точности определения сравнивают полученный результат с теоретически рассчитанным содержанием Fe в FeCl_3 :

В 162,35г FeCl_3 содержится 55,85 г Fe

в _____ г FeCl_3 содержится $m_{\text{теор}}$ г Fe

$m(\text{Fe})_{\text{теор.}} = m(\text{FeCl}_3) \cdot 55,85 / 162,35 =$

3) Рассчитывают относительную ошибку определения железа (в процентах): $\Delta x_{\text{отн}} = m(\text{Fe})_{\text{теор}} - m(\text{Fe})_{\text{эксп}} / m(\text{Fe})_{\text{теор}}$

5. *Методические указания:*

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и сделайте общий вывод по работе. Определите погрешность определений.

Контрольные вопросы по теме «Гравиметрический метод анализа»

1. Дайте определение гравиметрическому анализу?
2. Что такое осаждаемая и гравиметрическая формы?
3. Из каких этапов состоит гравиметрический анализ?
4. Какие требования предъявляют к осаждаемой и гравиметрической формам?
5. Как рассчитывают количество определяемого вещества?
6. Что такое гравиметрический фактор и как его находят?
7. Применение гравиметрических методов.
8. Каковы условия осаждения кристаллических и аморфных осадков?
9. Что такое беззольный фильтр? Процессы фильтрования и промывания осадка.
10. Как подготовить тигли для гравиметрического анализа?
11. Высушивание осадка, озоление фильтра и прокаливание осадка.
12. Назовите оборудование и химическую посуду, используемые при определении кристаллизационной воды в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
13. Как довести бюкс до постоянной массы?
14. Как по результатам взвешивания сделать вывод о полном удалении кристаллизационной воды из навески кристаллогидрата?
15. Почему при осаждении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из FeCl_3 действием раствора аммиака необходимо, чтобы FeCl_3 был подкислен до $\text{pH} = 2 - 3$ и нагрет до $75 - 90^\circ\text{C}$?
16. Вычислите процентное содержание гигроскопической воды в хлориде натрия по следующим данным: масса бюкса 6,1282г, масса бюкса с навеской - 6,7698г, масса бюкса с навеской после высушивания 6,7506г. Ответ: 8,01%
17. Для определения содержания BaSO_4 гравиметрическим методом из 2г образца, содержащего K_2SO_4 было получено 2,33г BaSO_4 . Определить массовую долю K_2SO_4 в образце. Ответ: 87%



2.2 Титриметрический (объемный) метод анализа

Титриметрический анализ является частью количественного анализа. Его цель - определение количественного содержания элементов (или соединений) в исследуемом веществе. Он основан на точном измерении объемов растворов реагирующих веществ. В титриметрическом анализе измеряют объемы двух взаимодействующих растворов и по известной концентрации одного из них определяют неизвестную концентрацию другого.

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ($n_1=n_2$).

Так как $n = C \cdot V$

где C - молярная концентрация эквивалента, а V - объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение (*закон эквивалентов*):

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ (например, C_2), если известны объем его раствора и объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества.

Зная молекулярную массу эквивалентам, находят массу вещества:

$$m_2 = C_2 M_2.$$

Чтобы зафиксировать конец реакции, который называют точкой стехиометричности, или *точкой эквивалентности* (ТЭ), раствор с известной концентрацией вещества (его называют *титрантом*), постепенно, небольшими порциями, добавляют к раствору определяемого вещества. Этот процесс называют *титрованием*.

Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. Эта точка называется *конечной точкой титрования* (КТТ) и в общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности.

Средняя проба - это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта.

Навеска (m) - это строго определенная масса вещества (взятая из средней пробы), необходимая для выполнения анализа. Навески бывают: *точные* (взвешенные на аналитических весах) и *приблизительные* (взвешенные на технических весах).

Титр (T) - это масса вещества, содержащаяся в одном миллилитре раствора (г/мл).

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

Титрование - процесс постепенного приливания раствора-титранта к раствору анализируемого вещества.

Титрант, или титрованный раствор, - это раствор с точно известной концентрацией. Бывают двух видов: раствор с приготовленным титром (*стандартный раствор, или первичный стандарт*) готовится по точной навеске; раствор с установленным титром (*стандартизированный раствор, или вторичный стандарт*) готовится по приблизительной навеске.

Расчеты в количественном анализе

Расчет навески - m

$$m = C_N \cdot M_3 \cdot V(n); \quad m = T \cdot V_{(мл)};$$

$$m_{он} = T_{p/он} \cdot V_{(мл)}.$$

Расчет нормальной концентрации – C_H

$$C_{H1} = C_{H2} \cdot V_2 / V_1; \quad C_H = T \cdot 1000 / M_3;$$

$$C_{Hр} = T_{p/он} \cdot 1000 / M_{3он}$$

3. Расчет титра - T

$$T = m / V_{кообль}; \quad T_{p/он} = m_{он} / V_{p. (мл)}; \quad T_{p/он} = C_{Hр} \cdot M_{3он} / 1000;$$

$$T_H = C_H \cdot M_3 / 1000; \quad T_M = C_M \cdot M / 1000; \quad T\% = C\% \cdot p / 100$$

4. Расчет фактора эквивалентности – f_3 , молярной массы эквивалента - M_3

$$f_3 \text{ (кислоты)} = 1 / \text{основность}$$

$$f_3 \text{ (основания)} = 1 / \text{степень окисления металла}$$

$$f_3 \text{ (соли)} = 1 / \text{степень окисления металла} \cdot \text{число атомов металла}$$



f_3 (окислителя) = 1 / число электронов, принятых одной молекулой

f_3 (восстановителя) = 1 / число электронов, отданных одной молекулой

$$M_3 = M \cdot f_3$$

5. Расчет массовой доли элемента в веществе или чистого вещества в смеси - W %

а) для всей навески: $w \% = T_{p/оп} \cdot V_{p.} \cdot 100 / g_{оп.}$ (техн.)

б) для части навески: $w \% = T_{p/оп} \cdot V_{p.} \cdot V_{разв.} \cdot 100 / V_{оп.} \cdot g_{оп.}$ (техн.)

Методы объёмного анализа

Объёмный анализ основан на точном измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Задача объёмного анализа - определение эквивалентной концентрации раствора одного вещества по известной эквивалентной концентрации раствора другого вещества, а также определение количественного содержания анализируемого вещества в растворе.

В зависимости от химических реакций, лежащих в основе метода, их подразделяют на следующие методы (таблица 6).

Таблица 6 - Методы объёмного анализа

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Титранты
Кислотно-основное $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl NaOH, Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное $aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия	$KMnO_4$ I_2 $K_2Cr_2O_7$ $KBrO_3$
Осадительное	Аргентометрия Роданидометрия Меркурометрия	$AgNO_3$ NH_4CNS $Hg_2(NO_3)_2$
Комплексонометрическое	Комплексонометрия	ЭДТА

В основе метода нейтрализации лежит реакция взаимодействия катионов с анионами OH^- с образованием слабодиссоциирующих молекул воды:



Этот метод применяется для количественного определения кислот (HCl, HBr, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH и др.), щелочей (KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ и др.), солей, способных гидролизироваться в водных растворах (Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$,

NH_4Cl и др.). В методе нейтрализации необходимо использовать индикаторы, так как в их отсутствии реакция идет без внешнего эффекта и определить момент окончания реакции невозможно.

В основе *оксидиметрического (редоксиметрического) методов* объемного анализа лежат окислительно-восстановительные реакции. По видам рабочих растворов, применяемых для анализа, последние делятся на:

- а) перманганатометрию (раствор $KMnO_4$ в кислой среде);
- б) хроматометрию (раствор $K_2Cr_2O_7$ в щелочной среде);
- в) йодометрию (раствор KI или I_2 в нейтральной среде) и др.

Методы осаждения обусловлены реакциями образования малорастворимых веществ, выпадающих в осадок. Конечный момент реакции определяется большей частью посредством индикаторов, которые в эквивалентной точке вступают в соединение с рабочим раствором с образованием какого-либо характерного признака. Методы могут быть прямыми и косвенными, т.к. осадитель может быть прибавляем до тех пор, пока не прекратится образование осадка, или же может быть прибавлен избыток его и количество избытка осадителя определено затем титрованием. В качестве рабочего раствора применяется чаще всего нитрат серебра, по которому и называют метод аргентометрическим. На основе аргентометрии производят определение ионов галогенов в их солях.

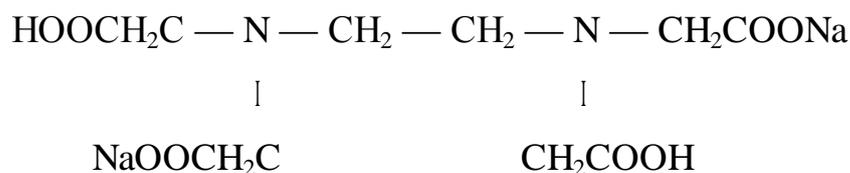
Метод *комплексометрии* основан на том, что вещество, содержащееся в рабочем растворе, образует с анализируемым катионом прочное, растворимое внутрикомплексное соединение. Хотя в ходе титрования осадок не образуется, концентрация определяемого иона по мере титрования уменьшается, так как всё большее количество его связывается в комплекс. Определяемый ион связывается в комплекс тем полнее, чем прочнее этот комплекс, т. е. чем меньше константа его нестойкости.

В настоящее время для химического анализа широко применяют группу органических реактивов, объединённых под общим названием - *комплексоны*.

Наиболее широко применяется комплексоны под названием трилон Б, из которого готовят рабочий раствор для титрования методом комплексомет-



рии. Трилон Б - кислая динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА или комплексен III, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$):



Трилон Б, как и другие комплексоны, образует прочные, растворимые в воде комплексные соединения с ионами магния, щелочноземельных металлов, марганца, редкоземельных и других металлов.

При комплексообразовании ион металла замещает ионы водорода в карбоксильных группах комплексона и связывается координационно с ионами азота трилона Б

2.2.1 Метод кислотно-основного титрования. Ацидиметрия. Алкаметрия

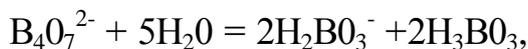
Лабораторная работа № 8

«Определение содержания щелочи в растворе методом кислотно-основного титрования»

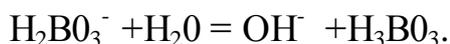
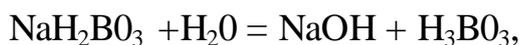
1. *Цель работы:* Познакомиться на практике с методом кислотно-основного титрования (ацидиметрия)
2. *Задачи.*
 - 2.1 Приготовить стандартный раствор тетрабората натрия.
 - 2.2 Приготовить приблизительную концентрацию соляной кислоты
 - 2.3 Установить молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты по тетраборату натрия.
 - 2.4 Определить количество гидроксида натрия в исследуемом растворе.
 - 2.5 Рассчитать погрешности анализа
3. *Оборудование и реактивы.*
 - 3.1 Аналитические весы, бюретки, пипетки, штативы, колбы для титрования, мерная посуда.
 - 3.2 Дистиллированная вода, тетраборат натрия, концентрированная соляная кислота, раствор щелочи, метилоранж, фенолфталеин.
4. *Порядок выполнения работы.*

4.1. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия (буры).

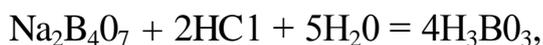
Водные растворы тетрабората натрия, вследствие гидролиза, имеют щелочную реакцию. При растворении тетрабората в воде происходит реакция:



т.е. разбавленный раствор тетрабората натрия можно рассматривать как раствор борной кислоты, наполовину оттитрованный сильным основанием. В свою очередь, H_2BO_3^- ионы в растворе подвергаются гидролизу:



Оттитровывая OH^- - ионы кислотой, гидролиз тетрабората натрия доводят до конца. Суммарное уравнение титрования тетрабората соляной кислотой:



Для титрования лучше всего подходят индикаторы: метиловый оранжевый или метиловый красный.

Рассчитывают величину навески, необходимой для приготовления раствора в мерной колбе емкостью 100, 200 или 250 мл по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C_n \cdot M_3 \cdot V, \text{ где}$$

C_n - молярная концентрация эквивалента раствора буры, моль-экв/л,

M_3 - молярная масса эквивалента буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, г/моль,

V - объем раствора, л.

Молярная масса эквивалента буры в вышеприведенной суммарной реакции равна: $M_3(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1/2 = 190.7 \text{ г/моль}$.

Следовательно, чтобы приготовить 0,1 н раствор тетрабората натрия в колбе емкостью 250 мл потребуются буры: $m = 0,1 \cdot 190,7 \cdot 0,250 = 4,7675 \text{ г}$;

Брать на аналитических весах вычисленное количество тетрабората натрия трудно и не дает никаких преимуществ. Поэтому, предварительно отвешенное на технических весах количество 4-5 г тетрабората натрия помещают в бюкс и точно взвешивают бюкс с веществом на аналитических весах в режиме



сброса тары ($m_x = \text{г}$). Далее осторожно пересыпают тетраборат натрия через сухую воронку в мерную колбу. Бюкс с оставшимися в нем крупинками тетрабората натрия снова точно взвешивают ($m_2 = \text{г}$) и по разности находят массу тетрабората натрия, насыпанного в колбу ($m = m_1 - m_2 = \text{г}$).

Струей горячей воды из промывалки хорошо смывают тетраборат натрия из воронки в колбу. Добавляют в колбу еще горячей воды, чтобы она была заполнена на $2/3$ объема, вынимают воронку и перемешивают содержимое колбы до растворения тетрабората натрия. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и разбавляют его до метки дистиллированной водой.

Под конец воду добавляют по каплям до тех пор, пока нижний край мениска не окажется на уровне метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Приготовив таким образом раствор тетрабората натрия, вычисляют его титр (T , г/мл) и молярную концентрацию эквивалента (C_H , моль-экв/л):

$$T = m / V_{\text{колбы}}; \text{ где}$$

m - масса тетрабората натрия, насыпанного в колбу, г;

V - объем раствора (объем колбы), мл.

$$C_H = T \cdot 1000 / M_3;$$

4.2 Приготовление заданного объема кислоты с приблизительной концентрацией. Расчет необходимого количества исходной кислоты.

Пусть необходимо приготовить 250 мл хлороводородной кислоты с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л. Тогда требуемое для этого количество хлороводорода равно: $m(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 36,46 = 0,913$ г.

Предположим, что для приготовления используется концентрированная кислота с плотностью $\rho = 1,179$ г/см³. Массовая доля хлороводорода в ней (см. Приложение) равна $\omega = 36\%$. Рассчитаем, в какой массе концентрированной кислоты содержится требуемая нам масса хлороводорода:

36 г HCl содержится в 100 г концентрированной кислоты

0,913 г HCl содержится в m г концентрированной кислоты

$$m = (0,913 \cdot 100) / 36 \sim 2,54 \text{ г.}$$

Пересчитаем эту величину на объем, используя значение величины плотности раствора:

$$V_{\text{конц к-ты}} = m / \rho = 2,54 / 1,179 = 2,2 \text{ мл.}$$

Следовательно, для приготовления 250 мл хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л необходимо отмерить пипеткой 2,2 мл концентрированной кислоты с плотностью 1,179 г/см³, количественно перенести в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавить дистиллированной водой до метки. Полученный раствор перемешать.

$$\rho (\text{HCl}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$m (\text{HCl}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\omega (\text{HCl}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$V_{\text{конц к-ты}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

Произведя расчет требуемого количества хлороводорода, следует определить плотность имеющейся концентрированной кислоты. Для этого выберите ареометр с подходящей шкалой и опустите его в цилиндр с кислотой. Измерив плотность, по таблицам определите массовую долю хлороводорода в концентрированной кислоте и рассчитайте требуемый объем этой кислоты. Отмерьте этот объем маленьким мерным цилиндром, количественно перенесите в мерную колбу на 250 мл, доведите до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте.

4.3 Установление концентрации раствора соляной кислоты по тетраборату натрия (стандартизация).

Бюретку тщательно моют и под конец ополаскивают 2 раза небольшим количеством раствора HCl, чтобы удалить из нее остатки воды. После этого бюретку наполняют почти доверху раствором HCl; затем, подставив под нее стакан, заполняют оттянутую трубку бюретки так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха.

Далее в чистую коническую колбу переносят тщательно вымытой пипеткой 10,00; 20,00 или 25,00 мл раствора тетрабората натрия, предварительно дважды ополоснув пипетку этим же раствором. К раствору тетрабората натрия прибавляют 1-2 капли раствора метилового оранжевого.

В другой такой же колбе готовят раствор «свидетель». Для этого цилиндром отмеривают 50 мл дистиллированной воды, добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и 1 каплю кислоты из бюретки так, чтобы появилось слабо-



розовое окрашивание раствора. После этого устанавливают уровень раствора НС1 в бюретке на нуле.

Колбу с раствором тетрабората натрия ставят под бюретку на лист белой бумаги и понемногу приливают из бюретки раствор НС1, непрерывно перемешивая жидкость плавным круговым движением колбы.

Нужно уловить момент, когда от одной капли соляной кислоты первоначально чисто-желтый раствор приобретет чуть розоватый оттенок - как раз такой, как у приготовленного «свидетеля».

Добившись перемены окраски от одной капли соляной кислоты, делают отсчет по бюретке и записывают его.

При всех отсчетах необходимо, чтобы глаза наблюдателя были на уровне мениска.

Точное титрование следует повторить трижды, каждый раз беря новую порцию раствора и устанавливая уровень жидкости в бюретке на нуле.

Разница в отсчетах не должна превышать 0,1 мл, если наблюдаются большие расхождения, титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов, из которых берут среднее.

$$V_1 = \quad ; \quad V_2 = \quad ; \quad V_3 = \quad .$$

$$V_{\text{среднее}} = (V_1 + V_2 + V_3) / 3$$

Расчет точной концентрации приготовленного раствора кислоты.

Молярную концентрацию эквивалента раствора соляной кислоты рассчитывают по формуле: $C_{Н2} = C_{Н1} \cdot V_1 / V_{\text{ф}}$;

где:

$C_{Н2}$ - молярная концентрация эквивалента раствора соляной кислоты, моль/л

$C_{Н1}$ - молярная концентрация эквивалента раствора тетрабората натрия, моль/л

V_1 - объем раствора тетрабората натрия, взятого для титрования, мл;

$V_{\text{ф}}$ - среднее значение объема раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование.

4.4 Определение количества гидроксида натрия в исследуемом растворе.

Исследуемый раствор щелочи переносят тщательно вымытой пипеткой 10,00; 20,00 или 25,00 мл в чистую коническую колбу и оттитровывают соляной кислотой, поступая точно так же, как при установке концентрации раствора HCl.

Титрование повторяют до трех сходящихся результатов. Молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида натрия рассчитывают отдельно для каждого определения по формуле:

$$C_{H2} = C_{H1} \cdot V_1 / V_2;$$

где:

C_{H1} - молярная концентрация эквивалента раствора соляной кислоты, моль/л

C_{H2} - молярная концентрация эквивалента раствора гидроксида натрия, моль/л

V_1 - объем раствора соляной кислоты, взятого для титрования, мл

V_2 - объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, мл.

Содержание гидроксида натрия в граммах (m) в 1 л раствора рассчитывается как,

$$m = C_{H2} \cdot M_Э,$$

где:

$M_Э$ - молярная масса эквивалента гидроксида натрия, равная 40 г/моль

4.5 Расчет погрешности

Абсолютная погрешность ($\Delta_{абс} = C_{\text{практ.}} - C_{\text{теорет.}}$)

Относительная погрешность ($\delta = \Delta_{абс} / C_{\text{теорет.}} \cdot 100\%$).

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и занесите полученные данные в таблицу по приведенной форме (табл. 7). Рассчитайте погрешности анализа. Сделайте общий вывод по работе



Таблица 7 – Экспериментальные данные

№ п/п	Объем раствора соляной кислоты, v_1 , мл	Молярная концентрация эквивалента раствора соляной кислоты C_{HCl} (моль/л)	Объем раствора гидроксида натрия, v_2 , мл	Молярная концентрация эквивалента раствора гидроксида натрия, C_{NaOH} (моль/л)	Содержание гидроксида натрия, m (в граммах)	Относительная погрешность Δ , %
1						
2						
3						
4						
5						

Лабораторная работа № 9

«Определение карбонатной жёсткости водопроводной воды методом кислотно-основного титрования»

1. *Цель работы:* Познакомиться на практике с методом кислотно-основного титрования (ацидиметрия)

2. *Задачи.*

2.1 Определить карбонатную жесткость в водопроводной воде, используя в качестве титранта соляную кислоту, приготовленную и стандартизованную в лабораторной работе №7

3. *Оборудование и реактивы.*

3.1 Аналитические весы, бюретки, пипетки, штативы, колбы, цилиндры

3.2 Дистиллированная вода, соляная кислота 0,1N, метиловый оранжевый.

4. *Порядок выполнения работы.*

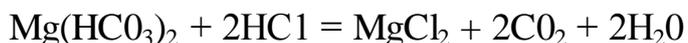
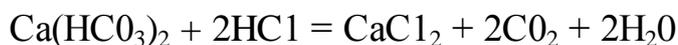
4.1 Определение карбонатной жесткости в водопроводной воде.

Карбонатную жесткость называют *устраняемой* или *временной*. Она почти полностью устраняется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются:



Карбонатную жесткость определяют титрованием определенного объема воды рабочим раствором соляной кислоты. В качестве индикатора используют метиловый оранжевый.

Химизм процесса выражается уравнениями:



1) Бюретку тщательно промывают дистиллированной водой, а затем приготовленным раствором соляной кислоты для удаления остатков воды.

Заполняют бюретку щелочью так, чтобы мениск раствора был немного выше нулевого деления.

Проверяют заполненность кончика бюретки, выпустив из него пузырьки воздуха. Затем выпускают лишнюю кислоту, установив нижний край мениска на нулевом делении. В этом состоянии бюретка готова к работе.

На основание штатива необходимо положить лист белой бумаги.

2) Отбирают мерным цилиндром 100 мл 2 пробы водопроводной воды в конические колбы для титрования.

Добавляют в каждую колбу по 2 капли индикатора метилового оранжевого и оттитровывают соляной кислотой до перехода желтой окраски в розовую, исчезающую в течении 1 – 2 минут.

4.2 Расчет карбонатной жесткости

На основании полученных экспериментальных данных определите жесткость воды (ммоль/л) по формуле:

$$Ж = V_{(\text{HCl})} \cdot C_{\text{H}(\text{HCl})} \cdot 1000 / V_{(\text{H}_2\text{O})}$$

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и сделайте общий вывод по работе.



Лабораторная работа № 10

«Определение содержания кислоты в растворе методом кислотно-основного титрования»

1. *Цель работы:* Познакомиться на практике с методом кислотно-основного титрования (алкаметрия)

2. *Задачи.*

2.1 Приготовить стандартный раствор щавелевой кислоты.

2.2 Приготовить приблизительно заданную концентрацию щелочи

2.3 Установить молярную концентрацию эквивалента гидроксида натрия по щавелевой кислоте (стандартизировать).

2.4 Определить количество кислоты в исследуемом растворе.

2.5 Рассчитать погрешности анализа

3. *Оборудование и реактивы.*

3.1 Аналитические весы, бюретки, пипетки, штативы, колбы, мерная посуда.

3.2 Дистиллированная вода, щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), концентрированная гидроокись натрия, соляная кислота, фенолфталеин.

4. *Порядок выполнения работы.*

4. 1 Приготовление первичного стандарта щавелевой кислоты

Раствор щавелевой кислоты – первичный стандарт.

Необходимо приготовить 100 мл 0,1 н. раствора первичного стандарта щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

Для этого:

1) рассчитайте массу навески щавелевой кислоты:

$$m_{\text{теор}} = \frac{C_{\text{н}} \times 100 \text{ мл} \times M_{\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}}{1000 \text{ мл}}$$

2) произведите взвешивания на аналитических весах

3) рассчитанную навеску щавелевой кислоты количественно перенесите в мерную колбу объемом 100 мл, растворите в дистиллированной воде и доведите объем до метки водой.

4) рассчитайте титр раствора $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$: $T = \frac{m_{\text{нав.}}}{V}$

5) рассчитайте действительную концентрацию C_N раствора первичного стандарта: $C_N = \frac{T \times 1000}{M_{\frac{1}{2}C_2H_2O_4}}$

4.2 Приготовление заданного объема щелочи с приблизительной концентрацией.

Расчет необходимого количества исходной щелочи.

Пусть необходимо приготовить 250 мл гидроксида калия с концентрацией $c(\text{KOH}) = 0,1$ моль/л. Тогда требуемое для этого количество щелочи равно:

$$m(\text{KOH}) = c(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) = 0,1 \cdot 0,25 \cdot 56,1 = 1,4 \text{ г.}$$

Предположим, что для приготовления используется концентрированная щелочь с плотностью $\rho = 1,410$ г/см³. Массовая доля гидроксида калия в ней (см. Справочник) равна $\omega = 42$ %.

Рассчитаем, в какой массе концентрированной щелочи содержится требуемая нам масса гидроксида калия :

42 г KOH содержится в 100 г концентрированной щелочи

1,4 г KOH содержится в m г концентрированной щелочи

$$m = (1,4 \cdot 100) / 42 \sim 3,333 \text{ г.}$$

Пересчитаем эту величину на объем, используя значение величины плотности раствора:

$$V_{\text{конц. щелочи}} = m / \rho = 3,33 / 1,410 = 2,4 \text{ мл.}$$

Следовательно, для приготовления 250 мл щелочи с концентрацией 0,1 моль/л необходимо отмерить градуированной пипеткой 2,4 мл концентрированной щелочи с плотностью 1,410 г/см³ количественно перенести в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавить дистиллированной водой до метки. Полученный раствор перемешать.

Произведя расчет требуемого количества гидроксида калия, следует определить плотность имеющейся концентрированной щелочи. Для этого выберите ареометр с подходящей шкалой и опустите его в цилиндр с щелочью.

Измерив плотность, по таблицам определите массовую долю гидроксида калия в концентрированной щелочи и рассчитайте требуемый объем этой ще-



лочи. Отмерьте этот объем маленьким мерной пипеткой, количественно перенесите в мерную колбу на 250 мл, доведите до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте.

4.3 Определение молярной концентрации эквивалента гидроксида натрия по щавелевой кислоте (стандартизация)

Отбирают пипеткой 3 аликвотные части раствора первичного стандарта по 10 мл в конические колбы для титрования. Добавляют в каждую колбу по 1 капле фенолфталеина. Все 3 колбы устанавливают на лист белой бумаги.

Бюретку тщательно промывают дистиллированной водой, а затем приготовленным раствором гидроксида калия для удаления остатков воды.

Заполняют бюретку щелочью так, чтобы мениск раствора был немного выше нулевого деления.

Проверяют заполненность кончика бюретки, выпустив из него пузырьки воздуха. Затем выпускают лишнюю щелочь, установив нижний край мениска на нулевом делении. В этом состоянии бюретка готова к работе.

На основание штатива необходимо положить лист белой бумаги.

Расчет точной концентрации приготовленного раствора щелочи.

На основании полученных экспериментальных данных определите точную концентрацию гидроксида калия.

Для этого сначала рассчитайте средний объем щелочи, пошедший на титрование: $V_{\text{ср. (KOH)}} = \underline{\hspace{2cm}}$

Затем рассчитайте $C_{\text{н (KOH)}}$

Все расчеты производятся с точностью до четвертой значащей цифры.

$$C_{\text{н KOH}} = \frac{C_{\text{н C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \times V_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}}{V_{\text{ср KOH}}}$$

4.4 Определение количества кислоты в исследуемом растворе.

Исследуемый раствор соляной кислоты переносят тщательно вымытой пипеткой 10,00; 20,00 или 25,00 мл в чистую коническую колбу и оттитровывают щелочью, поступая точно так же, как при установке концентрации раствора щелочи.

Титрование повторяют до трех сходящихся результатов.

Молярную концентрацию эквивалента раствора гидроксида натрия рассчитывают отдельно для каждого определения по формуле:

$$C_{H2} = C_{H1} \times \frac{V_1}{V_2}, \text{ где:}$$

C_{H1} - молярная концентрация эквивалента раствора щелочи, моль/л

C_{H2} - молярная концентрация эквивалента соляной кислоты, моль/л

V_1 - объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, мл.

V_2 - объем раствора кислоты, взятой для титрования, мл;

Содержание гидроксида натрия в граммах (m) в 1 л раствора рассчитывается как: $m = C_{H2} \times M_Э$, где

$M_Э$ - молярная масса эквивалента соляной кислоты, равная 36,5 г/моль

4.5 Расчет погрешности

Абсолютная погрешность ($\Delta_{абс} = C \text{ практ.} - C \text{ теорет.}$)

Относительная погрешность ($\delta = \Delta_{абс} / C \text{ теорет.} \cdot 100\%$).

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и занесите полученные данные в таблицу по приведенной форме (табл. 8). Рассчитайте погрешности анализа. Сделайте общий вывод по работе

Таблица 8 – Экспериментальные результаты

№ п/п	Объем раствора соляной кислоты, V_1 , мл	Молярная концентрация эквивалента раствора соляной кислоты C_{H1} (моль/л)	Объем раствора гидроксида натрия, V_2 , мл	Молярная концентрация эквивалента раствора гидроксида натрия, C_{H2} (моль/л)	Содержание гидроксида натрия, m (в граммах)	Относительная погрешность Δ , %
1						
2						
3						



Лабораторная работа № 11

«Определение содержания органической кислоты в растворе (или образце)»

1. *Цель работы:* Познакомиться на практике с методом кислотно-основного титрования (алкаметрия).

2. *Задачи.*

2.1 Определить содержание органической кислоты (винной для 1 варианта и щавелевой для 2 варианта) в образце, используя в качестве титранта соляную кислоту, приготовленную и стандартизованную в лабораторной работе № 9 .

3. *Оборудование и реактивы.*

3.1 Аналитические весы, бюретки, пипетки, штативы, колбы, мерная посуда

3.2 Дистиллированная вода, гидроксид натрия 0,1N, фенофталеин, щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кристал}}$, винная кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6_{\text{кристал}}$;

4. *Порядок выполнения работы.*

1. Рассчитать навеску кислоты по формуле: $m = \text{_____}$?

2. На аналитических весах измеряем навеску кислоты и количественно переносим в мерную колбу на 100мл

3. Растворяем навеску и доводим объём водой до метки, перемешиваем раствор.

4. Подготовим бюретку для титрования стандартизованным раствором гидроксида натрия.

7. Пипетку ополаскиваем анализируемым раствором кислоты, отмериваем 10 мл его в колбу для титрования.

8. Добавляем в колбу с раствором кислоты 1 каплю фенофталеина.

9. Титруем стандартизованным раствором гидроксида натрия до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

10. Определение проводим 3 раза.

11. Из сходящихся отчетов берем среднее, вычисляем нормальность раствора винной (1 вариант) или щавелевой (2 вариант), массу ее в 100 мл анализируемого раствора и выражают содержание кислоты в процентах.

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и сделайте общий вывод по работе. Рассчитайте погрешности анализа

Контрольные вопросы по теме «Кислотно-основное титрование»

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 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?

11. Что такое титр, эквивалентная концентрация, точка эквивалентности? Какая формула связывает титр и эквивалентную концентрацию?

12. В чем суть метода нейтрализации? Как практически определить момент окончания реакции в методе нейтрализации?

13. Какие вещества называются индикаторами? Почему в методе нейтрализации необходимо использовать индикаторы?



2.2.2 Метод окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия. Иодометрия

Лабораторная работа № 12

«Приготовление раствора перманганата калия и его стандартизация по оксалату натрия (щавелевой кислоте)»

1. *Цель работы:* Познакомиться на практике с методом окислительно-восстановительного титрования (перманганатометрией)

2. *Задачи.*

2.1 Приготовить стандартный раствор щавелевой кислоты.

2.2 Приготовить приблизительно заданную концентрацию перманганата калия

2.3 Установить молярную концентрацию эквивалента перманганата калия по щавелевой кислоте (стандартизировать).

3. *Оборудование и реактивы.*

3.1 Аналитические весы, бюретки, пипетки, штативы, колбы, мерная посуда.

3.2 Дистиллированная вода, щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), KMnO_4 (кристаллический), серная кислота 2Н.

4. *Порядок работы*

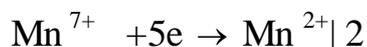
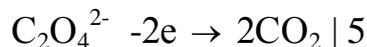
4.1 Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты

Известно, что KMnO_4 взаимодействует в сернокислой среде со щавелевой кислотой:



Оксалат-ион окисляется и, теряя 2 электрона, превращается в две молекулы оксида углерода (IV).

Перманганат-ион, приобретая 5 электронов, восстанавливается до катиона марганца (II):



Следовательно, эквивалентная масса щавелевой кислоты составит $1/2$ молярной массы, то есть:

$$M_{\text{Э(кислоты)}} = ? \text{ г / моль.}$$

Необходимо приготовить 100 мл 0,05 н. раствора первичного стандарта щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

Для этого:

1) рассчитайте массу навески щавелевой кислоты :

$$m_{\text{теор.}} = \frac{C_{\text{н}} \times 100 \text{ мл} \times M_{\text{Э}} \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}{1000 \text{ мл}}$$

2) произведите взвешивания на аналитических весах

3) рассчитанную навеску щавелевой кислоты количественно перенесите в мерную колбу объемом 100 мл, растворите в дистиллированной воде и доведите объем до метки водой.

4) рассчитайте титр раствора $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$: $T = \frac{m_{\text{нав}}}{V}$

5) рассчитайте действительную концентрацию $C_{\text{н}}$ раствора первичного стандарта: $C_{\text{н}} = \frac{T \times 1000}{M_{\text{Э}} \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}$

4.2 Приготовление приблизительно 0,05 Н раствора перманганата калия

1) Для реакции, протекающей в кислой среде,

$$M_{\text{Э}}(\text{KMnO}_4) = 1/5 \text{ молярной массы} = ? \text{ г.}$$

2) Для приготовления 0,5 л 0,05 Н. раствора необходимо взять перманганата калия

$$m_{\text{(навески)}} = ? \text{ г.}$$

3) Навеску отвешиваем на аналитических весах и количественно переносим в мерную колбу емкостью 500 мл. Доводим объем раствора до метки небольшими порциями горячей воды.

4.3 Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте

Бюретку тщательно промывают дистиллированной водой, а затем приготовленным раствором перманганата калия для удаления остатков воды.



Проверяют заполненность кончика бюретки, выпустив из него пузырьки воздуха. Затем выпускают лишний раствор перманганата калия, установив нижний край мениска на нулевом делении. В этом состоянии бюретка готова к работе.

На основание штатива необходимо положить лист белой бумаги.

Отбирают пипеткой 3 аликвотные части раствора первичного стандарта по 10 мл в конические колбы для титрования. В колбу для титрования приливаем 10 мл 2Н. серной кислоты и нагреваем на электроплитке (не допуская кипения!) до 70-80 °С.

Титруем горячий раствор перманганатом калия медленно, по каплям, при непрерывном взбалтывании жидкости.

Каждую каплю добавляем после того, как обесцветится предыдущая; сначала перманганат калия обесцвечивается медленно, но по мере образования сульфата марганца (катализатора) быстрее. Титруем до появления бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1-2 минут!

Объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование отсчитываем по верхнему мениску, так как нижний плохо виден.

Титрование проводим 3 раза.

Расчет точной концентрации приготовленного раствора перманганата калия.

На основании полученных экспериментальных данных определите точную концентрацию гидроксида калия.

Для этого сначала рассчитайте средний объем перманганата натрия, пошедший на титрование: $V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4) = \text{_____}$

Затем рассчитайте $C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) = \text{_____}$

Все расчеты производятся с точностью до четвертой значащей цифры.

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради. Рассчитайте погрешности анализа. Сделайте общий вывод по работе.

Лабораторная работа № 13

«Определение содержания железа (II) методом перманганатометрии»

1. *Цель работы:* Познакомиться на практике с одним из методов окислительно-восстановительного титрования - перманганатометрией.

2. Задачи

2.1 Определить содержание железа Fe^{2+} титрованием перманганатом калия

2.2 Рассчитать содержание железа в навеске

3. Реактивы и оборудование.

Технические и аналитические весы

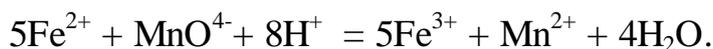
Посуда: мерные колбы на 100 и 250 мл, цилиндры, конические колбы, бюретки на 25 мл, пипетки на 10 и 20 мл, стаканы на 100 мл, воронки.

Реактивы: дистиллированная вода, перманганат калия (KMnO_4), гептагидрат сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) или дисульфоферроат аммония (соль Мора) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

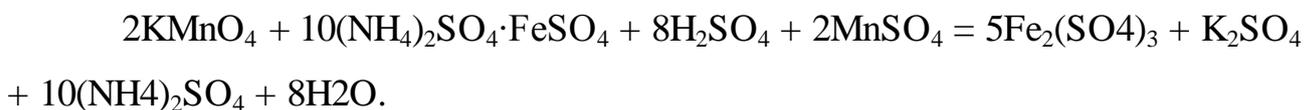
4. Порядок работы

4.1 Определение содержания железа (II) титрованием перманганатом натрия

Титрование железа (II) основано на реакции:



Если железо (II) входит в состав соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то идёт следующая реакция:



$$M(\text{соли Мора}) = M(\text{соли Мора})$$

Бюретку тщательно промывают дистиллированной водой, а затем приготовленным раствором перманганата калия для удаления остатков воды.

Проверяют заполненность кончика бюретки, выпустив из него пузырьки воздуха. Затем выпускают лишней раствор перманганата калия, установив



нижний край мениска на нулевом делении. В этом состоянии бюретка готова к работе. На основание штатива необходимо положить лист белой бумаги.

Взвешивают в бюксе навеску соли Мора, рассчитанную по формуле $m = C_{\text{H}} \cdot M_{\text{э}}(\text{соли Мора}) \cdot V_{\text{колбы}}$. Навеску количественно переносим в мерную колбу на 100 мл, доводим объём дистиллированной водой до метки и перемешиваем.

Отбирают пипеткой 3 аликвотные части раствора соли Мора по 10 мл в конические колбы для титрования. В колбу для титрования приливаем 10 мл 2Н. серной кислоты

Титрование подкисленного раствора соли Мора перманганатом калия проводят на холоде (при нагревании катион железа (II) окисляется кислородом воздуха до катиона железа (III)) до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при встряхивании в течение 1-2 минут.

Титрование повторяют до трех сходящихся результатов.

Молярную концентрацию эквивалента раствора соли Fe рассчитывают отдельно для каждого определения по формуле:

$$C_{\text{H2}} = C_{\text{H1}} \times V_1 / V_2, \text{ где}$$

C_{H2} – эквивалентная концентрация соли Мора, моль/л

C_{H1} – эквивалентная концентрация перманганата калия, моль/л

V_1 – объём KMnO_4 , пошедшего на титрование, мл

V_2 – объём соли Мора, взятого для титрования, мл

4.2 Расчет содержания железа в навеске

Масса железа в 100 мл раствора соли Мора равна:

$$M(\text{Fe}) = C_{\text{H}}(\text{соли Мора}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Fe}) \cdot 0,1 \text{ (г);}$$

$$M_{\text{э}}(\text{Fe}) = 55,85 \text{ г/моль.}$$

4.3 Расчет погрешности

Абсолютная погрешность (Δx) равна разности среднего измерения величины x и истинного значения этой величины:

$$\Delta x = X_{\text{ср.}} - X_{\text{ист.}}$$

Относительную погрешность (Δ) рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \frac{\Delta x}{X_{\text{ист}}}$$

или:

$$\Delta, \% = \frac{\Delta_x}{x_{ист}}$$

Истинным значением является содержание железа в соли Мора, рассчитанное по формуле:

$$\omega \text{ Fe}^{2+} = \frac{M \text{ Fe}}{M \text{ NH}_4 \text{ }_2\text{SO}_4 \times \text{FeSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}} \times 100\%$$

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и занесите полученные данные в таблицу по приведенной форме (табл. 9). Рассчитайте погрешности анализа. Сделайте общий вывод по работе

Таблица 9 – Экспериментальные результаты

№	Объем раствора соли Мора V_2 (мл)	$C_H \text{ KMnO}_4$ (моль/л)	Объем раствора KMnO_4 , V_1 (мл)	C_H (соли Мора) (моль/л)	Масса железа, m (г)
1					
2					
3					

Лабораторная работа № 14

«Йодометрическое определение массы меди в растворе»

1. *Цель работы* – определение массы меди в исследуемом растворе.

2. *Задачи:*

2.1 Приготовить стандартный раствор дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

2.2 Приготовить рабочий раствор тиосульфата натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1Н.

2.3 Стандартизировать раствор тиосульфата натрия по дихромату калия

2.4 Рассчитать молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия, титр тиосульфата натрия по меди.

2.5 Определить содержание меди в исследуемом растворе

3. *Реактивы и оборудование.*



Оборудование: Аналитические весы, бюретки, мерные цилиндры, колбы для титрования, пипетки

Реактивы: дистиллированная вода; тиосульфат натрия, $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; иодид калия, 10% раствор (KI); дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) кристаллический; крахмал, 5% водный раствор (свежеприготовленный); раствор соляной кислоты, 2М (HCl); раствор уксусной кислоты, 2М CH_3COOH

4. Порядок работы

4.1 Приготовление стандартного раствора дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Исходя из уравнение полуреакции: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$.

рассчитайте $M_{\text{э}} (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = ?$ г / моль.

Необходимо приготовить 100 мл 0,05 н. раствора первичного стандарта дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Для этого:

1) рассчитайте массу навески дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):

$$m_{\text{теор.}} = \frac{C_{\text{н}} \times 1000 \times M_{\text{э}} \frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1000 \text{ мл}}$$

2) произведите взвешивания на аналитических весах

3) рассчитанную навеску дихромата калия количественно перенесите в мерную колбу объемом 100 мл, растворите в дистиллированной воде и доведите объем до метки водой.

4) рассчитайте титр раствора дихромата калия :

$$T = \frac{m_{\text{нав}}}{V}$$

5) рассчитайте действительную концентрацию $C_{\text{н}}$ раствора первичного стандарта:

$$C_{\text{н}} = \frac{T \times 1000}{M_{\text{э}} \frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

4.2 Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1Н.

1) Исходя из уравнение полуреакции: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\text{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

$M_{\text{э}} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1/2$ молярной массы = ? г.

2) Для приготовления 0,25 л 0,05 N. раствора необходимо взять тиосульфата натрия $m_{\text{(навески)}} = ?$ г.

3) Навеску отвешиваем на аналитических весах и количественно переносим в мерную колбу емкостью 250 мл. Доводим объем раствора до метки небольшими порциями воды.

4.3 Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия

Бюретку тщательно промывают дистиллированной водой, а затем приготовленным раствором тиосульфата натрия для удаления остатков воды.

Проверяют заполненность кончика бюретки, выпустив из него пузырьки воздуха. Затем выпускают лишний раствор тиосульфата натрия, установив нижний край мениска на нулевом делении. В этом состоянии бюретка готова к работе.

На основание штатива необходимо положить лист белой бумаги.

Отбирают пипеткой 3 аликвотные части раствора первичного стандарта по 10 мл в конические колбы для титрования. В колбу для титрования приливаем 5 мл 10 % раствора KI и 5 мл 2 М раствора HCl.

Пипетку на 10 мл промывают раствором дихромата калия и отбирают 1/10 часть его в колбу для титрования объемом на 250 мл, добавляют 5 мл 10 % раствора KI и 5 мл 2 М раствора HCl. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют на 5 мин в темном месте. Затем к раствору добавляют 50 мл воды и титруют раствором тиосульфата натрия, добавляя его по каплям и хорошо перемешивая раствор. Когда окраска раствора из бурой перейдет в бледно-желтую, добавляют 50 капель раствора крахмала (2—3 мл) и продолжают титрование до перехода синей окраски раствора в бледно-зеленую, почти бесцветную. При втором и последующих титрованиях крахмал добавляется возможно ближе к концу титрования. Отсчет объема раствора тиосульфата натрия ведется с точностью до $\pm 0,05$ мл.

4.4 Расчет точной концентрации приготовленного раствора щелочи.

На основании полученных экспериментальных данных определите точную концентрацию гидроксида калия.



Для этого сначала рассчитайте средний объем перманганата натрия, пошедший на титрование: $V_{\text{ср.}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \text{_____}$

Затем рассчитайте $C_{\text{н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \text{_____}$

Все расчеты производятся с точностью до четвертой значащей цифры.

4.5 Определение массы меди в исследуемом растворе

Полученный для анализа раствор сульфата меди разбавляют до метки водой в мерной колбе на 100 мл (для выполнения задачи берется та же пипетка и мерная колба, которыми пользовались при стандартизации рабочего раствора тиосульфата натрия) и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл аликвоты в коническую колбу для титрования, добавляют 2 мл 2 М раствора уксусной кислоты, 2,5 мл 10% раствора KI, титруют раствором тиосульфата натрия.

Когда раствор с осадком будет иметь светло-желтую окраску, добавляют 10—15 капель раствора крахмала.

Синяя окраска жидкости должна исчезнуть от одной капли тиосульфата натрия и вновь не появляться в течение нескольких минут (цвет осадка бледно-розовый, почти белый). Титрование повторяют несколько раз, из полученных результатов находят среднее значение объема раствора тиосульфата натрия и рассчитывают массу меди в полученном для анализа растворе.

Согласно полуреакции: $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$, молярная масса эквивалента меди равна молярной ее массе.

Рассчитав $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}}$, находят массу меди в растворе:

$$m_{\text{Cu}} = \frac{T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и сделайте общий вывод по работе. Рассчитайте погрешности анализа

Контрольные вопросы по теме «Окислительно-восстановительное титрование»

1. Какие способы фиксации 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?

2.2.3 Метод комплексонометрии

Лабораторная работа № 15

«Определение содержания кальция методом комплексонометрического титрования»

1. Цель работы: познакомиться на практике с одним из методов количественного определения веществ методом комплексонометрического титрования.

2. Задачи.

2.1. Приготовить рабочий раствор трилона Б

2.2. Установить молярную концентрацию эквивалента трилона Б по стандартному раствору соли магния.

2.3 Рассчитать молярную концентрацию эквивалента трилона Б



2.4 Определить содержание Ca^{+} в исследуемом растворе.

2.5 Определить процентное содержание хлорида кальция в растворе.

3. *Реактивы и оборудование.*

Аналитические весы, разновесы.

Посуда: мерные колбы на 100 и 250 мл, цилиндры, конические колбы, бюретки на 25 мл, пипетки на 10 и 20 мл, стаканы на 100 мл, воронки.

Реактивы: трилон Б, стандартный 0,1н раствор сульфата магния, раствор хлорида кальция, аммиачный буферный раствор, эриохром черный Т.

4. *Порядок работы*

4.1 Приготовление рабочего раствора трилона Б.

Весовым способом трудно приготовить раствор точной концентрации. Обычно раствор трилона Б готовят приблизительной концентрации, а затем титр его устанавливают по раствору соли магния или кальция известной концентрации.

Состав молекулы трилона Б: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) = M/2 = 186,15$ г/моль.

Для получения 500 мл приблизительно 0,1 н раствора отвешивают на технических весах $m = C_{\text{н}} \cdot V \cdot M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) = \text{_____}$ г трилона Б, растворяют, разбавляют дистиллированной водой до 0,5 л и тщательно перемешивают.

4.2 Определение молярной концентрации эквивалента рабочего раствора трилона Б.

Для установления молярной концентрации эквивалента рабочего раствора трилона Б отбирают пипеткой 10 мл титрованного раствора соли магния в колбу для титрования, прибавляют к нему 5 мл буферного раствора и 20-30 мг смеси индикатора эриохрома черного Т с индифферентным «наполнителем» NaCl в соотношении 1:200.

Полученную смесь титруют раствором трилона Б из бюретки до перехода вишнево-красной окраски в синюю с зеленоватым оттенком.

Титрование повторяют до трех сходящихся результатов, из которых берут среднее арифметическое.

4.3 Расчет молярной концентрации эквивалента раствора трилона Б

Молярную концентрацию эквивалента раствора трилона Б рассчитывают по формуле: $C_{H2} = \frac{C_{H1} \times V_1}{V_2}$, где

C_{H1} - молярная концентрация раствора трилона Б, моль/л

C_{H2} - молярная концентрация раствора соли магния, моль/л

V_1 - объем раствора соли магния, взятого для титрования, мл

V_2 - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл

4.4 Определение процентного содержания хлорида кальция в растворе.

Пипеткой отбирают 15 мл анализируемого раствора хлорида кальция и переносят в колбу для титрования, прибавляют 5 мл буферного раствора и 20-30 мг смеси индикатора эриохрома черного Т с NaCl. Полученную смесь титруют раствором трилона Б из бюретки до перехода вишнево-красной окраски в синюю.

Титрование повторяют до трех сходящихся результатов. Молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида кальция рассчитывают отдельно для каждого определения по формуле:

$$C_{H2} = \frac{C_{H1} \times V_1}{V_2}, \text{ где}$$

C_{H1} - молярная концентрация раствора трилона Б, моль/л

C_{H2} - молярная концентрация раствора хлорида кальция, моль/л

V_1 - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл

V_2 - объем раствора хлорида кальция, взятого для титрования, мл

Содержание хлорида кальция в граммах (m) в 1 л раствора рассчитывается по формуле: $m = C_{H2} \times M_э$, где

C_{H2} - молярная концентрация раствора хлорида кальция, моль/л

$M_э$ - молярная концентрация раствора хлорида кальция, моль/л

$$M_э(\text{CaCl}_2) = 55,46 \text{ г}$$

4.5 Процентное содержания хлорида кальция в растворе рассчитывается по формуле:

$$W\% = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \times 100 = \frac{m_{\text{CaCl}_2} \times 100}{1000} = m_{\text{CaCl}_2} \times 10$$

Плотность хлорида кальция в растворе принимается равной единице



5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и занесите полученные данные в таблицу по приведенной форме (табл.10) Сделайте общий вывод по работе.

Таблица 10 – Экспериментальные результаты

№	Объем раствора хлорида кальция, V_2 (мл)	Молярная концентрация эквивалента трилона Б, C_n	Объем раствора трилона Б, V_1 , мл	Молярная концентрация эквивалента хлорида кальция, C_n	Содержание хлорида кальция, m (г)	Процентное содержание хлорида кальция в растворе, w (%)
1						
2						
3						

Лабораторная работа № 16

«Комплексометрическое определение жесткости воды». «Раздельное определение содержания кальция и магния»

1. *Цель работы:* С помощью метода комплексометрического титрования определить жесткость природной воды, а также отдельного содержания в ней кальция и магния.

2. Задачи:

2.1. Ознакомление с приемами комплексометрического титрования, применяемыми для определения суммарного и раздельного содержания нескольких компонентов в анализируемом растворе, на примере определения жесткости природной воды.

2.2. Определение общей жесткости воды, то есть суммарного содержания кальция и магния титрованием стандартным раствором ЭДТА в присутствии аммонийной буферной смеси с использованием эрихрома черного Т в качестве индикатора.

2.3 Определение содержания магния по разности между суммарным содержанием обоих ионов и содержанием кальция.

3. Реактивы и оборудование.

Аналитические весы, разновесы.

Посуда: мерные колбы на 100 и 250 мл, цилиндры, конические колбы, бюретки на 25 мл, пипетки на 10 и 20 мл, стаканы на 100 мл, воронки.

Реактивы: трилон Б, раствор гидроксида натрия с концентрацией $c(\text{NaOH}) = 2$ моль/л, аммиачный буферный раствор, эриохром черный Т.

4. Порядок работы

4.1 Определение общей жесткости воды

В коническую колбу для титрования отмерить пипеткой 50 мл исследуемой воды, добавить 5 мл аммонийной буферной смеси и небольшое количество сухого индикатора эрихрома черного Т до появления светло-малиновой окраски.

Титровать воду раствором комплексона III с концентрацией $c(1/2\text{ЭДТА}) = 0,05$ моль/л до перехода малиновой окраски через фиолетовую в чисто синюю. Повторить титрование 3-4 раза.

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради и занесите полученные данные в таблицу по приведенной форме (табл.11).

Таблица 11 - Экспериментальные результаты

№ аликвотной части воды	Объем исследуемой воды, мл	V раствора аммонийной буферной смеси, мл	V раствора ЭДТА, мл	Индикатор
1	50	5		Эрихром черный Т
2	50	5		
3	50	5		
4	50	5		
			V _{ср.} =	

1) Рассчитайте средний объем ЭДТА, необходимый для титрования 1 л исследуемой воды:

$$V_{\text{ЭДТА}} = \frac{V_{\text{ср}} \times 1000}{V_{\text{п}}}$$



$$V_{(\text{ЭДТА})} = \text{-----}$$

Общую жесткость воды Ж (суммарное содержание кальция и магния) в 1 л воды рассчитайте по формуле:

$$Ж = C(1/2\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}), \text{ ммоль/л}$$

Эта величина представляет собой сумму моль эквивалентов кальция и магния $n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$.

4.2 Определение содержания кальция в анализируемой воде

В коническую колбу для титрования отмерить пипеткой 100 мл анализируемой воды, добавить 5 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией $c(\text{NaOH}) = 2$ моль/л, перемешать и внести небольшое количество сухого индикатора мурексида.

Полученный мутный раствор титровать раствором ЭДТА с концентрацией $C(1/2\text{ЭДТА}) = 0,05$ моль/л до перехода розовой окраски в синефиолетовую. Повторить титрование 3-4 раза.

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради по форме, приведенной в таблице (табл.12).

Таблица 12 - Экспериментальные результаты

№ аликвотной части воды	Объем исследуемой воды, мл	V раствора гидроксида натрия, мл	V раствора ЭДТА, мл	Индикатор
1	100	5		Мурексид
2	100	5		
3	100	5		
4	100	5		
			$V_{\text{ср}} =$	

2) Рассчитайте средний объем ЭДТА, необходимый для титрования 1 л исследуемой воды:

Содержание кальция в 1 л воды рассчитайте по формуле:

$$V_{\text{ЭДТА}} = \frac{V_{\text{ср}} \times 1000}{V_{\text{п}}}$$

$$V_{(\text{ЭДТА})} = \text{-----}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = C(1/2 \text{ ЭДТА}) \cdot V (\text{ЭДТА}), \text{ ммоль/л}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

4.3 Определение содержания магния в анализируемой воде

Содержание магния в ммоль/л вычисляют по разности:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = \text{Ж} - n(\text{Ca}^{2+})$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) =$$

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради. Сделайте общий вывод по работе.

Контрольные вопросы по теме «Метод комплексиметрии»

1. В каких единицах измеряется жёсткость воды?
2. Какие виды жёсткости Вы знаете? Содержанием ионов каких металлов она определяется?
3. Что лежит в основе комплексонометрического титрования:
 - а) образование трудно растворимого соединения?
 - б) окислительно-восстановительный процесс?
 - в) образование растворимой внутрикомплексной соли?
 - г) образование нерастворимой внутрикомплексной соли?
4. Какие индикаторы используют в методе комплексонометрии?
5. На чем основано фиксирование точки эквивалентности в методе комплексонометрии?
6. По какому веществу устанавливают титр раствора комплексона III?
7. К каким индикаторам относится мурексид ?
 - а) рН-индикаторам, б) редокс-индикаторам, в) металл-индикаторам, г) адсорбционным индикаторам.)
8. Какие соли обуславливают временную жесткость воды? Каким образом можно удалить временную жесткость?
9. Какие соли вызывают постоянную жесткость воды? Способы ее устранения.
10. Присутствие каких солей определяет общую жесткость воды?



2.2.4 Метод осадительного титрования

Лабораторная работа № 17

«Определение галогенид-ионов аргентометрическим методом»

1. *Цель работы:* познакомиться с методом осаждения. С помощью метода осадительного титрования определить содержание хлоридов в растворах по методу Мора.

2. *Задачи:*

2.1 Приготовить раствор нитрата серебра приблизительной концентрации 0,05Н

2.2 Провести стандартизацию приготовленного раствора нитрата серебра по хлористому натрию методом отдельных навесок

2.3 Определить содержание ионов хлора аргентометрическим титрованием по методу Мора

3. *Реактивы и оборудование.*

Оборудование: Аналитические весы, бюксы для взвешивания; бюретки, 25 мл; мерные колбы, 100 мл;

Реактивы: дистиллированная вода, натрий хлористый $\text{NaCl}_{\text{крист.}}$;

хромат калия 2% KCrO_4 , азотнокислое серебро AgNO_3 крист.

4. *Порядок работы*

4.1 Приготовление раствора нитрата серебра приблизительной концентрации 0,05Н

Раствор нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л (0,05 н.) получают растворением рассчитанного количества химически чистого кристаллического AgNO_3 в определенном объеме воды.

Для приготовления 250 мл раствора нитрата серебра необходимо:

Рассчитать навеску нитрата серебра, в граммах

$m = \text{_____} ? \text{ г}$

2) Количественно перенесите навеску в мерную колбу на 250 мл. Растворите навеску водой, доведите объем раствора до метки, перемешайте.

4.2 Стандартизация приготовленного раствора нитрата серебра по хлористому натрию методом отдельных навесок

Для титрования берут 3 -5 навесок высушенного хлорида натрия (0,2000-0,3000 г). Взвешивание проводят на аналитических весах. Отвешенное количество NaCl осторожно пересыпают в коническую колбу и обмывают бюкс 20 - 25 мл дистиллированной воды.

Приготовленный раствор нитрата серебра заливают в бюретку, предварительно промытую небольшим количеством этого же раствора. К навеске хлорида натрия, находящейся в конической колбе и растворенной в небольшом количестве воды (~25 мл), прибавляют 1 - 2 мл раствора хромата калия и при энергичном перемешивании титруют раствором AgNO₃, пока не появится красное не исчезающее окрашивание.

Концентрацию титр раствора нитрата серебра AgNO₃ вычисляют следующим образом:

$$C_H \text{ AgNO}_3 = \frac{m_{\text{NaCl}} \times 1000}{M_{\text{NaCl}} \times V \text{ AgNO}_3}$$

$$T \text{ AgNO}_3 = \frac{C_H \text{ AgNO}_3 \times M_{\text{AgNO}_3}}{1000}$$

$$T \text{ AgNO}_3 = \frac{C_H \text{ NaCl} \times V \text{ NaCl} \times M_{\text{AgNO}_3}}{V \text{ AgNO}_3}$$

4.3 Определение ионов хлора аргентометрическим титрованием по методу Мора

Рассчитанную навеску хлорида или его раствор переносят в мерную колбу, доводят объем до метки и перемешивают.

В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой аликвотную часть полученного раствора (5-10 мл), раствор немного разбавляют водой (примерно до 10мл).

К раствору прибавляют 3-5 капель 5 %-ного раствора хромата калия и титруют при энергичном перемешивании раствором AgNO₃ до тех пор, пока не появится первое не исчезающее окрашивание суспензии в слабый

Контрольные вопросы по теме «Осадительное титрование»

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?



3 ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1 Общая характеристика методов

Физико-химические методы анализа (или инструментальные) отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения.

Они основаны на использовании физико-химических свойств веществ. При выполнении анализов физико-химическими методами точку стехиометричности (точку эквивалентности) определяют не визуально, а при помощи приборов, которые фиксируют изменение физических свойств исследуемого вещества в точке эквивалентности. Для этой цели обычно применяют приборы со сложными оптическими или электрическими схемами, поэтому их еще называют *методами инструментального анализа*

Среди основных физико-химических методов широкое применение находят электрохимические, оптические и хроматографические методы анализа.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся измерению, может служить аналитическим сигналом.

К электрохимическим методам можно отнести: *потенциометрические, кулонометрические, электрогравиметрические, кондуктометрические и вольтамперометрические методы анализа.*

Оптические методы анализа основаны на измерении оптических показателей анализируемых веществ, на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами и молекулами вещества, сопровождающегося излучением, поглощением или отражением лучистой энергии.

К оптическим методам относятся: фотокolorиметрия, спектрофотометрия, турбидиметрия, нефелометрия и люминесцентный анализ. В эту же группу можно включить рефрактометрический и поляриметрический методы анализа.

Хроматографические методы основаны на том, что даже у близких по составу или строению веществ наблюдаются существенные различия в поглощении сорбентами.

Хроматография - метод разделения, обнаружения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами - подвижной и неподвижной. Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на сорбент. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу. Это наиболее распространенный, надежный и универсальный прием разделения самых разнообразных смесей.

К хроматографическим методам можно отнести (по агрегатному состоянию) газовую, газожидкостную, жидкостную хроматографию. По механизму воздействия сорбента и сорбата выделяют адсорбционную, распределительную, осадочную, ионообменную хроматографию. По форме проведения процесса - колоночную, капиллярную, плоскостную (тонкослойную и бумажную) хроматографию.

3.1.2 Спектрофотометрия

Лабораторная работа №18

«Фотоколориметрическое определение концентрации ионов меди (II) в растворе методом построения градуировочного графика, способом сравнения и методом добавок»

1. Цель работы: Изучение фотоколориметрического метода определения концентрации растворенного вещества. Знакомство с устройством и принципом работы спектрофотометра «ЮНИКО-1200»

2. Задачи:

- 2.1. Приготовить стандартный раствор соли меди
- 2.2. Приготовить эталонные растворы ионов меди
- 2.3. Построить калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации ионов меди
- 2.4. Определить концентрацию ионов меди с применением калибровочного графика, методом сравнения и добавок

3. Реактивы и оборудование:



3.1 Оборудование: Аналитические весы; спектрофотометр «ЮНИКО-1200» кюветы $l=1\text{ см}$; химические стаканы на 100 мл; бумажные салфетки; мерные колбы 50мл; мерные колбы 250мл, бюретки на 25мл

3.2 Реактивы: Стандартный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ионов Cu^{+2} - 1мг/мл; раствор аммиачной воды NH_4OH 10%

4. Порядок работы

4.1 Приготовление стандартного раствора соли меди

Для приготовления стандартного раствора меди с концентрацией Cu^{2+} 1 мг/мл. берут навеску сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,982 г растворяют в воде, предварительно добавив 0,5 мл концентрированной серной кислоты, и доливают раствор водой в мерной колбе до 250 мл.

4.2 Приготовление эталонных растворов.

Для приготовления эталонных растворов берут шесть мерных колб емкостью 50 мл и в каждую из них пипеткой вносят соответственно по 3, 5, 10, 15, 20 и 25 мл стандартного раствора катионов меди. В каждую колбу прибавляют по 10 мл раствора аммиака, доводят объем жидкости в колбах до метки и тщательно перемешивают. Через 10 минут растворы готовы к фотоколориметрическим измерениям.

4.3 Построение калибровочного графика

Измеряют оптические плотности эталонных растворов катиона меди, начиная с раствора, имеющего минимальную концентрацию катионов меди и заканчивая раствором с максимальной концентрацией. При этом используют выбранные светофильтр.

Данные внесите в таблицу по приведенной форме (табл. 14)

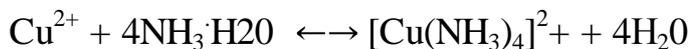
Таблица 14 - Данные оптической плотности

№ колбы	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/мл	Оптическая плотность раствора, D

По данным концентрации и оптической плотности эталонных растворов на миллиметровой бумаге строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию катионов меди (в мг/мл), а по оси ординат оптическую плотность раствора.

4.4 Определение концентрации ионов меди с применением калибровочного графика

Определение основано на образовании комплексного соединения ионов Си (II) с аммиаком:



Аммиак меди имеет сине-фиолетовую окраску, которая обусловлена d-d переходами вследствие расщепления основного электронного состояния иона Си (II) в поле лиганда.

Максимальное поглощение света излучения растворами меди наблюдается при 650-700 нм.

Навеску медного купороса массой $\approx 1\text{г}$ ($m_{\text{н}} = \underline{\hspace{2cm}}$ г) растворяют дистиллированной водой в мерной колбе на 250 мл, добавив при этом 4 мл серной кислоты (1:2), доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Для фотоколориметрирования из полученного раствора отбирают пипеткой от 5-ти до 15-ти мл раствора в мерную колбу на 50 мл. К задаче, полученной в мерной колбе на 50 мл (№ колбы) проводят те же операции с добавлением тех же количеств аммиака, что и при приготовлении эталонных растворов и фотоколориметрируют через 10 минут.

Данные фотоколориметрирования:

Оптическая плотность раствора $D \underline{\hspace{2cm}}$.

Определение массы меди в анализируемом растворе ($m_{\text{Cu}^{2+}}$), перенесенного в мерную колбу объемом 50 мл, ($m_{\text{Cu}^{2+}}$) производят по ранее построенному калибровочному графику, используя значение оптической плотности этого раствора.

Практическое содержание меди в медном купоросе рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Cu}^{2+}} \text{ практ.} = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{m_{\text{н}}} \times 100\% \text{ , где}$$

$m_{\text{Cu}^{2+}}$ – определенная по калибровочному графику, масса Cu^{2+} в объеме $V_{\text{п}}$ исследуемого раствора, отмеренного пипеткой, мг/50мл;

$m_{\text{н}}$ – масса навески медного купороса, $\underline{\hspace{2cm}}$ г.



ωCu^{2+} _____

Теоретическое содержание меди в медном купоросе рассчитывают по формуле:

$$\omega \text{Cu}^{2+} \text{ теор.} = \frac{A_{\text{г Cu}^{2+}}}{M_{\text{г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} \times 100\%$$

Расчет относительной ошибки определения производят по формуле:

$$\% \text{ отн. ошибки} = \frac{\omega_{\text{теор.}} - \omega_{\text{эксп.}}}{\omega_{\text{теор.}}} \times 100\%$$

4.5 Определение концентрации ионов меди методом сравнения

Для колориметрирования используется светопоглощение ионами, образованными двухвалентной меди. Измеряют оптические плотности стандартного раствора известной концентрации и исследуемого раствора.

Светопоглощение растворов подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

Устанавливаем на приборе длину волны - 670 нм, соответствующий растворам меди.

1) Приготовим исследуемый раствор.

Для этого навеску 0,5г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ переносим в мерную колбу на 100 мл и доводим раствор до метки дистиллированной водой.

2) Приготовим стандартный раствор.

Для приготовления стандартного раствора меди с концентрацией Cu^{2+} 1 мг/мл. берут навеску сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,982 г растворяют в воде, предварительно добавив 0,5 мл концентрированной серной кислоты, и доливают раствор водой в мерной колбе до 250 мл.

Приготавливаем для измерений на приборе стандартный и исследуемые растворы.

Для этого с помощью бюретки берем по 25мл этих растворов и переносим их в отдельные мерные колбы на 50мл, добавляем туда же по 10мл 10%-ного раствора аммиака и доводим смеси до метки дистиллированной водой.

Перемешиваем растворы оборачиванием колбочек, предварительно закрытых пробками.

4) Заполняем кюветы спектрофотометра в соответствии с порядком измерения: одну кювету дистиллированной водой, а одну кювету медь содержащими растворами и устанавливаем их в прибор.

5) Измеряем на спектрофотометре оптическую плотность медь содержащих растворов по 3 раза. Вычисляем их средние значения. Экспериментальные данные заносим в таблицу по приведенной форме (табл. 15).

Таблица 15 - Экспериментальные данные

Оптические плотности							
Стандартный раствор				Исследуемый раствор			
D ₁	D ₂	D _x	D _{ст. ср.}	D ₁	D ₂	D _x	D _{x. ср.}

6) Рассчитываем концентрацию ионов меди в исследуемом растворе исходя из равенств:

$$\frac{D_{ст}}{D_x} = \frac{C_{ст}}{C_x}$$

$$\frac{D_{ст}}{D_x} = \frac{C_{ст}}{C_x}; \quad D_{ст} \times C_x = D_x \times C_{ст}; \quad C_x = \frac{D_x \times C_{ст}}{D_{ст}}$$

7) Рассчитываем массу медь содержащего вещества в выданном растворе.

Рассчитать это можно по формуле:

$$m = 2 \times C_x \times V \frac{M}{A}; \text{ где}$$

C_x - концентрация ионов меди (II) в заданном растворе;

V - объем заданного раствора;

M - молярная масса вещества в заданном растворе;

A - атомная масса меди;

2 - коэффициент учитывающий разбавление раствора при смешивании с раствором аммиака

4.6 Определение концентрации ионов меди методом добавок

1) В две колбы вместимостью 100 мл переносят соответственно 10 мл раствора задачи и 10 мл раствора задачи с 5 мл стандартного раствора.



2) Растворы подготавливают к фотометрированию так же, как в предыдущем опыте.

3) Измеряют их оптические плотности.

4) Выполните два параллельных измерения.

5) Содержание меди в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A_x \times V_{ст} \times T}{(A_x + a - A_x) \times \frac{100}{10}}, \text{ где}$$

$A_{x+ст}$ = оптическая плотность с добавкой.

6) Результаты измерений внесите в таблицу по приведенной форме (табл.16).

Таблица 16 - Результаты измерений

Титр стандартного раствора	$V_{ст}$	A_x	$A_{x+ст}$	X

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради. Рассчитайте погрешности анализа. Сделайте общий вывод по работе.

Контрольные вопросы по теме «Фотометрия»

1. Какая область значений оптической плотности является оптимальной и почему?
2. Если значение оптической плотности анализируемого раствора вышло за пределы интервала оптимальных значений, эксперимент следует повторить, изменив условия. Как следует изменить условия, чтобы добиться оптимального значения оптической плотности?
3. Как выбрать «на глаз» подходящий светофильтр для измерения оптической плотности раствора, руководствуясь только его окраской?
4. Какой светофильтр надо использовать при фотометрировании синих растворов?
5. Всегда ли можно использовать воду в качестве нулевого раствора при измерении в оптической области спектра (200-12 500 нм)?

6. Что такое холостой опыт? Как он выполняется и для чего? Каким образом результат этого опыта может влиять на вид градуировочного графика?
7. Какие методы определения концентраций по светопоглощению веществ вы знаете? Какими из них можно пользоваться, если раствор не подчиняется закону Ламберта – Бугера – Бера
8. В чем состоит принцип работы приборов для измерения оптической плотности?
9. Какие приборы вы знаете?
10. Каким образом подбираются кюветы и светофильтры для измерения оптической плотности?

3.1.3 Рефрактометрия

Лабораторная работа №19

«Графический метод определения вещества рефрактометрическим методом»

1. Цель работы: Изучение рефрактометрического метода измерения концентрации раствора поваренной соли. Знакомство с устройством и принципом работы рефрактометра ИРФ – 454

2. Задачи:

Определить рефрактометрическим методом концентрацию исследуемого раствора NaCl, используя график зависимости коэффициента рефракции от концентрации раствора хлористого натрия

3. Реактивы и оборудование:

3.1 Оборудование: Аналитические весы; рефрактометр; химические стаканы на 100 мл; бумажные салфетки

3.2 Реактивы: Раствор хлористого натрия (NaCl) 200 мг/л

4. Порядок работы

1) Приготовить раствор поваренной соли (NaCl) с концентрацией, близкой к пределу растворимости (например, $C = 200$ г/литр).

2) Измерить показатель преломления полученного раствора.



3) Разбавляя раствор в целое число раз получить зависимость показателя преломления от концентрации раствора и занести полученные данные в таблицу по приведенной форме (табл.17)

Таблица 17 – Зависимости показателя преломления от концентрации раствора

C / n	1	2	3	4	5	6
X=C г/л						
y = n						

4) Построить график зависимости $n=n(C)$. Дальнейшую обработку экспериментальных данных провести по указанию преподавателя.

5) Из графика определить угловой коэффициент В, который при условиях эксперимента будет характеризовать растворенное вещество и растворитель.

Определить с помощью графика концентрацию исследуемого раствора NaCl (данного преподавателем).

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради.

Рассчитайте погрешности анализа.

Сделайте общий вывод по работе.

Контрольные вопросы по теме «Рефрактометрия»

1. Сущность рефрактометрического анализа. Закон преломления.
2. Факторы, влияющие на величину показателя преломления. Условия рефрактометрических измерений.
3. Метрологические характеристики и аналитические возможности рефрактометрического метода.
4. Назовите основные достоинства и недостатки метода рефрактометрии

3.1.4 Хроматография

Лабораторная работа № 20

«Количественное определение меди с применением ионообменной хроматографии»

1. *Цель работы:* изучение анализа с использованием катионитной хроматографической колонки на примере определения меди в водном растворе.

2. *Задачи:*

2.1 Перевести катионит - обменник в Н-форму.

2.2 Провести ионный обмен.

2.3 Определить массу меди в растворе

3. *Реактивы и оборудование:*

3.1 Оборудование: Хроматографическая колонка; пипетка, вместимостью 25 см³; бюретка, вместимостью 25 см³; колба коническая, вместимостью 250 см³; пробирки; мерный цилиндр 25 см³; химические стаканы.

3.2 Реактивы: Катионит КУ-2-8; анализируемый раствор; раствор соляной кислоты, 2Н; раствор гидроксид натрия, 0,1Н; индикатор - метиловый оранжевый.

4. *Порядок работы*

4.1 Переведение катионит обменника в Н-форму.

Через колонку пропустить 25 см³ раствора соляной кислоты со скоростью 1-2 капли в секунду. Кислоту вливать порциями по 10-15 мл. Затем катионит обменник отмыть от кислоты дистиллированной водой, для чего периодически отбирать небольшое количество раствора, вытекающего из колонки в пробирку, добавить 1-2 капли индикатора. Промывание проводить до получения желто-оранжевой окраски раствора с индикатором (нейтральной реакцией).

4.2 Проведение ионного обмена.

25 см³ анализируемого раствора пропустить через колонку со скоростью 1-2 капли в секунду. Вытекающий из колонки фильтрат собрать в коническую колбу. Для полного вымывания выделившейся кислоты через колонку пропу-



стить дистиллированную воду. Каждую новую порцию дистиллированной воды наливать тогда, когда жидкость в колонке достигнет поверхности катионита. Периодически необходимо отбирать небольшие количества раствора, вытекающего из колонки в пробирку, добавлять 1-2 капли индикатора.

Содержимое пробирки выливать в коническую колбу с уже пропущенным через колонку анализируемым раствором. Промывание провести до получения нейтральной реакции по индикатору.

4.3 Титрование

Собранный фильтрат титровать раствором гидроксида натрия до светло-желтой окраски. Определение проводить не менее двух раз. Каждый раз перед работой переводя в катионит в Н-форму.

4.4 Расчет массы меди

Расчетная формула для определения массы меди:

$$m_{Cu^{2+}} = 63,5 \times C_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради. Рассчитайте погрешности анализа. Сделайте общий вывод по работе.

Лабораторная работа № 21

«Определение этилового спирта в спирто-водном растворе на газовом хроматографе методом газо-жидкостной хроматографии».

1. *Цель работы:* приобретение навыков работы на газовом хроматографе, овладение способами качественной и количественной обработки полученных хроматограмм.

2. *Задачи:*

2.1 Провести количественный анализ содержания этилового спирта на хроматографе «Кристалл -800» с пламенно-ионизационным детектором (ДИП).

2.2 Рассчитать содержание этилового спирта в спирто-водной смеси, исходя из полученной хроматограммы, методом абсолютной калибровки.

3. Реактивы и оборудование:

3.1 Оборудование: газовый хроматограф «Кристалл-800» с пламенно-ионизационным детектором (ДИП); компьютер с программным обеспечением для управления хроматографом, сбора информации и обработки результатов; колонка хроматографическая, насадочная, металлическая длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм.; микрошприц МШ-10; секундомер; склянки пенициллиновые вместимостью 10, 20 см³.

3.2 Реактивы: сорбент Parapak Q фр. 80/100 мм/меш.; этиловый спирт; вода дистиллированная.

4. Порядок работы

4.1 Газовый хроматограф готовят к работе в соответствии с руководством к прибору.

4.2 Рекомендуемые условия проведения хроматографического анализа:

- температура термостата колонки, °С	– 110;
- температура испарителя, °С	–150;
- температура детектора, °С	– 170;
- объемный расход газа-носителя (азота) через колонку, см ³ /мин	– 30;
- объемный расход водорода, см ³ /мин	– 20;
- объемный расход воздуха, см ³ /мин	– 200;
- объем вводимой в хроматограф пробы, дм ³ (мкл)	–2·10 ⁻⁶
- время анализа, мин	– 7;

4.3 Определение градуировочных коэффициентов

4.3.1 Приготовление градуировочных растворов спирта в воде

1) Основной раствор массовой концентрации спирта 50 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой переносят 5 см³ раствора ГСО этилового спирта с массовой концентрацией 1 мг/см³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора - 1 месяц при температуре (2 - 10°С).



2) Рабочие градуировочные растворы массовой концентрации этилового спирта 0,50; 1,00; 5,00 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой переносят основной раствор спирта с массовой концентрацией 50 мг/дм³ в соответствии с таблицей (табл.18) и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Растворы используют свежеприготовленными.

Таблица 18 – Приготовление рабочих градуировочных растворов

Концентрация метанола в рабочем градуировочном растворе, мг/дм ³	Количество основного раствора, см ³	Номинальная вместимость пипетки, используемой для измерения кол-ва основного раствора, см ³
0,50	1,0	1,0
1,00	2,0	2,0
5,00	10,0	10,0

3) Рабочие градуировочные растворы массовой концентрации спирта 5,0; 10,0; 50,0 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой переносят раствор ГСО метанола с массовой концентрацией 1 мг/см³ в соответствии с таблицей (табл.19) и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора - 7 дней при температуре (2 - 10°C).

Таблица 19 - Приготовление рабочих градуировочных растворов

Концентрация метанола в рабочем градуировочном растворе, мг/дм ³	Количество основного раствора, см ³	Номинальная вместимость пипетки, используемой для измерения кол-ва основного раствора, см ³
5,0	0,5	0,5
10,0	1,0	1,0
50,0	5,0	5,0

4.3.2 Установление градуировочной характеристики

В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 2 мкл градуировочного раствора. Анализ проводят при условиях хроматографирования согласно п.9.3 и не менее трех раз.

Обработку и идентификацию хроматографического пика, построение градуировочной зависимости сигнала детектора (площади пика S) от массовой концентрации метанола проводят методом наименьших квадратов с использо-

ванием программы сбора и обработки хроматографической информации. Количественный расчет производят по методу абсолютной калибровки.

Выводят две градуировочные характеристики: для диапазона от 0,50 до 5,0 мг/дм³ (по трем градуировочным растворам 0,50; 1,00; 5,00 мг/дм³) и для диапазона от 5,0 до 50,0 мг/дм³ (по трем градуировочным растворам 5,0; 10,0; 50,0 мг/дм³).

Градуировочную характеристику выражают уравнением прямой следующего вида:

$$S_{cp} = a + b C, \text{ где}$$

a, b – коэффициенты уравнения прямой,

S_{cp} – средняя площадь хроматографического пика, мВ · мин.,

C – массовая концентрация метанола в градуировочном растворе, %.

4.4 Выполнение измерений

Пробу в количестве 2 мкл вводят микрошприцем в испаритель хроматографа и снимают хроматограмму. Пробу анализируют дважды. Количественный расчет проводят, используя уравнение градуировочной характеристики.

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради. Сделайте общий вывод по работе.

Контрольные вопросы по теме «Хроматография»

1. В чем сущность хроматографии?
2. Ионообменные хроматографические колонки и их практическое применение.
3. Как с помощью ионообменников проводят разделение катионов и анионов?
4. Классификация хроматографических методов анализа.
5. Основы газовой хроматографии. Основные узлы газового хроматографа. Типы неподвижной и подвижной фаз.
6. Аналитические возможности хроматографии.



3.1.5 Потенциометрия

Лабораторная работа № 22

«Определение рН и жесткости воды потенциометрическим методом»

1. *Цель работы:* Изучение потенциометрического метода измерения водородного показателя рН и жесткости воды. Знакомство с устройством и принципом работы рН-метра фирмы «Mettler Tolledo» .

2. *Задачи:*

2.1. Определить рН питьевой воды

2.2. Определить свободную щелочность (или кислотность)

2.3. Определить содержание Ca^{2+}

2.4. Определить Mg^{2+}

2.5. Рассчитать общую жесткость питьевой воды

2.6 Рассчитать карбонатную и некарбонатную жесткость пробы питьевой воды.

3. *Реактивы и оборудование:*

3.1 Оборудование: рН-метр; магнитная мешалка; хлорид-серебряный и стеклянный электроды; ячейка; микробюретка для 0,1 н. раствора HCl ; микробюретка для 0,05 н. раствора ЭДТА; промывалка; фильтровальная бумага; стаканы на 250 см^3 – 5 шт; пипетки на 100 см^3 и на 50 см^3 ;капельницы для растворов HCl (1:1) и KOH (20%); мерный цилиндр для буферного раствора с $\text{pH} = 10$; воронки; бумажные фильтры «белая лента».

3.2 Реактивы: 0,1 н. раствор HCl ; соляная кислота разбавленная 1:1; раствор Na_2S с концентрацией $15 \text{ г}/200 \text{ см}^3$; 0,1 н., 1 н. и 20%-ный растворы NaOH ; 0,05 н. раствор динатриевой соли этилендиамина-тетра-уксусной кислоты (ЭДТА) – трилона Б; буферный раствор (26,8 г NH_4Cl , 300 см^3 концентрированного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $100 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$); мурексид (смесь 1:100 с NaCl); эриохром черный Т (смесь 1:100 с NaCl)

4. *Порядок работы*

4.1 Определение рН воды.

Собирают установку для потенциометрического титрования (в соответствии с руководством по эксплуатации прибора). Ячейку для титрования поме-

щают на магнитную мешалку. На штативе закрепляют стеклянный и хлоридсеребряный электроды, подключенные к рН-метру, и бюретку для титрования.

Отбирают пипеткой 100,00 или 50,00 см³ анализируемой питьевой воды и наливают в ячейку (стакан на 250 см³). Ячейку с пробой ставят на столик магнитной мешалки, опускают в раствор ферромагнитный элемент, включают мешалку. Затем следует измерить рН раствора. Если рН > 7, то определяют щелочность воды, если рН < 7, то определяют кислотность методом титрования.

4.2 Определение свободной щелочности.

Пробу титруют 0,1 н. раствором HCl до рН = 8,3. Замеряют объем пошедшей на титрование кислоты. Рассчитывают свободную щелочность:

$$\text{Щсв.} = V(\text{HCl}) \cdot 0,1 \cdot K_1 \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}), \text{ ммоль /л, где}$$

$V(\text{HCl})$ – объем 0,1 н. раствора HCl, мл;

K_1 – поправочный коэффициент, учитывающий отличие концентрации реального раствора HCl от 0,1 моль/л

$V(\text{H}_2\text{O})$ – объем взятой на анализ воды, мл.

4.3 Определение общей щелочности.

Этот же раствор титруют дальше 0,1 н. раствором HCl до рН = 4,5. Находят V_{HCl} . По объему израсходованного на титрование раствора кислоты рассчитывают общую щелочность:

$$\text{Щобщ.} = V(\text{HCl}) \cdot 0,1 K_1 \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}), \text{ ммоль /л, где}$$

$V(\text{HCl})$ – весь объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованный на обе стадии титрования, мл

K_1 – поправочный коэффициент, учитывающий отличие концентрации реального раствора HCl от 0,1 моль /л;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – объем взятой на анализ воды, мл.

4.4 Определение Ca²⁺.

В ту же воду (после определения щелочности) добавляют из капельницы раствор NaOH до рН 12 – 13 и 10 мл раствора Na₂S. Если образуется осадок, его надо отфильтровать, промыть 2 – 3 раза водой и отбросить. В фильтрат добав-



ляют мурексид и титруют до появления фиолетовой окраски 0,05 н. раствором трилона Б.

Зная объем раствора ЭДТА, рассчитывают концентрацию ионов Ca^{2+} :

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{c \times K_2 \times 0,05 \times 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}; \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{c \times K_2 \times 0,05 \times 20,04 \times 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}; \frac{\text{мг}}{\text{л}}, \text{ где}$$

c – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл

K_2 – поправочный коэффициент, учитывающий отличие концентрации реального раствора трилона Б от 0,05 моль/л

20,04 – молярная масса эквивалента катионов кальция, г/моль.

Перед определением магния следует избавиться от фиолетовой окраски мурексида. Для этого убирают электроды, промывают их водой над анализируемой пробой, чтобы не потерять часть анализируемой воды, нагревают раствор до исчезновения окраски мурексида, охлаждают, затем вновь ставят ячейку на магнитную мешалку и проводят титрование.

Определение Mg^{2+} .

Добавляют в раствор HCl (1:1) или NaOH (20%) до $\text{pH} = 11,0$. Затем добавляют буферный раствор до $\text{pH} = 10,1$, эриохром черный Т и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до появления синей окраски.

По объему титранта рассчитывают концентрацию ионов магния:

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{v \times K_2 \times 0,05 \times 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}; \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{v \times K_2 \times 0,05 \times 12,61 \times 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}; \frac{\text{мг}}{\text{л}}, \text{ где}$$

v – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см^3 ;

12,61 – молярная масса эквивалента катионов магния, г/моль.

4.6 Расчет общей жесткости.

По суммарному объему раствора трилона Б, израсходованному на титрование с обоими индикаторами, рассчитывают общую жесткость:

$$J_{\text{общ.}} = \frac{c + d \times K_2 \times 0,05 \times 100}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

4.7 Расчет постоянной (некарбонатной) жесткости:

$$J_{\text{пост}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{врем}}, \text{ где}$$

$J_{\text{врем}}$ – временная (карбонатная) жесткость (равна $Щ_{\text{общ}}$), ммоль /л

5. Методические указания:

После выполнения экспериментальной части оформите результаты работы в рабочей тетради. Сделайте общий вывод по работе.

Контрольные вопросы по теме «Потенциометрия»

1. Какие химические реакции протекают на каждой стадии титрования?
2. Почему возможно раздельное определение общей и свободной щелочности?
3. Объясните возможность раздельного определения концентраций ионов кальция и магния.
4. Возможно ли осуществление изученного метода без потенциометрического контроля?
5. Какие индикаторные электроды позволяют измерять рН растворов



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аналитическая химия: Учебник / Под ред. Ищенко А.А.. - М.: Academia, 2017. - 512 с..
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т.2: Учебник / Под ред. Ищенко А.А.. - М.: Academia, 2018. - 512 с.
3. Александрова, Э.А. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. - Люберцы: Юрайт, 2016. - 551 с.
4. Борисов, А. Н. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе : учебник и практикум для среднего профессионального образования / А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 119 с. — (Профессиональное образование). — ISBN 978-5-534-08850-2. — URL : <https://urait.ru/bcode/452345>
5. Вершинин, В.И. Аналитическая химия: Учебник / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. - СПб.: Лань, 2017. - 428 с.
6. Глубоков, Ю.М. Аналитическая химия: Учебник для студентов учреждений среднего профессионального образования / Ю.М. Глубоков, В.А. Головачева, Ю.А. Ефимова; Под ред. А.А. Ищенко. - М.: ИЦ Академия, 2017. - 461 с.
6. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Практикум: Учебное пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. - М.: Инфра-М, 2018. - 272 с.
7. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия : учебник и практикум для среднего профессионального образования / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина ; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 4-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 394 с. — (Профессиональное образование). — ISBN 978-5-534-01463-1. — URL : <https://urait.ru/bcode/450685>
8. Подкорытов, А. Л. Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование : учебное пособие для среднего профессионального образования / А. Л. Подкорытов, Л. К. Неудачина, С. А. Шгин. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 60 с. — (Профессиональное образование). — ISBN 978-5-534-00111-2. — URL : <https://urait.ru/bcode/453445>

