

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

**ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ,
НАУКИ И КАДРОВ**

**УО «ГРОДНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

КАФЕДРА ХИМИИ

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Гродно, 2016

УДК:546 (072)543(072)

ББК 24

М 54

Авторы: Апанович З.В., Тараненко Т.В., Томашева Е.В., Кулеш И.В., Цветницкая Э.В.

Рецензент: доктор биологических наук, доцент кафедры химии ГГАУ Макарович А.Ф.

М-54 Методическое пособие для лабораторных работ по аналитической химии/ Апанович З.В., Тараненко Т.В., Томашева Е.В., Кулеш И.В., Цветницкая Э.В. – Гродно: ГГАУ, 2016. – 62 с.

В пособие излагается материал по аналитической химии в объеме соответствующих программ по специальностям: «Ветеринарная медицина», «Агрария», «Биотехнология». Содержатся методические указания по технике выполнения лабораторных работ по качественному и количественному анализу.

УДК:546 (072)543(072)

ББК 24

М 54

Рекомендовано методической комиссией инженерно технологического факультета УО "Гродненский государственный аграрный университет".
Протокол № 3 от 10. 11. 2015 г.

УО «Гродненский государственный аграрный университет», 2016
Апанович З.В., Тараненко Т.В., Томашева Е.В., Кулеш И.В., Цветницкая Э.В.

ВВЕДЕНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – наука о методах идентификации и определения относительных количеств одного или нескольких компонентов в пробе исследуемого вещества. Процесс идентификации веществ называется качественным анализом, определение количественного состава – количественным анализом, который включает гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный).

Области применения количественного анализа:

Определение концентрации Ca^{+2} в сыворотке крови – важный метод диагностики базедовой болезни. Питательность пищевых продуктов прямо связана с содержанием в них азота.

Известно, что механизм передачи нервных импульсов у животных и сокращение или расслабление мышц включает перенос Na^+ или K^+ через мембраны.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.

Задачей качественного анализа является: определение качественного состава анализируемой пробы (т.е. из каких катионов и анионов состоит анализируемое вещество).

Анализируемое вещество может находиться как в твердом, жидком и газообразном состояниях, то качественные аналитические реакции выполняют «сухим» и «мокрым» способом.

Анализ «сухим» способом осуществляется:

а) проба на окрашивание пламени (Na-окрашивает пламя в ярко-желтый цвет, K - в фиолетовый, Ca - в кирпично-красный, Ba - в желто-зеленый, Cu - ярко-зеленый, As- в бледно-голубой и т.д).

б) получение цветных стекол (в ушке платиновой проволоки сплавляют исследуемое вещество с тетраборатом натрия и по окраске перла указывают на присутствие того или иного металла).

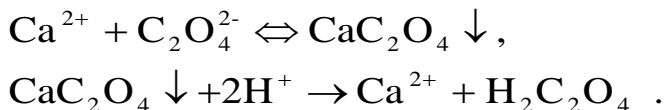
в) рассмотрение металлических «корольков» (с помощью паяльной лампы прокаливают на древесном угле анализируемое вещество).

Анализ сухим способом используется главным образом в полевых условиях. В лабораторных условиях наибольшее применение получили реакции, происходящие в растворах («мокрый» способ).

Аналитическими реакциями являются только те, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс связан с выпадением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразного вещества.

Требования к аналитическим реакциям:

а) среда. Значение pH раствора. До выполнения реакции необходимо создать оптимальное значение pH. *Например*, в кислой среде осадок оксалата кальция растворяется, и аналитический эффект – выпадение белого мелкокристаллического осадка – будет отсутствовать:



б) температура. Её выбирают таким образом, чтобы получить нужный аналитический эффект. *Например*, некоторые осадки получают только при комнатной температуре или на холоду, т. к. их растворимость резко увеличивается с ростом температуры.

в) концентрация.

Различают 2 типа реакций:

1. Малочувствительные – это реакции, в которых образующиеся соединения заметно растворяются в воде.
2. Высокочувствительные – это реакции, в которых образующееся соединение малорастворимо и выпадает в осадок при очень небольших концентрациях обнаруживаемого иона.

Чувствительность реакций характеризуют количественно при помощи двух величин:

- а) обнаруживаемый минимум – это наименьшее количество иона, которое удастся обнаружить с помощью реакции.
- б) минимальная концентрация показывает, при каком разбавлении раствора реакция еще дает положительный результат.

Чувствительность зависит:

1. от условий выполнения реакции
2. от концентрации реактивов
3. от продолжительности их действия
4. от внешнего эффекта
5. от температуры
6. от присутствия посторонних веществ и т.д.

Реакции бывают:

- а) *специфические* – это такие реакции, которые позволяют обнаружить ион в присутствии других ионов.
- б) *селективные (избирательные)* – это реакции, которые дают внешне сходный эффект с несколькими ионами.

Системный и дробный ход анализа.

В исследуемом растворе может присутствовать не один катион или анион, а несколько. Причем ионы дают сходные реакции и мешают открытию друг друга.

Отсюда следует, что нельзя проводить реакции на отдельные ионы в произвольно выбранной последовательности. Их нужно комбинировать таким образом, чтобы к тому времени, когда мы приступаем к «открытию» какого-либо иона, все ионы мешающие опыту, были удалены. Последовательность реакции, удовлетворяющих этому требованию, называется систематическим ходом анализа.

Систематический анализ – это система последовательных операций по:

1. разделению ионов на группы;
2. отделению мешающих ионов внутри группы;
3. обнаружению каждого иона с помощью характерных реакций.

При проведении качественного анализа систематическим методом всегда используют групповые реагенты. Ими действуют последовательно и в строго определённом порядке. Систематический анализ всегда основан на применении одной из аналитических классификаций. Его применяют при полном качественном анализе объектов, включающих большое количество ионов.

Однако применение систематического хода анализа во многих случаях связано с длительными и кропотливыми операциями осаждения, промывания осадков, фильтрования, повторного растворения и т.д., занимающими много времени. Поэтому в настоящее время больше внимания уделяется дробным реакциям, т.е. таким реакциям, при помощи которых можно обнаружить интересующий нас ион в присутствии других ионов. Однако таких реакций пока еще очень мало. Поэтому дробное открытие ионов производится в два приема. Сначала путем подходящих реакций выделяют определяемый ион или же маскируют ионы, мешающие его открытию, а затем с помощью специфической реакции убеждаются в присутствии определяемого иона.

Системы качественного анализа катионов.

Некоторые реактивы позволяют выделить ионы из сложной смеси не по одному, а небольшими группами. Такие реактивы получили название *групповых реактивов*. Так, действуя на анализируемый раствор соляной кислотой, можно осадить ионы Ag^+ , Pb^{+2} , Hg^{+2} , и, таким образом, отделить их от остальных катионов.

Иногда действие группового реагента состоит не в осаждении, а, наоборот, в растворении каких-нибудь составных частей осадка. При этом некоторые катионы переходят в раствор.

Удобство применения группового реагента заключается в том, что они позволяют сложную аналитическую реакцию разделить на несколько более простых. Кроме того, если групповой реагент не дает осадка с исследуемым раствором, то это указывает на отсутствие целой группы катионов.

В качественном анализе существуют несколько типов классификации катионов:

1. Сульфидная система анализа. В основе этой классической системы анализа лежит растворимость сульфидов, хлоридов, карбонатов.

2. Кислотно-щелочная система анализа. На основании их отношения к соляной и серной кислотам, к растворам едких щелочей и аммиака все катионы делят на шесть аналитических групп.

3. Аммиачно-фосфорная система анализа.

СУЛЬФИДНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ.

№ группы	характеристика	катионы	Групповой реагент
1-я	Карбонаты растворимы в воде	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	нет
2-я	Карбонаты не растворимы в воде	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
3-я	Сульфиды растворимы в разб. кислотах	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
4-я	Сульфиды не растворимы в разбавленных кислотах	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	H_2S в присутствии HCl
5-я	---//---	$\text{Hg}^{2+}, \text{As}(3), \text{As}(5), \text{Sb}(5), \text{Sn}(2), \text{Sn}(4)$	Na_2S

АММИАЧНО-ФОСФАТНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ.

Это бессероводородная классификация, созданная в XX в. Она основана на растворимости фосфатов в воде, NH_4OH , уксусной кислоте. Включает 5 аналитических групп катионов.

№ гр	Катионы	Групповой реагент
------	---------	-------------------

1	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
2	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в 25%-ном NH_4OH
3	$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или Na_2HPO_4
4	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	HNO_3
5	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl

КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

Это также бессероводородная классификация, созданная в XX в. Она основана на использовании кислот и оснований. Включает 6 аналитических групп катионов.

№ гр.	Катионы	Групповой реагент
1	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
2	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl
3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	H_2SO_4
4	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Cr}^{3+}$	NaOH в присутствии H_2O_2
5	$\text{Mg}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	NaOH
6	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	25 %-ный NH_4OH

Эта классификация менее совершенна и менее детально разработана, чем сульфидная.

Другие классификации катионов. К ним относятся современные бессероводородные классификации:

- ✓ карбонатная;

- ✓ бифталатная;
- ✓ сульфидно-основная;
- ✓ тиацетамидная и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Все работы выполняются студентами индивидуально. Результаты наблюдений записываются в лабораторный журнал (тетрадь). Все записи делают во время занятия. Не следует начинать новый опыт, пока результаты предыдущего не занесены в журнал. Никакие записи на черновиках (или отдельных листках бумаги) не допускаются.

При изучении характерных реакций того или иного иона в журнал коротко записывают названия исходного вещества и реактива, уравнение реакции в молекулярном и ионном виде, ее внешний эффект, свойства полученного осадка (цвет, структура, растворимость в кислотах и т.п.), а также условия выполнения реакции. Разнообразные наблюдения и записи, связанные с изучением аналитических реакций, трудно уложить в какую-нибудь схему или таблицу. Поэтому лучше делать эти записи произвольно.

При выполнении контрольных работ в лабораторный журнал коротко записывают результаты предварительных испытаний, предполагаемый ход систематического анализа, приводит последовательное описание всех выполняемых операций по разделению и обнаружению ионов. В конце такого протокола обязательно должен быть вывод с результатами анализа.

При выполнении аналитических работ рекомендуется единая форма записи результатов в лабораторном журнале.

Частные реакции катионов (анионов).

№ п/п	Катион (анион)	Реагент	Уравнение реакции	Наблюдения	Условия проведения
1	NH_4^+	NaOH	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Выделяются пары	Реакцию следует

			$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow$	газа, влажная фенолфта- леиновая бумажка краснеет.	проводить при нагре- вании
--	--	--	--	---	----------------------------------

Лабораторная работа №1.

Тема: Частные реакции на катионы.

Первая аналитическая группа катионов.

Общая характеристика

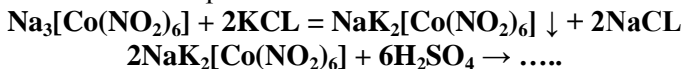
В I аналитическую группу входят катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} .

Ионы Na^+ и K^+ относятся к I группе Периодической системы.

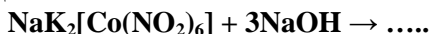
Все катионы I аналитической группы бесцветны. Окраска некоторых солей обусловлена окраской анионов. Группового реагента, осаждающего все катионы I аналитической группы, нет.

Опыт №1. Реакция на катион калия.

Описание: К капле раствора соли калия прибавить 1-2 капли раствора гексанитро (3) кобальтата натрия, слегка нагреть в водяной бане. Образуется осадок ярко-желтого цвета, растворимый в сильных кислотах. Гексанитро (3) кобальтат натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает с катионами K^+ желтый осадок комплексной соли гексанитро (3) кобальтата калия-натрия:

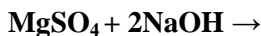


Щелочи разлагают реактив, образуя темно-бурый осадок гидроксида кобальта. Реактив быстро разлагается. Катион NH_4^+ образует такой же осадок.

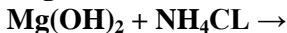
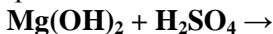


Опыт №2. Реакция на катион магния.

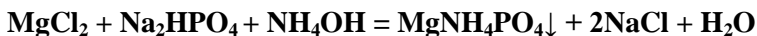
Описание 1: К 2-3 каплям раствора соли магния прибавьте столько же раствора KOH. Обратите внимание на аморфный характер осадка.



Осадок хорошо растворим в кислотах и солях аммония.



Описание 2: К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы магния, прибавляют 2-3 капли 2М HCl, 1 каплю раствора Na₂HPO₄ и при перемешивании по каплям прибавляют 2н раствор NH₄OH до щелочной реакции на лакмус (или до появления запаха аммиака). Выпадает белый кристаллический осадок. Иногда дают раствору постоять 15-20 мин.



Осадок растворяется в сильных кислотах и даже в уксусной кислоте, поэтому реакцию выполняют в нейтральном или слабощелочном растворе.

Описание 3: К 4-5 каплям раствора соли магния прибавьте 1-2 капли раствора NH₄OH (или аммонийной буферной смеси) и 2-3 капли раствора хромогена черного. Раствор становится винно-красным, но осадок не выпадет, т.к. получающееся соединение хорошо растворимо в воде.

Опыт №3. Реакция на катион аммония.

Описание 1: К 1 капле раствора, содержащего ионы аммония на часовом стекле, добавляют 2-3 капли реактива Несслера (смесь K₂[HgI₄] и KOH) образуется оранжевый осадок. Выполняя реакцию, обязательно действуйте избытком реактива.



Описание 2: В пробирку поместить 5-6 капель раствора соли аммония, добавить столько же раствора NaOH. Нагреть пробирку и выделяющиеся из пробирки пары внести мокрую фенолфталеиновую бумажку. Она краснеет. Обратите внимание на запах выделяющегося газа.



Вторая аналитическая группа катионов.

Общая характеристика

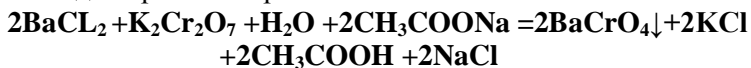
Во II аналитическую группу входят катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} .

Катионы II аналитической группы осаждаются из водных растворов в виде малорастворимых карбонатов. Групповым реагентом является карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl ($\text{pH} \approx 9,2$). При этом значении pH достигается практически полное осаждение карбонатов II группы, а ионы I группы остаются в растворе.

Все карбонаты хорошо растворимы в кислотах, в том числе и слабой уксусной кислоте, с выделением газообразного диоксида углерода, поэтому их осаждение нельзя проводить в кислой среде. Соли Ca^{2+} и Ba^{2+} бесцветны. Окраска некоторых солей обусловлена окраской анионов. Растворы гидроксидов Ca^{2+} и Ba^{2+} – сильные основания.

Опыт №4. Реакция на катион бария.

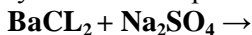
Описание 1. К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы бария, добавляют 3-4 капли раствора ацетата натрия и 1-2 капли раствора дихромата калия. Пробирку нагревают в водяной бане. Образуется желтый осадок хромата бария.



Испытайте растворимость осадка в хлороводородной и уксусной кислотах.



Описание 2. К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы бария, добавляют 1-2 капли 2М раствора серной кислоты или сульфата щелочного металла. Образуется белый кристаллический осадок.



Осадок нерастворим в разбавленных сильных кислотах

Опыт №5. Реакция на катион кальция.

Описание 1: В пробирку налейте 3 капли раствора хлорида кальция и добавьте 3 капли оксалата аммония. Осаждение лучше проводить при pH=5,6 (в присутствии 1 капли раствора уксусной кислоты). Осадок растворим в минеральных кислотах, но не растворим в уксусной. Нагревание способствует быстрому осаждению оксалата кальция.



Описание 2: К 4-5 каплям раствора соли кальция прибавьте 1-2 капли 2н раствора гидроксида натрия и несколько крупинок сухого мурексида ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$). В результате образуется растворимый комплекс красного цвета.

Опыт №6. Реакция на катион стронция.

Описание 1: К нескольким каплям раствора, содержащего ионы стронция, добавляют равный объем гипсовой воды (насыщенный водный раствор $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и, протирая стеклянной палочкой по стенкам пробирки, нагревают в водяной бане 10 мин. Образуется муть.



Третья аналитическая группа катионов.

Общая характеристика

В III аналитическую группу входит большое количество катионов, образованных различными элементами:

- ✓ s²- (Be^{2+}) и p¹-элементами;
- ✓ 3d-, 4d- и 5d-элементами;
- ✓ f-элементами.

Однако все они имеют общее свойство, отличающее их от катионов I и II групп. Это способность осаждаться в виде сульфидов или гидроксидов при действии группового реагента – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии аммиачного буфера. Сульфиды катионов III группы, не растворимые в воде, растворяются в разбавленных минеральных кислотах, поэтому они не осаждаются сероводородом из кислых растворов.

Катионы III группы, в отличие от катионов II группы, образуют нерастворимые гидроксиды и растворимые в воде сульфаты. Одним из характерных свойств катионов III группы является их способность образовывать комплексные соединения. Многие из них вступают в реакции окисления-восстановления.

Большинство соединений катионов III группы окрашено. Так, соли Cr^{3+} имеют сине-зелёную окраску, соли Fe^{3+} – жёлтую. Хром и марганец в высших степенях окисления образуют окрашенные анионы: CrO_4^{2-} – жёлтого цвета, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – оранжевого, MnO_4^- – малиново-фиолетового. Окрашены также некоторые гидроксиды и все сульфиды, за исключением ZnS .

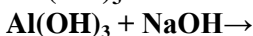
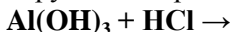
В химической технологии наиболее часто используются следующие катионы III группы: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} .

Опыт №7. Реакция на катион алюминия.

Описание 1: К 4-5 каплям раствора соли алюминия прибавьте каплю 2н. раствора гидроксида натрия. Образуется белый аморфный осадок гидроксида.

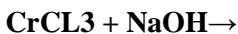


Разделите осадок на две части и убедитесь в амфотерности гидроксида алюминия. Для этого к одной части осадка прибавьте хлороводородную кислоту, а к другой - гидроксид натрия.



Опыт №8. Реакция на катион хрома (III).

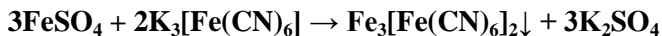
Описание 1: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы хрома(3), добавляют по каплям 2М гидроксид натрия до образования осадка гидроксида хрома (серо-зеленого цвета) и далее до его растворения и образования гидрокомплексов. Затем добавляют 6-8 капель 3%-ного раствора H_2O_2 и нагревают. Образуется желтый раствор хромата.



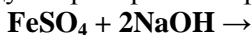
Описание 2: К 3-4 каплям раствора, содержащего ионы хрома(3), добавляют 3-5 капель 30%-ного раствора уксусной кислоты, 12-15 капель 5%-ного раствора ЭДТА (избыток ЭДТА обязателен), проверяют pH раствора (pH 4-5) и нагревают в водяной бане. В присутствии хрома(3) появляется фиолетовое окрашивание.

Опыт №9. Реакция на катион железа (II).

Описание 1: Налейте в пробирку 2-3 капли раствора сульфата железа (2) добавьте 4-5 капель дистиллированной воды и 2 капли раствора гексациано (3)- феррата калия. Образуется синий осадок «турнбулевой сини».



Описание 2: Налейте в пробирку 2-3 капли раствора сульфата железа(2) добавьте 4-5 капель дистиллированной воды и 2-3 капли раствора гидроксида натрия. Образуется гидроксид железа(2) белого цвета, который на воздухе приобретает серо-зеленый цвет.

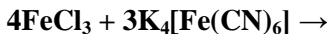


Опыт №10. Реакция на катион железа (III).

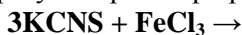
Описание 1: К 1-2 каплям раствора, содержащего ионы железа(3) , добавляют 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Образуется красно - бурый аморфный гидроксид железа(3). В отличие от гидроксида алюминия, гидроксида хрома(3) и гидроксида цинка не растворяется в избытке щелочи.



Описание 2: Возьмите в пробирку 2-3 капли раствора соли железа(3), добавьте 3-4 капли дистиллированной воды, 1-2 капли соляной кислоты и 2 капли раствора гексациано(2) – феррата калия. Образуется темно-синий осадок «берлинская лазурь» гексациано (2)-феррата железа.

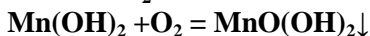
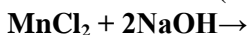


Описание 3: В пробирку налейте 2-3 капли раствора соли железа(3) прибавьте 2 капли раствора роданида аммония или роданида калия и 4 капли воды. Образуется раствор кроваво-красного цвета.

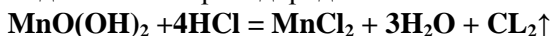


Опыт №11. Реакция на катион марганца (II).

Описание 1: В пробирку налейте 5-6 капель раствора сульфата или хлорида марганца, добавьте раствор гидроксида натрия до образования белого осадка. Обратите внимание на то, что осадок постепенно буреет вследствие окисления Mn(OH)_2 до MnO(OH)_2 .



Осадок хорошо растворим в кислотах. Разделите осадок на две части. К первой добавьте хлороводородной кислоты и нагрейте.

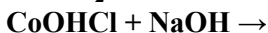
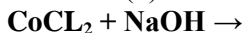


Ко второй, прибавьте 2-3 капли пероксида водорода с массовой долей H_2O_2 3%, в присутствии серной кислоты осадок тотчас становится буро-черным, так как Mn^{2+} быстро окисляется до MnO(OH)_2 .



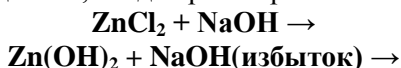
Опыт №12. Реакция на катион кобальта (II).

Описание 1: К 4-5 каплям раствора соли Co^{2+} прибавьте 1 каплю раствора гидроксида натрия. Образуется синий осадок основной соли. При действии избытка щелочи синий осадок переходит в розовый Co(OH)_2 . Кислород воздуха постепенно окисляет его до темно-бурого гидроксида кобальта (3).



Опыт №13. Реакция на катион цинка.

Описание 1: К 4-5 каплям раствора соли цинка прибавьте сначала 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Образуется белый аморфный осадок, проявляющий амфотерные свойства. К осадку добавьте избыток щелочи, осадок растворится.



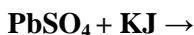
Четвертая аналитическая группа катионов.

Опыт №14. Реакция на катион свинца.

Описание 1: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы свинца, добавляют 2-3 капли 2М уксусной кислоты, 2-3 капли ацетата натрия и 2-3 капли дихромата калия. Образуется желтый осадок.



Описание 2: В пробирку к 2-3 каплям раствора, содержащего ионы свинца, прибавляют 2 капли 2М раствора уксусной кислоты и 2-3 капли иодида калия. Образуется желтый осадок. Нагревают до кипения и охлаждают. Выпадает золотисто-желтый осадок в виде красивых блестящих лепестков.



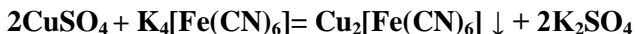
Опыт №15. Реакция на катион меди (II)

Описание 1: К 2-3 каплям раствора соли, содержащего ионы меди(2), добавляют большой избыток раствора аммиака. Появляется интенсивно-синяя окраска, которая указывает на присутствие меди. Образуется сульфат тетраамминомеди (2).



Описание 2: К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы меди(2) ($\text{pH} \leq 7$), прибавляют 1-2 капли раствора гексацианоферрата (2) калия. Образуется красно-бурый осадок. При очень малых концентра-

циях меди осадок не выпадает, но раствор окрашивается в розовый цвет.



Вопросы для самоконтроля.

1. Для чего используется качественный анализ?
2. Что такое аналитические реакции?
3. Какие требования предъявляются к аналитическим реакциям
4. В чем сущность «сухого» и «мокрого» способа выполнения аналитических реакций?
5. Какие реакции являются специфическими, и какие селективные?
6. Какими величинами характеризуют чувствительность.
7. От чего зависит чувствительность реакции.
8. Чем отличается системный анализ от дробного.
9. Какие существуют классификации катионов.
10. На чем основана кислотно-щелочная, сульфидная система анализа?

Лабораторная работа №2

Тема: Частные реакции на анионы I группы.

Общая характеристика.

В I группу входят анионы, образующие малорастворимые в нейтральных или слабощелочных растворах соединения с ионами Ba^{2+} . К ним относятся ионы SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} . Групповым реагентом является водный раствор BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде.

Карбонаты аммония и щелочных металлов (кроме Li_2CO_3), а также гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде. Не растворимые в воде карбонаты растворяются в уксусной и минеральных кислотах.

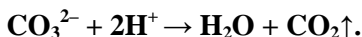
Большинство сульфатов и гидросульфатов хорошо растворимо в воде, причем гидросульфаты растворимы лучше сульфатов. Малорастворимые сульфаты образуют катионы Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} .

В воде растворимы фосфаты щелочных металлов (кроме Li_3PO_4) и аммония, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов. Малорастворимые в воде фосфаты растворяются в соляной и уксусной кислотах. В CH_3COOH не растворимы FePO_4 , CrPO_4 и AlPO_4 .

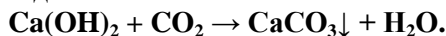
Опыт №1. Характерные реакции на ион CO_3^{2-}

Описание 1. Реакция с кислотами.

Кислоты, в том числе и уксусная, разлагают карбонаты с выделением CO_2 :



Углекислый газ обнаруживают по помутнению известковой или баритовой воды:

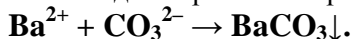


При пропускании больших количеств CO_2 осадок может раствориться за счет образования гидрокарбоната кальция, растворимого в воде:



Описание 2. Реакция с катионами Ba^{2+} .

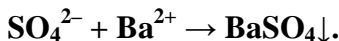
При взаимодействии растворимых солей бария с растворами карбонатов образуется белый осадок карбоната бария:



Опыт №2. Характерные реакции ионов SO_4^{2-}

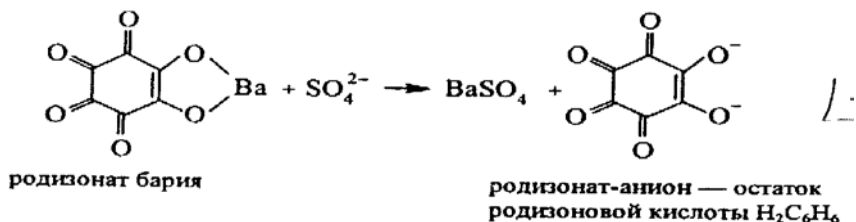
Описание 1. Реакция с катионами Ba^{2+} .

Хлорид бария с сульфат-ионом образует белый кристаллический осадок BaSO_4 , практически не растворимый в кислотах:



Описание 2. Реакция с родизонатом бария.

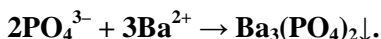
Сульфат-ионы при взаимодействии с родизонатом бария красного цвета разрушают его, т. к. образуется осадок сульфата бария. В результате протекания этой реакции красный раствор родизоната бария обесцвечивается:



Опыт №3. Характерные реакции ионов PO_4^{3-}

Описание 1. Реакция с катионами Ba^{2+} .

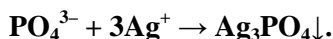
Хлорид бария с фосфат-ионом образует белый кристаллический осадок $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:



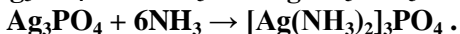
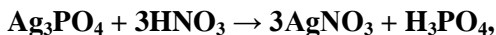
Свежеосаждённый осадок $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ растворится в минеральных кислотах.

Описание 2. Реакция с нитратом серебра.

Фосфат-ионы образуют в нейтральной среде с катионами серебра жёлтый осадок фосфата серебра:



Осадок растворяется в разбавленной азотной кислоте и аммиаке:



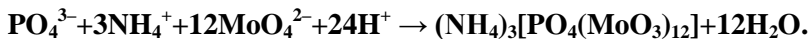
Описание 3. Реакция с магниезальной смесью.

Гидрофосфат-ион при взаимодействии с магниезальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$) образует белый мелкокристаллический осадок магниаммонийфосфата MgNH_4PO_4 :



Описание 4. Реакция с молибдатом аммония.

Ортофосфат-ионы при взаимодействии с молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотнокислой среде при нагревании образуют жёлтый кристаллический осадок фосформолибдата аммония — $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$:



Осадок фосфоромолибдата аммония растворяется в избытке фосфат-ионов, щелочах и аммиаке. При недостатке молибдат-ионов осадок не выделяется, но раствор сохраняет жёлтый цвет. Чувствительность реакции повышается при добавлении в раствор кристаллического нитрата аммония.

Анионы II группы.

Общая характеристика

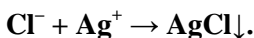
Ко II группе анионов относятся ионы Cl^- , Br^- , I^- и S^{2-} , образующие в разбавленных растворах азотной кислоты малорастворимые соединения с ионами Ag^+ . Групповой реагент – раствор AgNO_3 в присутствии 2 н. HNO_3 .

Большинство хлоридов и бромидов хорошо растворимо в воде. Малорастворимы хлориды и бромиды серебра, ртути, свинца и меди (I). Иодид-ионы обладают восстановительными свойствами.

Опыт №1. Характерные реакции ионов Cl^-

Описание 1. Реакция с нитратом серебра.

Нитрат серебра с хлорид-ионами образует белый творожистый осадок AgCl :

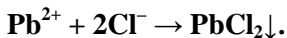


Осадок не растворяется в HNO_3 , но растворяется в NH_3 :



Описание 2. Реакция с катионами Pb^{2+} .

Растворимые соли Pb^{2+} реагируют с хлорид-ионами с образованием белого осадка:

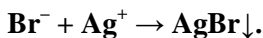


В горячем растворе осадок растворяется полностью, а при охлаждении вновь выпадает.

Опыт № 2. Характерные реакции ионов Br^-

Описание 1. Реакция с нитратом серебра.

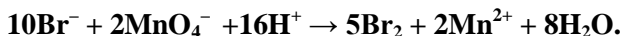
Нитрат серебра образует с бромид-ионами бледно-жёлтый осадок AgBr:



В отличие от AgCl осадок AgBr не растворяется в гидроксиде аммония.

Описание 2. Реакция с сильными окислителями (KMnO₄, KBrO₃, CrO₃ и др.).

Сильные окислители в кислой среде окисляют бромид-ионы до молекулярного брома:

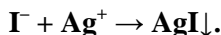


Молекулярный бром окрашивает раствор в бурый цвет, а над раствором появляются бурые пары брома, особенно при нагревании (*реакцию надо проводить под тягой!*). Образующийся бром можно экстрагировать из водной фазы органическими растворителями, слой которых окрашивается после экстракции в желто-бурый цвет.

Опыт №3. Характерные реакции ионов Г

Описание 1. Реакция с нитратом серебра.

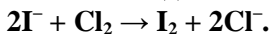
Иодид-ионы осаждаются катионами серебра из водных растворов в виде светло-жёлтого осадка AgI:



Осадок AgI практически не растворим в HNO₃ и NH₃.

Описание 2. Реакция с хлорной водой.

Хлорная вода окисляет ионы Г до молекулярного иода I₂:



Выделяющийся йод окрашивает раствор в жёлто-коричневый цвет. Органические растворители хорошо экстрагируют I₂ из водной фазы, в результате чего органический слой окрашивается в фиолетово-розовый цвет.

Анионы III группы

Общая характеристика

К III группе анионов относятся ионы NO_2^- и NO_3^- . Анионы III группы не имеют группового реагента.

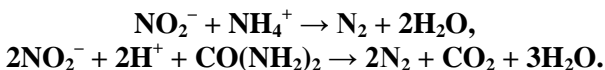
Нитрит-ионы являются анионами слабой кислоты и подвергаются гидролизу в водных растворах. Ионы NO_2^- обладают окислительными и восстановительными свойствами, а ионы NO_3^- – восстановительными.

Все нитриты хорошо растворимы в воде. Все нитраты (кроме нитратов висмута и ртути) также хорошо растворимы в воде.

Опыт №1. Характерные реакции ионов NO_2^-

Описание 1. Реакция с солями аммония.

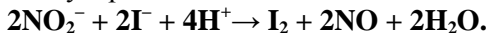
Нитрит-ионы при нагревании окисляют ионы аммония NH_4^+ и карбамид до свободного N_2 :



Эти реакции используют с целью удаления нитрит-ионов.

Описание 2. Реакция с иодидом калия.

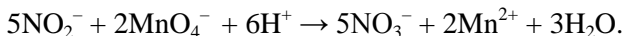
Иодид калия в разбавленных кислых растворах окисляется нитрит-ионами до молекулярного йода I_2 :



Выделившийся йод окрашивает раствор в бурый цвет. При добавлении крахмала появляется синее окрашивание.

Описание 3. Реакция с перманганатом калия.

KMnO_4 в сернокислой среде окисляет ионы NO_2^- до NO_3^- :



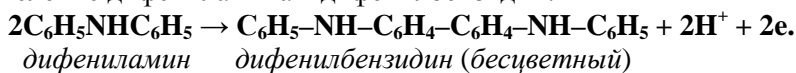
При этом раствор KMnO_4 обесцвечивается.

Опыт №2. Характерные реакции NO_3^-

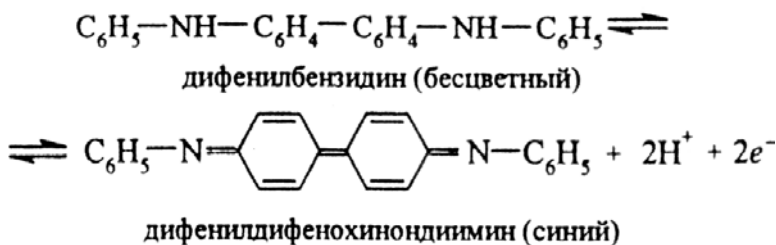
Описание 1. Реакция с дифениламином.

Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в среде концентрированной H_2SO_4 окисляется нитрат-ионами вначале в бесцветный дифенилбензидин, а затем в дифенилдифенохинондиимин, окрашенный в интен-

сивно-синий цвет. Предполагают следующий механизм окисления дифениламина в кислой среде. Вначале происходит *необратимое* окисление дифениламина в дифенилбензидин:



Затем происходит *обратимое* окисление дифенилбензидаина до окрашенного в синий цвет дифенилдифенохинондиимина:



Описание 2. Реакция с металлическим цинком или алюминием.

Нитрат-ионы в щелочной среде восстанавливаются металлическим цинком до аммиака:



Выделяющийся аммиак окрашивает предварительно увлажнённую индикаторную бумагу в синий цвет.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Элементы титриметрического анализа.

Сущность и методы титриметрического анализа

В титриметрическом анализе количественное определение компонентов в исследуемом образце осуществляют точным измерением объема одного или двух веществ, вступающих между собой в реакцию, концентрация одного из них должна быть точно известна.

Раствор, содержание растворенного вещества в котором точно известно, называется стандартным раствором или титрантом (титрованным).

Титром раствора называется масса вещества, содержащаяся в одном см³ (или в одном миллилитре) раствора.

Титрованные растворы могут быть получены разными способами. В зависимости от этого различают растворы стандартные (приготовленные) и стандартизированные (установленные).

Стандартными (или приготовленными) называют титрованные растворы, полученные из точной навески вещества. Раствор точной концентрации можно приготовить только в том случае, если **первичный стандарт**, т.е. вещество, из которого готовят такой раствор, отвечает целому ряду требований:

1. имеет хорошо известный состав, точно отвечающий химической формуле;

2. устойчиво при хранении в твердом состоянии и в растворе;

3. легко растворяется в воде; обладает большой молярной массой (чем больше масса моля данного исходного вещества, тем меньше ошибка при взвешивании). Лишь немногие вещества удовлетворяют или почти удовлетворяют этим требованиям, и поэтому число веществ пригодных в качестве первичных стандартов ограничено. К таким веществам, используемым для установления титра растворов кислот относятся: карбонат натрия Na_2CO_3 , декагидрат тетрабората натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Титры (или нормальность) растворов щелочей устанавливают по таким исходным стандартным веществам, как кислоты: щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или янтарная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$.

Растворением навески стандартного вещества получают растворы первичных стандартов для стандартизации (установки титра) других растворов. Массу навески рассчитывают исходя из объема колбы по формуле:

$$m = C_n \cdot M_3 \cdot V$$

В некоторых случаях вместо первичных стандартов приходится использовать менее чистые вещества. Степень чистоты такого **вторичного стандарта** должна быть установлена путем тщательного анализа.

Значительно сокращает затраты времени на приготовление стандартных растворов применение специальных ампул (фиксаналов), выпускаемых промышленностью. Фиксаналы содержат точно

известное количество вещества. Растворение или разбавление содержимого фиксаля в мерной колбе позволяет сразу получить стандартный раствор.

Если вещество не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, то растворы точной концентрации их нельзя готовить из навески. Поэтому приблизительные количества таких веществ растворяют в необходимом количестве воды и титруют раствором подходящего стандартного вещества.

Титрованием называется процесс постепенного приливания раствора - титранта к раствору анализируемого вещества. При титровании используют не избыток реактива, а количество его, химически эквивалентное определяемому веществу, т.е., точно отвечающее уравнению реакции.

Момент окончания реакции в титриметрическом анализе называется точкой эквивалентности. В этот момент количества прореагировавших веществ строго эквивалентны. Конец титрования или точку эквивалентности фиксируют с помощью индикаторов, которые добавляют перед титрованием (индикаторный способ), к ним относятся растворы метилового оранжевого, фенолфталеина, метилового красного и другие, изменяющие окраску в момент окончания реакции.

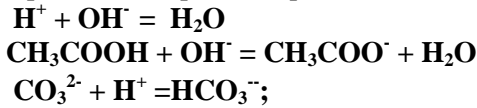
Иногда точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски раствора реагирующих веществ в момент окончания реакции (безиндикаторное титрование), например, раствор KMnO_4 в кислой среде при добавлении восстановителя обесцвечивается.

В настоящее время в химическом анализе более точно фиксируют точку эквивалентности с помощью индикаторов инструментального типа. В качестве инструментальных индикаторов используют приборы, фиксирующие рН, окислительно-восстановительный потенциал, электрическую проводимость раствора и другие свойства среды. Методы анализа, в которых используют инструментальные индикаторы называют инструментальными или физико-химическим титрованием.

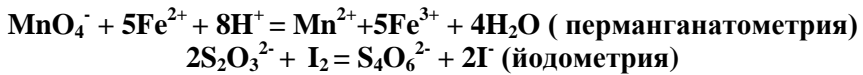
Методы титриметрического анализа классифицируют по типу химических реакций, применяемых для определения веществ и по способу титрования.

В зависимости от типа реакций, используемых в титриметрическом анализе, различают следующие основные методы:

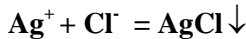
1) **кислотно-основной метод**, основанный на реакции нейтрализации, связанной с процессом передачи протона:



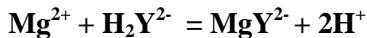
2) **метод окисления-восстановления** (редоксиметрия), в котором используется реакция окисления-восстановления; (оксидиметрия, аргентометрия - рабочий раствор AgNO_3 , перманганатометрия – рабочий раствор KMnO_4 , йодометрия)



3) **метод осаждения**, основанный на реакции, сопровождающейся образованием малорастворимого продукта реакции;



4) **метод комплексообразования**, основанный на реакции образования прочного комплексного соединения определяемого иона со стандартным раствором.



В зависимости от применяемого стандартного раствора указанные методы подразделяют на **ацидиметрическое, алкалиметрическое**, перманганатометрическое, йодометрическое, омплексонометрическое титрование и др. Например, перманганатометрия – стандартным раствором является перманганат калия и т.д.

Способы титрования

Способ титрования - технический прием, позволяющий использовать на практике ту или иную реакцию.

Если выбранная реакция отвечает определенным требованиям, то используют прямое титрование. В титриметрическом анализе используют далеко не все химические реакции, а только те, которые отвечают **требованиям**. Основные из них:

1) реакция должна быть практически необратимой;

2) реакция должна протекать в строгом соответствии с уравнением химической реакции, без образования побочных продуктов;

3) реакция должна протекать достаточно быстро;

4) должен существовать способ определения окончания реакции, т.е. фиксирования точки эквивалентности.

Прямое титрование заключается в постепенном прибавлении титранта непосредственно к анализируемому веществу до достижения точки эквивалентности. Например, раствор соляной кислоты титруют раствором гидроксида калия, сульфат железа (II) - перманганатом калия, хлорид калия- нитратом серебра и т.д.

Если же реакция, необходимая для определения, отвечает не всем требованиям, этот недостаток можно устранить применением особых способов титрования – обратного и косвенного.

Обратное титрование заключается в добавлении к анализируемому веществу точно известного избытка титранта с последующим определением его остатка, не вступившего в реакцию, с помощью второго титранта.

Заместительное титрование - применяют, когда:

1. определяемые ионы не взаимодействуют со стандартным раствором;

2. реагируют со стандартным раствором, но не в стехиометрическом соотношении. Тогда определяемые компоненты переводят в соединение, которое стехиометрически взаимодействует со стандартным раствором. Например, при определении окислителей методом иодометрии титрование осуществляют способом замещения. В коническую колбу с раствором окислителя добавляют H_2SO_4 и раствор восстановителя КJ. Протекает реакция с выделением эквивалентного количества J_2 . Выделившийся J_2 титруют стандартным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$. На основании результатов титрования и закона эквивалентов вычисляют содержание окислителя или его ионов в исследуемом растворе.

Как при определении концентрации стандартных растворов, так и при выполнении анализов титрование проводят двумя способами: пипетированием и титрованием отдельных навесок.

Титрование способом **пипетирования** – заключается в следующем:

На аналитических весах взвешивают навеску исходного вещества или анализируемого вещества, полностью переносят ее через воронку в мерную колбу, раствор разбавляют водой до метки. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают, осторожно перевертывая. Определенный объем (*аликвотную часть*-10,15,20мл) приготовленного таким образом раствора отбирают пипеткой, помещают в коническую колбу и титруют. Титрование проводят три раза и для расчета берут средний результат.

При титровании *отдельных навесок* поступают так:

Точную навеску исходного или исследуемого вещества, рассчитанную на одно титрование взвешивают на часовом стекле или в стакане объемом 100-150 см³, растворяют в небольшом м объеме воды (20-30 см³) и оттитровывают весь раствор. При этом способе титрования необходимо брать не менее двух навесок и вычислять среднее из полученных результатов.

Способ отдельных навесок по сравнению со способом пипетирования более трудоемкий, но он более точен вследствие избежания ошибок, связанных с неточностью объема мерной колбы.

Основы титриметрического анализа.

Титриметрический или (объемный) анализ основан на точном измерении объема реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Момент окончания реакции между титрантом и определяемым веществом называется **точкой эквивалентности**. В точке эквивалентности соблюдается закон эквивалентов.

$$C_{H_1} \cdot V_1 = C_{H_2} \cdot V_2$$

Основное уравнение любого титрования.

Моль-эквивалентов любой кислоты, способен нейтрализовать моль-эквивалентов любого основания.

В общем виде для любого случая титрования это соотношение имеет вид:

$$C_n(x) \cdot V(x) = C_n(t) \cdot V(t),$$

где, $C_H(x)$ и $C_H(t)$ нормальности анализируемого вещества (x) и титранта (t)

$V(x)$, $V(t)$ – объемы анализируемого раствора и титранта соответственно.

Определяя объем анализируемого раствора, можно рассчитать его нормальность

$$C_H(x) = \frac{C_H(t) \cdot V(t)}{V(x)}$$

затем массу вещества в любом объеме раствора

$$C_H = \frac{n_o}{V} = \frac{m(x)}{M_o(x) \cdot V}; \Rightarrow m(x) = C_H \cdot M_o(x) \cdot V$$

Методы кислотно-основного титрования (Методы нейтрализации)

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция взаимодействия ионов водорода с ионами гидроксида с образованием молекул воды:



Этим методом определяют концентрацию кислот, оснований, солей, способных подвергаться гидролизу, азот, серу в органических соединениях и т. п. Для определения концентрации оснований или солей, имеющих щелочную среду, используют титрованные растворы кислот - ацидиметрическое титрование. Для определения кислот или солей, имеющих кислую реакцию, используют титрованные растворы щелочей - алкалиметрическое титрование.

Реакция нейтрализации не сопровождается внешним эффектом, поэтому для определения точки эквивалентности используют индикаторы.

Индикаторы

Индикаторы – это соединения, которые изменяют свою окраску в зависимости от изменения величины рН раствора. Обычно они

изменяют окраску не строго в точке эквивалентности, а с некоторым отклонением от нее. Поэтому даже при правильном выборе индикатора допускается погрешность – индикаторная ошибка титрования. При кислотно-основном титровании применяются индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный, лакмус и фенолфталеин.

Индикаторы характеризуются областью перехода и показателем титрования.

Область перехода – это интервал значений рН, в пределах которого индикатор меняет свою окраску.

Показатель титрования – это значение рН, до которого титруют раствор с данным индикатором, т. е. когда четко видно изменение окраски индикатора.

Индикаторы	Область перехода рН	Изменение окраски индикатора	Показатель титрования рТ
Метилоранжевый	3,1 - 4,4	От красного к желтому	4,0
Метил красный	4,4 - 6,2	От красного к желтому	5,0
Лакмус	5,0 - 8,0	От красного к синему	7,0
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	От бесцветного к малиновому	9,0

Выбор индикатора.

Для того, чтобы правильно подобрать индикатор, необходимо перед титрованием построить кривую титрования. Для титрование можно использовать те индикаторы, показатели титрования которых входят в пределы скачка рН на кривой.

Если нет возможности построить кривые титрования, то можно пользоваться следующими положениями:

1. При титровании сильной кислоты сильным основанием можно использовать все четыре индикатора.

2. При титровании сильной кислоты слабым основанием среда в точке эквивалентности будет кислая ($\text{pH} < 7$) – можно использовать метилоранж или метилкрасный.

3. При титровании слабой кислоты сильным основанием среда в точке эквивалентности будет щелочной ($\text{pH} > 7$) – применяют фенолфталеин.

Лабораторная работа № 3

Тема: Стандартизация раствора серной (соляной) кислоты по тетраборату натрия.

В ацидиметрическом титровании рабочими растворами являются растворы кислот: соляной или серной. Но из них нельзя приготовить стандартные растворы, поэтому готовят стандартизированные растворы кислот с их последующей стандартизацией. Оттитрованные растворы кислот используют затем для дальнейших исследований. Для приготовления стандартных растворов используют тетраборат натрия или карбонат натрия.

1. Приготовление 100 мл стандартного раствора тетрабората натрия (буры).

Массу буры определяют по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C_{\text{н}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V$$

$$\frac{M}{2} = \frac{387,37}{2} = 190,63 (\text{г/моль})$$

Для приготовления 100 мл 0,1н раствора тетрабората натрия следует взять:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 190,63 \cdot 0,1 = 1,9063 \text{ г}$$

Вначале взвешивают пустой бюкс или стаканчик, затем – вместе с навеской тетрабората натрия. По разнице массы стаканчика с бурой и массы пустого стаканчика определяют точную массу навески с точностью до четвертого знака после запятой.

Навеску переносят в мерную колбу и вначале приливают небольшое количество горячей дистиллированной воды, так как в холодной воде бура плохо растворяется. Растворив воду, охлаждают колбу под краном. И доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Закрыв колбу, тщательно перемешивают.

Титр и нормальность раствора определяют по формулам:

$$T = \frac{m}{V}; \quad C_{\text{н}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{экв}}}$$

2. Приготовление 250 мл стандартизированного раствора серной кислоты.

Для приготовления 0,1 н раствора серной кислоты используют концентрированный раствор серной кислоты.

Вначале определяют плотность концентрированного раствора. Для этого в цилиндре с кислотой опускаем ареометр. По таблице находим массовую долю. Допустим, плотность раствора равна $1,8355 \text{ г/см}^3$. Этой плотности соответствует $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$. Делают необходимые расчеты.

$$M_{\text{Экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M}{2} : M_{\text{Экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ (г/ моль)}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_n \cdot M_{\text{Экв}} \cdot V = 0,1 \cdot 49 \cdot 0,25 = 1,225 \text{ (г)}$$

$$m_{\text{конц. р-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m \text{ H}_2\text{SO}_4}{w} \cdot 100\% = \frac{1,225}{0,96} = 1,276 \text{ (г)}$$

$$V_{\text{конц. р-ра}} = \frac{m \text{ р-ра}}{\rho} = \frac{1,276}{1,8355} = 0,695 \approx 0,7 \text{ (мл)}$$

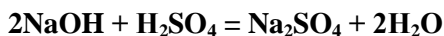
В колбу на 250 мл приливают произвольный объем дистиллированной воды (примерно 2/3), мерной пробиркой отмеривают необходимый объем концентрированного раствора кислоты, кислоту выливают в мерную колбу и доливают дистиллированной водой до метки. Полученный раствор тщательно перемешивают.

3. Стандартизация раствора серной кислоты по тетраборату натрия (буре)

Водный раствор тетрабората натрия подвергается гидролизу:



Среда раствора становится щелочной, поэтому его можно титровать кислотой



Суммарное уравнение стандартизации:



Среда раствора в точке эквивалентности кислая ($\text{pH} < 7$), поэтому в качестве индикатора можно взять метиловый оранжевый или метиловый красный.

Ход определения:

Тщательно вымытую бюретку ополосните дважды приготовленным раствором кислоты. Заполните бюретку через воронку кислотой так, чтобы мениск был выше нулевой отметки. Заполните раствором пипетку, удалив из нее пузырьки воздуха. Уберите воронку, чтобы из нее не капала кислота, и установите уровень раствора в бюретке на нулевой отметке по нижнему краю мениска. Чистую пипетку на 10 мл промойте раствором буры, наберите 10 мл раствора тетрабората и вылейте в коническую колбу для титрования. В колбу добавьте одну каплю метилового оранжевого. На основании штатива положите лист белой бумаги, поставьте на него колбу с титруемым раствором и начинайте титрование, все время перемешивая содержимое колбы, добиваясь, чтобы от одной лишней капли раствор из бледно-желтого стал розовым. Титрование повторяем три раза до тех пор, пока результаты будут отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл. Результаты титрования записываем в таблицу.

№ п/п	V (буры), мл	Cн (буры)	V (H ₂ SO ₄), мл	индикатор
1	10 мл	0,1 н		Одна капля мети- лоранжа
2	10 мл	0,1 н		
3	10 мл	0,1 н		

Расчеты.

По результатам титрования определяем средний объем кислоты, пошедшей на титрование.

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

По результатам титрования, используя закон эквивалентов, находим нормальную концентрацию и титр раствора кислоты:

$$C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_{\text{H}}(\text{бурь}) \cdot V(\text{бурь})$$

$$C_{\text{H}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{\text{H}}(\text{бурь}) \cdot V_{\text{бурь}} \text{ ср.}}{V \text{ H}_2\text{SO}_4}$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{\text{H}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}$$

В выводе ответить на вопросы:

- Какой метод и способ титрования использовали в данной работе?
- Какой раствор был стандартным, а какой стандартизируемый?
- Почему использовали метилоранж? Какой еще индикатор можно было использовать? Объяснить.
- Что такое точка эквивалентности? Как ее достигали.

Лабораторная работа №4

Тема: Определение карбонатной жесткости воды.

Различают временную, постоянную и общую жесткость воды.

Временная (карбонатная) жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция, магния, иногда железа. Она может быть устранена кипячением.

t



Постоянная (некарбонатная) жесткость воды обусловлена сульфатами, хлоридами, фосфатами и другими растворимыми солями кальция и магния. Кипячением ее устранить нельзя.

Сумма временной и постоянной жесткости дает **общую жесткость**.

Количественно жесткость воды выражают суммой ммоль-эквивалентов кальция и магния в 1л воды. Один моль-эквивалент соответствует 20,04 мг/л Ca или 12,06 мг/л Mg²⁺

$$\text{Ж} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{0,02004} + \frac{m_{\text{Mg}^{2+}}}{0,01206}$$

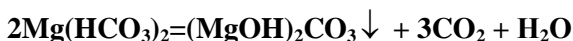
Степень жесткости воды может быть различной:

- До 4 ммоль/л – вода мягкая
 4-8 ммоль/л – вода средней жесткости
 9-12 ммоль/л – жесткая вода
 свыше 12 ммоль/л – очень жесткая вода

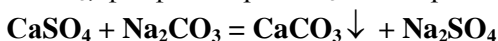
Жесткость воды – явление нежелательное. В жесткой воде нельзя получить мыльную пену, т.к. ионы кальция и магния образуют с жирными кислотами, входящим в состав мыла, нерастворимые соли. Такая вода не пригодна для технических целей, т.к. ее применение приводит к быстрому образованию накипи.

Для умягчения воды применяют различные способы.

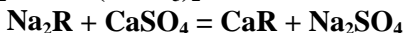
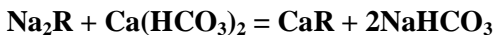
Временную жесткость воды устраняют кипячением.



Постоянную жесткость можно устранить химическим путем, применяя соду Na_2CO_3 , фосфат натрия Na_3PO_4 и др.

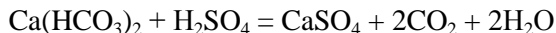


В промышленности для устранения жесткости воды используют ионнообменники – катиониты



Ход определения:

Количественное определение карбонатной жесткости воды основано на взаимодействии гидрокарбонатов кальция и магния с кислотой.



1. Отмерьте цилиндром 100 мл воды и перенесите в коническую колбу.
2. Добавьте 2 капли метилового оранжевого.
3. Бюретку заполняем раствором серной кислоты и титруем до изменения желтой окраски индикатора в бледно – розовую. Титрование проводите три раза.

4. Результаты титрования оформите в виде таблицы.

№ п/п	V (H ₂ O), мл	C _н (H ₂ SO ₄), моль/л	V (H ₂ SO ₄), мл	индикатор
1.	100 мл			2 капли метило-ранжа
2.	100 мл			
3.	100 мл			

Расчеты.

Концентрацию серной кислоты записываем исходя из результатов предыдущей работы.

Определяем по результатам титрования средний объем кислоты, пошедший на титрование.

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Жесткость воды определяем по формуле:

$$Ж = \frac{C_{\text{н}} (H_2SO_4) \cdot V (H_2SO_4)}{V (H_2O)} \cdot 1000$$

Сде-
лайте

вод о степени жесткости анализируемой воды.

вы-

Лабораторная работа № 5. Тема: Стандартизация раствора щелочи по раствору кислоты.

В алкалиметрическом титровании рабочими растворами являются растворы щелочей (NaOH или KOH). Но стандартные растворы из них приготовить нельзя. Поэтому из них готовят стандартизированные растворы. Для установления титра растворов щелочей используют щавелевую кислоту H₂C₂O₄ • 2H₂O или янтарную кис-

лоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Можно раствор щелочи оттитровать раствором кислоты вторичным раствором серной кислоты.

1. Приготовление 250 мл стандартизованного (примерно 0,1 н) раствора гидроксида натрия.

$$m(\text{NaOH}) = C_n \cdot M_{\text{экв.}} \cdot V;$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{NaOH}) = \frac{M}{1} = \frac{40}{1} = 40 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 40 \cdot 0,25 = 1(\text{г})$$

На технохимических весах взвесьте навеску щелочи, она должна быть на 50 % больше расчетной. Перенесите навеску в мерную колбу на 250 мл, добавьте небольшое количество дистиллированной воды, растворите щелочь и доведите объем раствора дистиллированной водой до метки.

2. Стандартизация раствора гидроксида натрия по серной кислоте.

Вымытую и ополоснутую раствором раствором гидроксида натрия бюретку заполните приготовленным раствором щелочи. Ополосните пипетку на 10мл раствором серной кислоты, наберите ею 10мл кислоты и вылейте в коническую колбу. Добавьте 1 каплю фенолфталеина и оттитруйте раствором гидроксида натрия до бледно-малиновой окраски, устойчивой в течение 30 секунд. Титрование повторите 3 раза. Результаты занесите в таблицу.

№п/п	$C_n(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/л	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$, мл	$V(\text{NaOH})$, мл	Индикатор
1		10мл		Одна капля фенолфталеина
2		10мл		
3		10мл		

Расчеты.

Концентрацию серной кислоты взять из предыдущей работы. Рассчитайте средний объем щелочи, пошедшей на титрование серной кислоты:

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

По результатам титрования, используя закон эквивалентов, находим нормальную концентрацию и титр раствора щелочи:

$$C_{\text{н}}(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(\text{NaOH})}$$

$$T(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) * M_{\text{экв}}(\text{NaOH})}{1000}$$

В выводе ответить на вопросы:

- Какой метод и способ титрования использовали в данной работе?
- Какой раствор был стандартным, а какой стандартизируемый?
- Почему использовали фенолфталеин? Какой еще индикатор можно было использовать? Объяснить.
- Что такое точка эквивалентности? Как ее достигали.

Контрольная лабораторная работа №1

Тема: Определение содержания серной кислоты в растворе.

1. Полученный от преподавателя раствор серной кислоты в мерной колбе на 250 мл довести дистиллированной водой до метки.
2. Взять пипеткой 10 мл раствора, поместить в коническую колбу, добавить 1 каплю фенолфталеина и оттитровать раствором NaOH до бледно-малиновой окраски.
3. Титрование повторить 3 раза, результаты оформить в виде таблицы:

№ п/п	V (H ₂ SO ₄), мл	C _н (NaOH), моль/л	V (NaOH), мл	индикатор
1	10			1 капля фенол-фталейна
2	10			
3	10			

Расчеты.

По результатам титрования, используя закон эквивалентов, находим нормальную концентрацию и массу кислоты:

$$C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{\text{н}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_{\text{н}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_{\text{Экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

Определите относительную ошибку (z)

$$Z = \pm \frac{m(\text{ист}) - m(\text{получ})}{m(\text{ист})} \cdot 100\%$$

Вопросы и задачи

1. Какая реакция лежит в основе кислотно-основного титрования.
2. Определите Мэкв H₂SO₄, Ba(OH)₂ в реакциях полной и неполной нейтрализации.
3. Какие индикаторы можно применить при титровании?
 - а) соляной кислоты гидроксидом натрия
 - б) при определении кислотности молока щелочью (молоко содержит органические кислоты).
4. Определите объем соляной кислоты (ρ=1,19 г/см³), необходимой для приготовления 1,500л 2н раствора.
5. Какова молярная концентрация гидроксида калия, если T_{кон/нст} = 0,003466 г/см³
6. Какова среда раствора, полученного при смешении равных объемов растворов гидроксида калия и серной кислоты, имеющих:

а) одинаковую нормальную концентрацию

б) одинаковые титры

7. Найдите % содержание оксида серы (VI) в образце, если на титрование раствора, полученного разбавлением 1,000 мл образца серной кислоты ($\rho = 1,718 \text{ г/см}^3$) расходуется 49,05 мл 0,5 н раствора гидроксида калия.

8. В 250 мл воды растворили 0,572 г Na_2SO_4 . Рассчитайте его титр и нормальную концентрацию.

9. Навеску кристаллической соды 6,9950г растворили в мерной колбе на 250 мл. На титрование 10мл приготовленного раствора затратили 18,53 мл раствора серной кислоты ($T=0,01020 \text{ г/мл}$). Определите массовую долю Na_2CO_3 в образце.

10. Определите карбонатную жесткость воды, если на титрование 100 мл воды затратили 3,05 мл 0,1н раствора соляной кислоты.

11. Найдите массовую долю $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в образце, если на титрование 0,9350 г буры пошло 21,5 мл 0,2н раствора HCl .

12. На титрование 10 мл HCl расходуется 12,5 мл 0,0875н раствора NaOH . Найдите массу соляной кислоты в 500 мл раствора.

13. На титрование NaOH израсходовано 20 мл рабочего раствора HCl с $T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,008 \text{ г/мл}$. Найдите массу щелочи в растворе.

14. Титр раствор серной кислоты равен 0,004925 г/мл. Найдите молярную концентрации и $T(\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{KOH})$.

15. Определите среду раствора, если на титрование 25мл 0,1н раствора H_2SO_4 затратили 20 л 0,1н раствора KOH

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (РЕДОКСИМЕТРИЯ)

В этом виде титриметрического анализа используются реакции окисления-восстановления, т.е. реакции обмена электронами реагирующих компонентов. Схематически такой тип реакции можно представить следующим образом:



При определении веществ, находящихся в восстановленной форме, в качестве титрантов используют окислитель (оксидиметрия), при определении веществ в окисленной форме в качестве титрантов используют восстановители (редуциметрия).

В основу классификации методов окислительно-восстановительного титрования положена природа основного используемого раствора, главным образом титранта; на этой основе различают перманганатометрическое, дихроматометрическое, броматометрическое, йодометрическое и другие методы титрования.

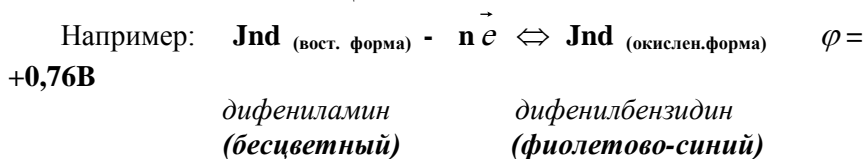
В оксидиметрии применяют индикаторное и безиндикаторное титрование. Безиндикаторное титрование проводят в том случае, когда используют окрашенные растворы окислителей или восстановителей.

Различают 2 вида индикаторов: специфические и редокс-индикаторы.

Специфические индикаторы представляют собой вещества, которые взаимодействуют с определяемым окислителем или восстановителем с образованием окрашенных соединений.

Например: роданит-ионы SCN^- являются индикатором на ионы Fe^{+3} , образуют с ними соединение красного цвета; крахмал- является индикатором на свободный йод –образует соединение синего цвета.

Редокс-индикаторы – это вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться; причем, окисленная и восстановленная формы индикаторов имеют различную окраску. Переход индикаторов из окисленной формы в восстановленную, сопровождающийся изменением окраски, происходит при достижении титруемым раствором определенного окислительно-восстановительного потенциала.



Сущность метода перманганатометрии.

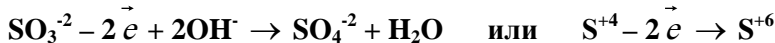
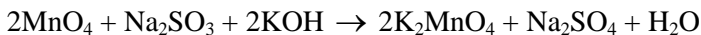
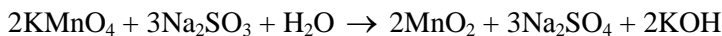
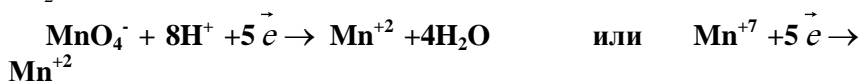
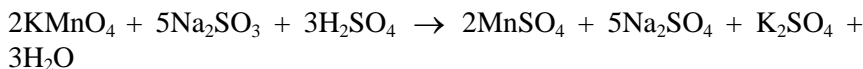
Перманганатометрией называют метод объемного анализа, при котором рабочим раствором служит раствор перманганата калия $KMnO_4$.

Этот метод используют не только для количественного определения восстановителей, но и окислителей. Восстановители, за редким исключением, определяют путем прямого титрования рабочим раствором KMnO_4 . Определяя окислители, пользуются способом обратного титрования, т.е. к анализируемому раствору окислителя приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известным титром; затем остаток восстановителя оттитровывают раствором KMnO_4 и делают расчет.

В процессе титрования анализируемого раствора малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата калия обесцвечивается. Однако после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора перманганата калия окрашивает титруемую жидкость в бледно-малиновый цвет. Индикатором в данном случае является сам перманганат калия. Поэтому при перманганатометрических определениях посторонние индикаторы не добавляют.

Перманганат калия проявляет окислительные свойства как в кислой, так в нейтральной и в щелочной среде.

Рассмотрим на примерах:



В зависимости от условий, в которых протекает реакция окисления-восстановления, MnO_4^- ионы могут принимать различное число электронов, что можно изобразить в виде следующей схемы:

Окислитель	Среда	Продукт восстановления	Число приобретаемых электронов	Окислительный эквивалент
MnO_4^-	кислая	Mn^{+2}	5	$\text{Э} = \text{M}/5$
	нейтральная	MnO_2	3	$\text{Э} = \text{M}/3$
	щелочная	MnO_4^-	1	$\text{Э} = \text{M}/1$

Значение грамм-эквивалента окислителя или восстановителя находят путем деления его молекулярной массы на число принятых или отданных электронов. Поэтому эквивалент KMnO_4 в кислой среде равен: $\text{M}/5 = 158,03 : 5 = 31,61 \text{ г/моль}$.

Образующийся MnO_2 представляет собой бурый осадок, присутствие которого в растворе затрудняет определение точки эквивалентности. Кроме того, окислительная активность перманганата калия в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной. По этим соображениям титрование перманганатом калия чаще всего проводят в кислых растворах.

Лабораторная работа № 6.

Тема: Приготовление стандартизованного раствора перманганата калия.

Стандартный раствор из перманганата калия приготовить нельзя, так как трудно получить перманганат калия в чистом виде, обычно он содержит примеси. Кроме того, концентрация приготовленного раствора перманганата калия меняется, так как перманганат калия окисляет содержащиеся в виде примеси органические вещества и другие восстановители. Поэтому готовят стандартизованный раствор перманганата калия, а затем через 7-10 дней его стандартизируют щавелевой кислотой или ее солями.

Расчет навески перманганата калия производят по формуле:

$$m = C_n \cdot M_{\text{экв.}} \cdot V$$

(1)

1. Приготовление стандартизированного раствора оксалата аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Эквивалентная масса оксалата аммония равна $1/2$ молярной массы. Расчет навески оксалата аммония производят по формуле (1).

1. Рассчитайте навеску соли для приготовления 100 мл 0,05 н стандартного раствора.
2. Взвесьте необходимое количество соли на аналитических весах.
3. Перенесите навеску количественно в мерную колбу и разбавьте. После полного растворения соли до метки дистиллированной водой и перемешайте.
4. Рассчитайте нормальность и титр полученного раствора.

2. Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату аммония.

Хорошо вымытую бюретку сполосните раствором перманганата калия, заполните бюретку раствором и установите на нулевой черте по верхнему краю мениска.

Ополосните пипетку рабочим раствором оксалата аммония, отмерьте 10-15 мл и внесите в колбу для титрования. Туда же внесите 10-15 мл 2 н. серной кислоты.

Нагрейте раствор до $75-80^\circ\text{C}$ и горячий раствор титруйте перманганатом калия. Прибавляйте перманганат калия по каплям и только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Первые капли обесцвечиваются медленно, но как только образуется немного Mn^{+2} , являющегося катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит быстрее. Титрование прекратите тогда, когда одна капля перманганата калия окрасит весь раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий в течении 1 минуты. Титрование повторите не менее трех раз.

Результаты определения оформите в виде таблицы. Рассчитайте нормальность перманганата калия, используя формулу прямого титрования.

№ п/п	V((NH ₄) ₂ C ₂ O ₄), мл	V(H ₂ SO ₄), мл	V(KMnO ₄), мл	C _н ((NH ₄) ₂ C ₂ O ₄), моль/л	Инди- катор
1.					
2.					
3.					

Расчеты.

Закончите уравнения реакции, составить электронный баланс методом полу-реакции. Определить молекулярную массу эквивалента окислителя и восстановителя.



Определяем по результатам титрования средний объем перманганата калия, пошедшего на титрование.

$$V_{ср.} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

По результатам титрования, используя закон эквивалентов, найдем нормальную концентрацию и титр раствора KMnO₄

$$C_n (KMnO_4) = \frac{C_n (NH_4)_2C_2O_4 * V (NH_4)_2C_2O_4}{V_{ср}(KMnO_4)}$$

$$T (KMnO_4) = \frac{C_n * M_{экв}(KMnO_4)}{1000}$$

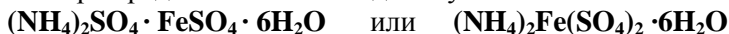
В выводе ответить на вопросы:

- Какой метод и способ титрования использовали в данной работе?
- Какой раствор был стандартным, а какой стандартизируемый?
- Какой индикатор использовали? Объяснить.
- Что такое точка эквивалентности? Как ее достигали.
- Можно ли приготовить стандартный раствор перманганата калия? Объяснить.

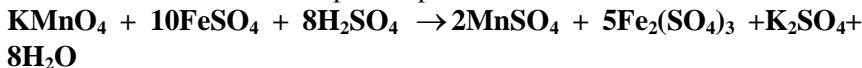
Контрольная лабораторная работа №2

Тема: Определение количества железа (II) в растворе соли Мора.

Соль Мора представляет собой двойную соль:



Взаимодействие соли Мора с перманганатом калия:



1. Получите раствор соли Мора в 100 мл мерной колбе, разбавьте раствор дистиллированной водой до метки и перемешайте.

2. В коническую колбу для титрования вносят с помощью мерного цилиндра 10 мл 2 н раствора серной кислоты и 10 мл анализируемого раствора.

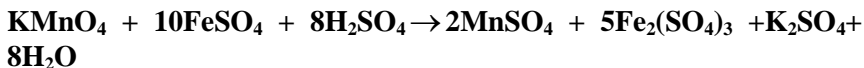
3. Бюретку заполняем перманганатом калия. Содержимое колбы титруют при комнатной температуре раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 1-2 минут.

4. Результаты титрований оформите в виде таблицы.

№ п/п	V (Соли Мора), мл	V(H ₂ SO ₄), мл	V(KMnO ₄), мл	Сн (Fe ²⁺), моль/л	Индикатор
1.					
2.					
3.					

Расчеты.

Составить электронный баланс методом полу-реакции. Определите молекулярную массу эквивалента окислителя и восстановителя.



Определяем по результатам титрования средний объем перманганата калия, пошедшего на титрование 10 мл раствора соли Мора.

$$V_{\text{ср.}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

По результатам титрования, используя закон эквивалентов, находим нормальную концентрацию Fe^{2+} в растворе соли Мора.

$$C_{\text{н}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V \text{ ср}(\text{СолиМора})}$$

Затем рассчитываем массу железа (2) в 100 мл раствора соли Мора по формулам:

$$m(\text{Fe}^{+2}) = C_{\text{н}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V$$

Определите относительную ошибку (z)

$$Z = \pm \frac{m(\text{ист}) - m(\text{получ})}{m(\text{ист})} \cdot 100\%$$

Ответить на **вопросы вывода:**

Какой метод и способ использовали в данной работе?

Что выступала в качестве стандартного и стандартизированного раствора?

Сущность дихроматометрического титрования.

Дихроматометрическое титрование - один из методов окислительно-восстановительного титрования, основанный на использовании дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в качестве окислителя (иногда используют хромат калия K_2CrO_4). При действии на восстановители дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ приобретает шесть электронов и восстанавливается до Cr^{+3} :



Следовательно, эквивалентная масса дихромата калия равна $1/6$ молярной массы. Из уравнения реакции видно, что восстановление анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ до катионов Cr^{+3} происходит в присутствии ионов H^+ . Поэтому титрование дихроматом ведут в кислой среде.

Дихроматометрия имеет некоторые преимущества перед перманганометрией. Дихромат калия легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием при 150°C . Поэтому стандартный раствор его приготавливают растворением точной навески. Растворы дихромата калия чрезвычайно устойчивы при хранении в закрытых

сосудах; он не разлагается даже при кипячении подкисленного раствора и практически не изменяется при стоянии раствора. Кроме того, дихромат калия труднее, чем перманганат, восстанавливается органическими веществами. Поэтому он не окисляет случайные примеси органических веществ. Этим также обуславливается постоянство его титра в растворе. Дихромат калия не окисляет (без нагревания) хлорид-ионы. Это позволяет титровать им восстановители в присутствии HCl.

Индикатором при дихроматометрическом титровании чаще всего служит дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при малейшем избытке дихромата.

1. Приготовление 100 мл 0,1н стандартного раствора дихромата калия.

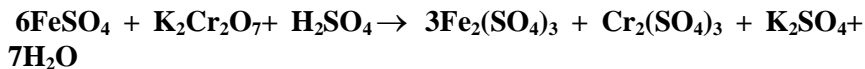
Стандартный раствор готовят растворением точной навески дихромата калия в мерной колбе. Дихромат калия должен быть предварительно перекристаллизован из водного раствора и высушен при 150°C.

Расчет навески дихромата калия ведет по формуле (1).

Лабораторная работа №7

Тема: Определение содержания железа (II) в растворе

Сущность реакции, используемой для хроматометрического определения Fe^{+2} , можно выразить уравнением:



Определение состоит в прямом титровании анализируемого раствора рабочим раствором дихромата калия в присутствии дифениламина.

В мерную колбу емкостью 100мл возьмите для анализа немного раствора, в котором все железо восстановлено до железа (II). Доведите объем раствора водой до метки и хорошо перемешайте.

Возьмите 10мл приготовленного раствора, перенесите в колбу для титрования, прибавьте 1-2 капли раствора дифениламина, 3мл ортофосфорной кислоты, 5мл разбавленной (1:4) серной кислоты.

Титруйте полученную смесь из бюретки рабочим раствором дихромата калия до получения устойчивой сине-фиолетовой окраски.

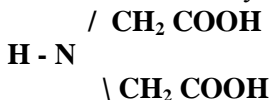
Повторите титрование несколько раз и возьмите среднее из сходящихся отсчетов. Вычислите массу железа в анализируемом растворе. Результаты титрования оформите в виде таблицы.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

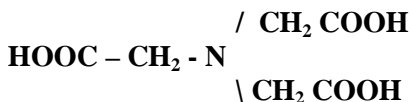
Комплексометрическое титрование основано на реакциях, при которых определяемые ионы образуют комплексные соединения с некоторыми органическими соединениями.

1. Сущность комплексометрического титрования

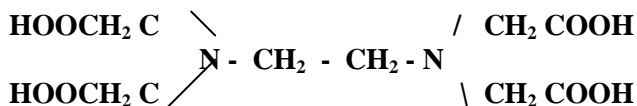
Комплексоны - это группа органических соединений- производных аминополикарбоновых кислот из которых простейшей можно считать аминодиуксусную кислоту



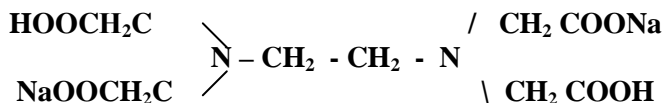
Наиболее распространены следующие комплексоны: нитрилтриуксусная кислота, или комплексон I:



Этилендиаминтетрауксусная кислота, или комплексон II:



В практике технического и агрохимического анализа наиболее широко применяют двунариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – комплексон III:

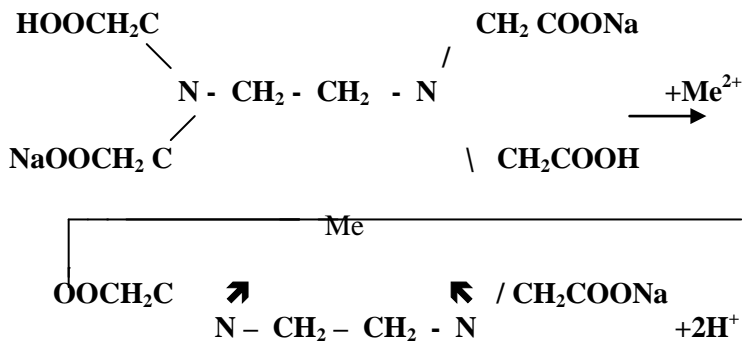


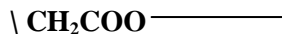
Это соединение иногда называют трилоном Б и обозначают сокращенной формулой $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ или ЭДТА. Комплексон III содержит наряду с карбоксильными группами – COOH еще и третичные аминогруппы – N.

Поэтому он считается не только органической кислотой, дающей соли с различными катионами, но также и комплексообразующим веществом.

Комплексон III образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде *внутрикомплексные соли*. Последние получают в тех случаях, когда катион металла замещает атомы водорода функциональных групп органического соединения и одновременно взаимодействует с другими группами посредством координационной связи.

Образование комплексом III внутрикомплексного соединения с каким-нибудь двухзарядным катионом происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп (за счет координационной связи):





Сплошными линиями здесь показаны обычные связи, а стрелками – координационные.

Комплексон III получил широкое применение в химическом анализе, потому что он образует внутрикомплексные соли с катионами щелочных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами. Титрование комплексом III используют для количественного определения этих катионов. Разумеется, при этом приходится устанавливать точку эквивалентности с помощью индикаторов.

Индикаторы комплексометрического титрования

Точку эквивалентности при комплексометрическом титровании определяют несколькими способами.

Реакции комплексообразования сопровождаются обычно выделением ионов водорода в количестве, эквивалентном катионам.

Ионы водорода можно определить алкалиметрически с одним из кислотно-основных индикаторов или индикаторов pH.

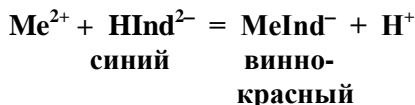
Иногда точку эквивалентности комплексометрического титрования определяют физико-химическими методами. Но чаще всего используют специфические индикаторы-комплексообразователи, т. е. органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения (так называемые *металл-индикаторы*).

Например, катионы кальция, магния (и некоторые другие) дают с такими индикаторами внутрикомплексные соединения красного цвета. Эти соединения, однако, менее прочные, чем комплексы тех же катионов с комплексом III. Поэтому при титровании анализируемого раствора комплексом III ионы металла переходят от индикатора к комплексону и выделяется свободный индикатор, имеющий синюю окраску. Таким образом, в точке эквивалентности окраска раствора сменяется синей.

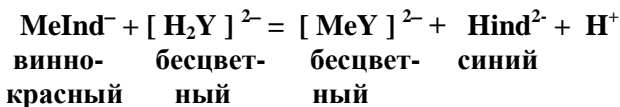
В настоящее время для комплексометрического титрования используют главным образом два специфических индикатора хромаген черный специальной ET-00 ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$) и мурексид ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$).

Хромоген черный специальный ЕТ – 00.

Анион этого красителя, обозначаемый через HInd^- , имеет в щелочной среде синюю окраску. С катионами двухвалентных металлов (магния и других) он образует комплексы винно-красного цвета:



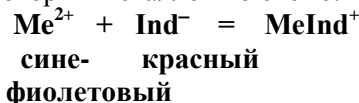
При последующем титровании комплексоном 111 эти комплексы разрушаются ионы металла связываются комплексоном в более прочные (менее диссоциирующие) комплексные соединения, а анионы индикатора переходят в раствор, сообщая ему синюю окраску:



В результате этого винно-красная окраска раствора сменяется синей. Наиболее четко она изменяется в щелочной среде при $\text{pH} \sim 8-10$. Поэтому к титруемому раствору добавляют аммонийную буферную смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), которая нейтрализует выделяющийся при реакции ионы водорода. Переход окраски считают не менее четким, чем в случае кислотно-основных индикаторов.

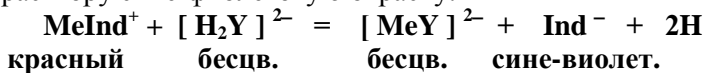
Обычно 0,5 г хромогена черного растворяют в 10 мл аммонийного буферного раствора и доводят объем жидкости этиловым спиртом до 100 мл. Однако спиртовой раствор индикатора не очень стоек. Поэтому вместо него часто пользуются сухой смесью 1 г хромогена черного со 100 г (200 г) индифферентного наполнителя, например, химически чистого хлорида натрия. Смесь тщательно растирают в фарфоровой ступке. Перед титрованием вносят в раствор 20-30 мг этой смеси на конец шпателя.

Мурексид – аммонийная соль пурпурной кислоты. Анион этого индикатора Ind^- взаимодействует в щелочной среде с двухзарядными катионами некоторых металлов по схеме:



Комплексы металлов с мурексидом, окрашенные в интенсивно-красный цвет, также менее устойчивы, чем аналогичные ком-

плексы с комплексом III. Поэтому при титровании катионы связываются комплексом, а анионы индикатора освобождаются и сообщают раствору сине-фиолетовую окраску:



Мурексид чаще всего используют для хелатометрического определения ионов кальция (а также никеля и меди). При определении кальция титруемый раствор сильно подщелачивают гидроксидом натрия до pH не менее 12.

Индикатором служит свежеприготовленный насыщенный водный раствор мурексида. Иногда вместо не очень устойчивого раствора пользуются твердой смесью мурексида с хлоридом натрия (х. ч.) в соотношении 1 : 100 (по массе).

Для титрования иногда используют другие индикаторы – пирокатехиновый фиолетовый (ПФ), ксиленовый оранжевый (КО), кислотный хром синий К, сульфосалициловую кислоту и др.

Методы комплексометрического титрования

Существует несколько методов комплексометрического титрования: прямое и обратное титрование, титрование заместителя, алкалиметрическое титрование.

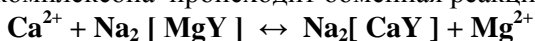
Метод прямого титрования. Анализируемый раствор разбавляют в мерной колбе водой до метки и берут для титрования определенную (аликвотную) часть пипеткой. Титрируют в щелочной среде при pH = 10, это значение pH поддерживают при помощи аммонийной буферной смеси. Для титрования используют стандартный раствор комплексона III. Индикаторами служат хромоген черный специальный ЕТ – 00 или мурексид (иногда – другие индикаторы).

При прямом титровании комплексом III концентрация определяемого катиона сначала понижается постепенно, но вблизи точки эквивалентности падает очень резко. Это позволяет определить конечную точку титрования по мгновенному изменению окраски индикатора. Прямое титрование комплексом III служит для определения катионов магния, кальция, стронция, бария, цинка, кобальта (II), никеля (II), меди (II), железа (III) и некоторых других.

Метод обратного титрования используют, когда прямое титрование невозможно по тем или иным причинам, например, если для определяемого катиона нет подходящего индикатора или комплексообразование протекает слишком медленно.

К анализируемому раствору прибавляют определенный объем стандартного раствора комплексона III, нагревают смесь для завершения реакции, охлаждают и оттитровывают избыток комплексона точно раствором сульфата магния (или другой соли). Конечную точку титрования определяют при помощи индикатора, реагирующего на ионы магния.

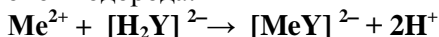
Метод титрования заместителя основан на том, что ионы магния образуют с комплексоном III менее устойчивый комплекс, чем большинство других катионов. Поэтому при смешении катионов определяемого металла (например, кальция) с магниевым комплексоном комплексона происходит обменная реакция:



Поскольку комплекс иона Ca с комплексоном устойчивее аналогичного комплекса магния, равновесие реакции смещается вправо.

Выделившиеся ионы магния, т. е. заместителя кальция, оттитровывают комплексоном III в присутствии хромогена черного. Вычисляют содержание катионов кальция в растворе.

Метод алкалиметрического титрования исходя из того, что при взаимодействии комплексона III с катионами выделяется эквивалентное число ионов водорода:



Ионы водорода титрируют щелочью (т. е. алкалиметрически) в присутствии одного из кислотно-основных индикаторов. Вычисляют содержание металла в растворе.

Применение комплексометрического титрования.

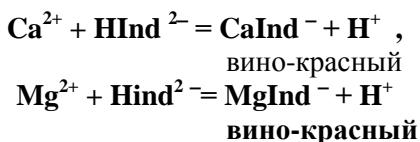
Лабораторная работа №8

Тема: Определение общей жесткости воды.

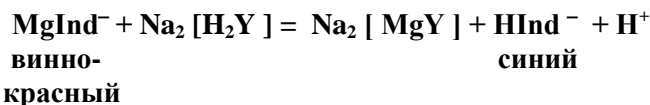
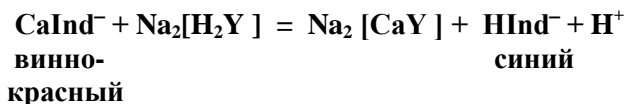
В практике агрохимического анализа комплексометрического титрования применяют для определения общей жесткости природ-

ных вод, которую принято характеризовать суммарным числом тысячных долей эквивалентных масс кальция и магния в 1 л воды.

Анализируемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью до pH~10. Индикатором служит обычно хромоген черный специальный ET-00, образующий с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} растворимые комплексы винно-красного :



Константы нестойкости этих комплексов равны соответственно $3,9 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$. Но константы нестойкости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с комплексоном III гораздо меньше ($2,7 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-9}$). Поэтому при титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с комплексоном III:



В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.

Необходимую для определения аммонийную буферную смесь готовят в мерной колбе вместимостью 1000 мл, смешивая 100 мл раствора хлорида аммония с массовой долей NH_4Cl 20 % со 100 мл раствора с массовой долей NH_4OH 20 % и доводя объем смеси водой до метки.

Обычно природную воду титруют 0,05 н. раствором комплексона III. Раствор готовят из точной навески химически чистого препарата, учитывая, что формула комплексона III $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а эквивалентная масса его в данной реакции равна половине молярной массы. Иногда нормальную концентрацию раствора комплексона устанавливают по 0,05 н. раствору сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, приготовленному из фиксаля

(или по хлориду кальция).

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ:

1. В колбу для титрования поместить пипеткой 100 мл исследуемой воды, добавить 5 мл аммонийной буферной смеси.
2. Прибавить на кончике шпателя индикатор (хромоген черный) до появления хорошо заметной винно-красной окраски.
3. Титровать из бюретки 0,005 н раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю.

Результаты определений записать в виде таблицы:

№ п/п	V (H ₂ O)	V(ЭДТА)	Cн (ЭДТА)	V буф. смесь	индикатор
1.					
2.					
3.					

Расчеты.

Общую жесткость воды вычислить по формуле:

$$Ж = \frac{N_{ЭДТА} \cdot V_{ЭДТА}}{V_{H_2O}} \cdot 1000 \text{ (мг} \cdot \text{экв/л)}$$

Сделайте вывод о степени жесткости анализируемой воды.

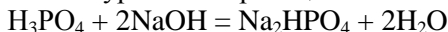
- сравните жесткость воды определенную кислотно-основным методом анализа и комплексонометрическим.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ.

Приготовление растворов и способы выражения их состава

Задача 1. Имеется раствор с массовой долей Н₃Р₀₄ 40% (пл. 1,254 г/мл). Вычислить молярную концентрацию и нормальность этого раствора в реакции нейтрализации до гидрофосфата натрия.

Решение. Напишем уравнение реакции:



Найдем массу растворенного вещества $m(\text{H}_3\text{PO}_4)$ в определенном объеме растворов ($V(\text{р-ра})$). Массовая доля H_3PO_4 в растворе равна 40 %. Это значит, что в 100 г раствора содержится 40 г H_3PO_4 . Зная плотность раствора (ρ), можно найти объем 100 г раствора в литрах:

$$V(\text{р-ра}) = 100/(\rho \cdot 1000) = 1/(\rho \cdot 10) = 1/(10 \cdot 1,254) = 0,80 \text{ (л)}.$$

Молярную концентрацию и нормальность (или молярную концентрацию эквивалента) раствора фосфорной кислоты можно вычислить по формулам. Молярная концентрация

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 40/(98 \cdot 0,080) = 5,10 \text{ (моль/л)}$$

Нормальность раствора

$$C(1/2 \text{ H}_3\text{PO}_4) = 40/(49 \cdot 0,080) = 10,2 \text{ (моль/л)}$$

Задача 2. Массовая доля уксусной кислоты в одном растворе равна 60%. Определить молярность и мольную долю кислоты в растворе.

Решение. Зная массовую долю CH_3COOH в растворе, определяем, что в 100 г раствора содержится 60 г CH_3COOH и 40 г воды. Найдем количества растворенной кислоты и растворителя:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = m(\text{CH}_3\text{COOH})/M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60/60 = 1 \text{ (моль)},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 40/18 = 2,22 \text{ (моль)}$$

Найдем молярность CH_3COOH в растворе:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1/0,04 = 25 \text{ (моль/кг)}.$$

Мольную долю CH_3COOH в растворе определим по формуле:

$$N(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1/(1+2,22) = 0,31.$$

Задача 3. В 200мл раствора содержится 0,5884 г $K_2Cr_2O_7$. Рассчитать молярную концентрацию и нормальность этого раствора. Фактор эквивалентности дихромата калия равен 1/6.

Решение. Находим:

$$C(K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{M(K_2Cr_2O_7) \cdot V(p-pa)} = 0,5884 / (294 \cdot 2,02) = 0,01 \text{ (моль/л)},$$

$$C_n((K_2Cr_2O_7)) = \frac{m((K_2Cr_2O_7))}{M_э((K_2Cr_2O_7)) \cdot V(p-pa)} = 0,5884 / (49,03 \cdot 0,2) = 0,06 \text{ (моль/л)}.$$

$$C_n(K_2Cr_2O_7) = C(K_2Cr_2O_7) / f_{эkv}(K_2Cr_2O_7) = 6 \cdot 0,01 = 0,06 \text{ (моль/л)}.$$

Задача 4. Сколько миллилитров раствора с массовой долей H_2SO_4 , равной 40% (пл. 1,30 г/мл), следует взять приготовления 500 мл 0,1 н раствора? Фактор эквивалентности H_2SO_4 равен 1/2.

Замечание: Молярная концентрация эквивалента (нормальность) обозначается обычно следующими символами: $C(f_{эkv}(X)X)$, $C_n(X)$, $N(X)$. Рядом с этими символами обязательно указывается значение фактора эквивалентности вещества X.

Решение. Нормальность концентрированного раствора H_2SO_4
 $C_n(H_2SO_4) = n_э(H_2SO_4) / V(p-pa) = m(H_2SO_4) / M_э(H_2SO_4) \cdot V(p-pa)$, где $m(H_2SO_4) = 40$ г, так как $\omega(H_2SO_4) = 40\%$.

Объем 100 г раствора H_2SO_4 с массовой долей ее 40% равен $100/1,30 = 76,9$ (мл), или 0,0769 (л); $N(H_2SO_4) = 40 / (49 \cdot 0,0769) = 10,62$ (моль/л). При разбавлении раствора масса растворенного вещества не изменяется, т.е. $C_1V_1 = C_2V_2$, где C_1 и C_2 – молярные концентрации или нормальности двух растворов, а V_1 и V_2 – объемы растворов. Пользуясь этой формулой, рассчитаем объем концентрированного раствора, который надо взять для приготовления 500 мл 0,1 н раствора H_2SO_4 :

$$V(p-pa) = 0,1 \cdot 500 / 10,62 = 4,71 \text{ (мл)}$$

Вычисления по результатам прямого титрования.

Задача 5. На титрование 10,00 мл 0,1000 н раствора H_2SO_4 израсходовано в среднем 9,72 мл раствора NaOH . Вычислить нормальность раствора щелочи.

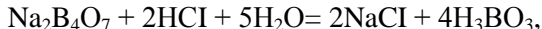
Решение. Уравнение реакции при титровании:

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, откуда $f_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = 1$, следовательно, $M_{\text{э}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH})$, $C(\text{NaOH}) = C_{\text{н}}(\text{NaOH})$. Согласно принципу эквивалентности, $n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH})$, и тогда $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$. Найдем нормальность раствора щелочи:

$$C(\text{NaOH}) = C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{NaOH}) = 0,1000 \cdot 10 / 9,72 = 0,1029 \text{ (моль/л)}.$$

Задача 6. На титрование раствора, содержащего 0,2490 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, израсходовано 12,60 мл соляной кислоты. Вычислить нормальность раствора HCl .

Решение. Уравнение реакции при титровании:



откуда $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1/2$ и $M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 \cdot 381,4 = 190,7 \text{ (г/моль)}$; $f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1$ и $M_{\text{э}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl})$, т.е. $C_{\text{н}}(\text{HCl}) = C(\text{HCl})$. Согласно принципу эквивалентности, $n(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl})$. Выразим количества эквивалентов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и HCl с учетом условия задачи:

$$n(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) / M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}),$$

$$n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / 1000,$$

где $V(\text{HCl})$ выражен в миллилитрах. Приравнявая правые части последних двух равенств, получаем выражение принципа эквивалентности для титрования навески вещества стандартизируемым раствором HCl :

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) / \mathcal{E}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / 1000.$$

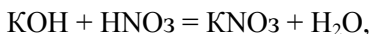
Из этого выражения следует, что

$$C(\text{HCl}) = m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000 / (M_{\mathcal{E}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}))$$

$$\bullet V(\text{HCl}) = 0,2490 \cdot 1000 / (190,7 \cdot 12,6) = 0,1036 \text{ (моль/л)}.$$

Задача 7. Сколько граммов KOH содержится в 250 мл раствора, если на титрование 20,00 мл этого раствора расходуется в среднем 18,40 мл 0,09234 М раствора HNO₃?

Решение. Уравнение реакции при титровании:



откуда $f_{\text{экв}}(\text{KOH}) = 1$, значит, $\mathcal{E}(\text{KOH}) = M(\text{KOH})$ и $C_{\text{н}}(\text{KOH}) = C(\text{KOH})$. Согласно принципу эквивалентности,

$$C(\text{KOH}) = C(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3) / V(\text{KOH}) = 0,09234 \cdot 18,40 / 20,00 = 0,08495 \text{ (моль/л)}.$$

Найдем массу KOH в 250 мл (0,25 л) раствора:

$$m(\text{KOH}) = C(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) = 0,08495 \cdot 56,1 \cdot 0,25 = 1,19 \text{ (г)}.$$

Задача 8. Вычислить массу Na₂CO₃ в растворе, если на его титрование в присутствии метилоранжа израсходовано 22,35 мл 0,1820 н. раствора H₂SO₄.

Решение. Уравнение реакции при титровании Na₂CO₃ в присутствии метилоранжа (pT= 4):



Значит, $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$ и $M_{\mathcal{E}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \cdot 106,0 = 53,0 \text{ (г/моль)}$. В соответствии с принципом эквивалентности

$$n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)$$

или

$$C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)/1000 = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/\mathcal{M}(\text{Na}_2\text{CO}_3),$$

где $V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ выражен в миллилитрах.

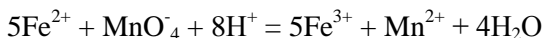
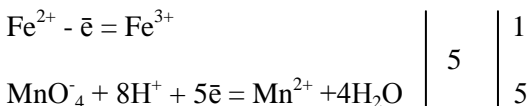
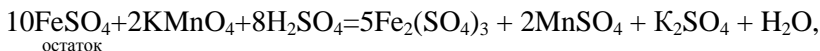
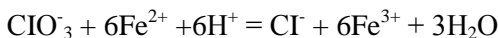
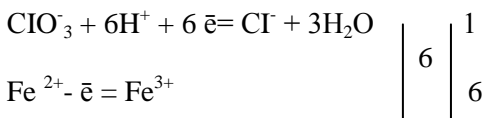
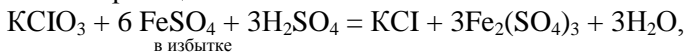
Следовательно, можно найти $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \mathcal{M}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot C(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)/1000 = 53,0 \\ \cdot 0,1820 \cdot 22,35/1000 = 0,2156 \text{ (г)}.$$

Вычисления по результатам обратного титрования.

Задача 9. К 10 мл анализируемого раствора KClO_3 , подкисленного серной кислотой добавили 20,00 мл 0,1050 н раствора FeSO_4 . На титрование избытка FeSO_4 израсходовано 12,48 мл 0,07600 н раствора KMnO_4 . Сколько граммов KClO_3 содержится в 250 мл анализируемого раствора?

Решение. В задаче использован прием обратного титрования при количественном определении окислителя KClO_3 в перманганатометрии. Рабочие растворы: 0,1050 н FeSO_4 и 0,7600 н KMnO_4 . Уравнения реакций:



(при записи этих уравнений в молекулярной форме все члены ионного уравнения нужно умножить на 2, так как в состав $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ входят два иона Fe^{3+}).

Из полуреакции $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ видно, что $f_{\text{экв}}(\text{KClO}_3) = 1/6$, следовательно, $M_{\text{э}}(\text{KClO}_3) = 1/6 M(\text{KClO}_3) =$

$1/6 \cdot 122,6 = 20,43$ (г/моль). Принцип эквивалентности для данного случая обратного титрования следующий:

$$n(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) = C_{\text{H}}(\text{KClO}_3) \cdot V(\text{KClO}_3) + C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4),$$

откуда

$$C_{\text{H}}(\text{KClO}_3) = \frac{C_{\text{H}}(\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4) - C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{V(\text{KClO}_3)}$$

$$= (0,1050 \cdot 20,00 - 0,07600 \cdot 12,48) / 10,00 = 0,1152 \text{ (моль/л)}.$$

Масса KClO_3 в 250 мл (0,25 л) раствора.

$$m(\text{KClO}_3) = C_{\text{H}}(\text{KClO}_3) \cdot M_{\text{э}}(\text{KClO}_3) \cdot V(\text{KClO}_3) = 0,1152 \cdot 20,43 \cdot 0,25 = 0,5882 \text{ (г)}$$