

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

**БРАТСКИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ КОЛЛЕДЖ**

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Братский государственный университет»

Специальность 35.02.04

«Технология комплексной переработки древесины»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**По выполнению лабораторных работ по  
аналитической химии**

Количественный анализ

Форма обучения очная

Братск 2019

Составила (разработала) Лысова Г.И., преподаватель кафедры химико-механических дисциплин

Рассмотрено на заседании кафедры химико-механических дисциплин

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г. \_\_\_\_\_

Одобрено и утверждено редакционным советом

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г. № \_\_\_\_\_

## Содержание

Введение	4
1 Количественный анализ	7
2 Гравиметрический анализ	11
Лабораторная работа 1	17
Лабораторная работа 2	19
3 Титриметрический анализ	30
3.1 Кислотно – основное титрование (метод нейтрализации)	36
Лабораторная работа 3	39
Лабораторная работа 4	43
3.2 Окислительно – восстановительное титрование	46
3.2.1 Перманганатометрическое титрование	49
Лабораторная работа 5	52
Лабораторная работа 6	54
3.2.2 Иодиметрия. Иодомерия	56
Лабораторная работа 7	59
Лабораторная работа 8	60
Лабораторная работа 9	61
4 Методы осаждения и комплексообразования	66
Лабораторная работа 10	70
Лабораторная работа 11	71
Заключение	74
Список использованных источников	75
Приложение А	76
Приложение Б	77
Приложение В	78
Приложение Г	79
Приложение Д	80

## Введение

Учебная дисциплина «Аналитическая химия» предназначена для реализации государственных требований к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников среднего профессионального образования.

Основными критериями программы являются теоретическое и практическое изучение различных методов химического исследования вещества.

Учебная дисциплина «Аналитическая химия» является общепрофессиональной, устанавливающей базовые знания для освоения специальных дисциплин.

В результате изучения дисциплины студент должен:

**уметь:**

- обосновать выбор методики анализа, реактивов и химической аппаратуры по конкретному заданию;
- описывать уравнениями химических реакций ход анализа;
- анализировать вещества с соблюдением правил техники безопасности;
- производить расчеты и оценивать достоверность результатов анализа;
- пользоваться справочной литературой;

**иметь представление:**

- о значении химического анализа;
- о чувствительности и специфичности аналитических реакций;

**знать:**

- теоретические основы методов анализов;
- методы качественного и количественного анализов;
- устройство основного лабораторного оборудования и правила его эксплуатации;
- аппаратуру и технику выполнения анализов;
- приемы безопасной работы в лаборатории.

Преподавание дисциплины должно иметь практическую направленность и проводится в тесной взаимосвязи с другими общепрофессиональными и специальными дисциплинами.

Для закрепления теоретических знаний и приобретения необходимых практических навыков и умений предусмотрено проведение лабораторных работ и практических занятий.

В настоящее руководство включены лабораторные работы по изучению количественного анализа. Выполнение лабораторных работ рекомендуется проводить при строгом контроле преподавателя или лаборанта в следующем порядке: а) объяснение преподавателя по данной реакции; б) выполнение этой реакции каждым учащимся одновременно; в) самостоятельная запись реакции в лабораторный журнал каждым учащимся. Это активизирует работу учащихся, позволяет учащимся лучше осмыслить и усвоить каждое определение, сокращает время выполнения лабораторной работы, заставляет работать всех учащихся.

Конечная цель изучения дисциплины состоит в том, чтобы сформировать у студентов:

- Системные знания по теоретическим основам количественного анализа;
- Навыки по технике работы в химико – аналитических лабораториях;
- Научно – обоснованное теоретическое мышление, профессиональные и организационные знания.

Изучение раздела «Количественный анализ» составлен в соответствии с программой по аналитической химии для средних специальных учебных заведений. Рассмотрены:

- гравиметрический метод анализа;
- титриметрические методы анализа:
  - кислотно – основной;
  - окислительно – восстановительный;
  - комплексонометрический.

При изложении каждого метода анализа охарактеризованы основные понятия, сущность, его особенности преимущества и недостатки. Краткая характеристика методов анализа включает важнейшие формулы, таблицы, графики и уравнения химических реакций.

Правила техники безопасности при работе в лаборатории аналитической химии приведены в Приложении А.

Правила обращения с аналитическими весами приведены в Приложении Г.

## 1 Количественный анализ

Студент должен:

### уметь:

- выполнять операции гравиметрического анализа;

### владеть навыками:

- теоретического обоснования выбора оптимальных условий ведения конкретного анализа;

- подбора лабораторного оборудования и химических реактивов по заданию;

### знать:

- характерные особенности методов гравиметрии;
- условия, механизм образования и растворения осадков;
- последовательность операций в гравиметрическом анализе.

## Теоретические основы количественного анализа

Задача количественного анализа состоит в получении необходимых количественных данных об отдельных составных частях системы, то есть в количественном определении в анализируемом образце содержания основного компонента, составных частей или примесей.

К методам количественного анализа относятся следующим образом: химические, физико – химические, физические, биологические.

**Химические методы** анализа включают в себя *гравиметрические* (весовые) и *титриметрические* (объемные) методы.

*Гравиметрические методы* основаны на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы, в элементном виде (то есть в устойчивой форме данного химического элемента) или в виде соединения с точно известным составом. Гравиметрические методы обладают простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, однако довольно трудоемки и продолжительны.

*Титриметрические методы* основаны на измерении объема или массы реагента (титранта), затраченного на реакцию с определяемым веществом (анализ, основанный на титровании). Методы обладают простотой, высокой точностью и воспроизводимостью, однако в большинстве случаев требуют применения *индикаторов* для определения конца титрования.

**Физико – химические и физические (инструментальные) методы анализа** включают в себя оптические, хроматографические, электрохимические, радиометрические, термические, масс-спектрометрические, пикнометрические, ультразвуковые и так далее.

К достоинствам инструментальных методов анализа относятся:

- Низкий предел обнаружения ( $1 \cdot 10^{-9}$  мкг).
- Минимальная концентрация (до  $\sim 10^{-15}$  г/мл) определяемого вещества.
- Селективность (можно определять составные компоненты смеси без их разделения и выделения).
- Быстрота проведения анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации; объективность результатов.

К недостаткам анализов следует отнести сравнительно большую ошибку определения: порядка  $\sim 5\%$ ; в ряде случаев – до  $20\%$ , в то время как при химическом анализе ошибка определения обычно составляет  $\sim 0,1-0,5\%$ , а также сложность применяемой аппаратуры и ее высокую стоимость.

Химические аналитические реакции, применяемые в количественном химическом анализе, должны отвечать определенным **требованиям**, важнейшими из которых являются следующие:

- Реакции должны протекать быстро, до конца, по возможности, - при комнатной температуре.
- Исходные вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать между собой в строго определенных количественных соотношениях (стехиометрически) и без побочных процессов.
- Примеси не должны мешать проведению количественного анализа.

Эти общие требования конкретизируются, дополняются и уточняются при использовании различных методов и методик химического количественного анализа.

## 2 Гравиметрический анализ

### Общее понятие о гравиметрическом анализе. Классификация методов

Гравиметрическим анализом называют метод количественного анализа, при котором о содержании вещества в исследуемой пробе судят по его массе, полученной в результате анализа. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы и постоянства состава вещества. Метод заключается в точном измерении массы определяемого компонента, полученного в виде соединения известного химического состава.

Гравиметрический анализ можно разделить на три группы методов: методы выделения, отгонки и осаждения.

**Метод выделения.** Этот метод основан на извлечении из исследуемого вещества определяемого компонента в свободном состоянии, который затем точно взвешивают. Например, определение массовой доли золы в твердом топливе. Практически анализ заключается в сжигании и прокаливании до *постоянной массы* навески топлива в предварительно взвешенном тигле. Оставшуюся в тигле золу взвешивают. Зная массу золы, вычисляют и её массовую долю (%) по формуле:

$$W_{\text{золы}} = \frac{m_0 \times 100}{m}; \quad (1)$$

где  $W_{\text{золы}}$  - массовая доля золы в %;

$m$  - масса анализируемой навески;

$m_0$  - масса золы.

**Метод отгонки.** Этот метод основан на полном удалении определяемого компонента в виде летучего соединения и взвешивании остатка. Методом отгонки определяют влажность материалов, кристаллизационную воду в кристаллогидратах, потери при прокаливании и так далее. Для этого сначала находят массу анализируемой навески материала, затем после полного удаления определяемого компонента по разности масс до высушивания или прокаливании и

после высушивания или прокаливания находят массу удаленной составной части и ее массовую долю (%) по формуле:

$$W_{\text{зола}} = \frac{m_1 \times 100}{m}; \quad (2)$$

где  $W_{\text{зола}}$  - массовая доля золы в %;

$m$  - масса анализируемой навески;

$m_1$  - масса удаленной составной части.

**Метод осаждения.** Этот метод основан на количественном осаждении искомого иона в виде малорастворимого соединения определенного химического состава. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают и точно взвешивают. По массе прокаленного осадка вычисляют содержание определяемого компонента (ионов или молекул) в исследуемом образце. Например, определяют массовую долю  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и так далее в их соединениях.

Выполнение химического анализа гравиметрическим методом связано с проведением таких длительных и трудоемких операций, как осаждение, фильтрование, промывание осадка, сушка и прокаливание осадка до постоянной массы. Кроме того этим методом трудно анализировать малые содержания компонентов в исследуемом веществе. По этим причинам методы гравиметрического анализа все больше утрачивают свое значение. Но благодаря большой точности гравиметрический анализ остается незаменимым при арбитражных (спорных) анализах и широко практикуется для сравнения аналитических данных анализа, полученных другими методами. Точность определений гравиметрическим методом анализа порядка 0,01 – 0,005%, что значительно превышает точность любого метода титриметрического анализа и целого ряда инструментальных методов химического анализа, например, колориметрического.

## Теория осаждения

Важнейшей операцией гравиметрических определений третьего типа является **осаждение**. Цель его – количественно перевести определяемую составную часть в малорастворимое соединение – в осаждаемую форму. Точность результатов анализа зависит от химического состава, степени чистоты и структуры осадка (кристаллический или аморфный), а так же от того, как поведет себя осадок при сушке и прокаливании. Очень часто при прокаливании осадки изменяют свой состав (формулу). Например, при определении алюминия ( $Al^{3+}$ ) его осаждают аммиаком ( $NH_4OH$ ) в виде гидроокиси алюминия ( $Al(OH)_3$ ).



Осаждаемая	гравиметрическая
форма	форма

Вследствие этого в гравиметрическом анализе различают **осаждаемую и гравиметрическую** формы осадка, смотри таблицу 1.

**Осаждаемая форма** – химический состав осадка в виде которого осаждают определяемые компоненты.

**Гравиметрическая (весовая) форма** - химический состав прокаленного осадка.

Иногда осадок при прокаливании не изменяет своего химического состава, тогда осаждаемая и гравиметрическая формы есть одно и то же соединение. Данные показаны в таблице 1.

Таблица 1- Определяемые ионы, осаждающие реактивы, осаждаемая и весовая формы осадков

Определяемый ион	Осаждающий реактив (осадитель)	Осаждаемая форма осадка	Гравиметрическая форма осадка
Ag <sup>+</sup>	HCl	AgCl	AgCl
Ba <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	BaCl <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
Fe <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ca <sup>2+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	CaO
Mg <sup>2+</sup>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> Cl	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

Осаждаемая и гравиметрическая (весовая) формы должны соответствовать следующим требованиям:

- Растворимость не должна превышать  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$  г-моль/л, то есть осадок должен быть практически нерастворимым. Опытным путем было установлено, что полное осаждение иона может быть достигнуто лишь тогда, когда произведение растворимости (ПР) осадка не превышает  $1 \cdot 10^{-8}$ . Поэтому соединения с ПР  $> 1 \cdot 10^{-8}$  в качестве осаждаемой формы для бинарных электролитов в гравиметрическом анализе не применяют. (В растворе после осаждения не должно оставаться  $> 0,1$  мг определяемого элемента).
- Осадок должен быть крупнокристаллическим. Это способствует быстрому фильтрованию, так как не забиваются поры фильтра. Крупные кристаллы имеют малую поверхность, слабо адсорбируют примеси из раствора и легко отмываются от них. Аморфные осадки, такие как Fe(OH)<sub>3</sub>, легко адсорбируют примеси, очень медленно фильтруются и трудно отмываются от примесей.
- Осаждаемая форма должна легко и полно превращаться в весовую.

- Весовая форма должна быть химически устойчивой и точно соответствовать определенной химической формуле. Прокаленный осадок не должен поглощать из воздуха пары влаги, углекислый газ, не должен окисляться и восстанавливаться. Для этого часто превращают осадки, обладающие подобными свойствами, в более устойчивую гравиметрическую форму, обрабатывая их соответствующими реактивами. Например, при определении массовой доли  $\text{CaCO}_3$  в карбонатных материалах в гравиметрическую форму  $\text{CaO}$ , легко поглощающую  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  из воздуха, и, следовательно, изменяющую химический состав, иногда превращают в  $\text{CaSO}_4$ , обрабатывая прокаленный осадок серной кислотой, или в  $\text{CaCO}_3$ , прокаливая осадок при температуре  $500^\circ$ .

### Выбор осадителя

Перечисленные требования определяют подбор химических соединений, являющихся осаждаемой или гравиметрической формой, и определяют выбор осадителя, то есть того вещества, добавление которого переводят в осадок определяемую составную часть. Поскольку посторонние примеси трудно удалить полностью, желательно, чтобы осадитель был летучим веществом или легко удалим. Поэтому  $\text{Ba}^{2+}$  осаждают  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а не  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и не  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , а  $\text{Ag}^+$  - действием  $\text{HCl}$ , а не  $\text{NaCl}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$  - действием  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а не  $\text{NaOH}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  осаждают действием  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , а не  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

При выборе осадителя необходимо учитывать, что осадок должен иметь как можно меньшую растворимость. О растворимости осадков можно судить по величине произведения растворимости (ПР) для одностипных соединений. Например, малорастворимые соли бария имеют следующие значения:

$$\text{ПР BaC}_2\text{O}_4 = 1,6 \cdot 10^{-7};$$

$$\text{ПР BaCrO}_4 = 2,4 \cdot 10^{-10};$$

$$\text{ПР BaCO}_3 = 8,0 \cdot 10^{-9};$$

$$PP \text{ BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Наименьшее значение ПР имеет  $\text{BaSO}_4$ , поэтому определение бария с наименьшими потерями можно вести в виде  $\text{BaSO}_4$ .

### **Условия осаждения кристаллических осадков**

Необходимо создать условия, которые способствуют получению более крупных кристаллов. Более крупные кристаллы образуются в таком растворе, который содержит меньше зародышевых кристаллов. Меньше зародышевых кристаллов будет тогда, когда при осаждении используют разбавленные растворы и при этом осадитель добавляют медленно, а в начальной стадии только по каплям. Росту образовавшихся зародышевых кристаллов способствует перемешивание раствора, в местах перемешивания не успевают возникнуть новые зародышевые кристаллы.

Для уменьшения степени пересыщения раствора нужно повысить растворимость осадка. Для этого осаждение проводят при нагревании из горячих растворов. Повышение температуры способствует быстрому растворению мелких кристаллов и за счет этого увеличению крупных кристаллов. Кроме того используют и другой фактор растворимости, а именно повышение рН раствора, т.е. увеличение кислотности среды. Например, при осаждении сульфата бария, добавляют азотную или соляную кислоты.

Несмотря на указанные меры, часть осадка выпадает в виде мелких кристаллов способных проходить через фильтр. Но если осадок выдержать несколько часов или 24 часа, то при этом он претерпевает так называемое созревание, в ходе которого мелкие кристаллы растворяются и за счет этого увеличиваются более крупные.

## Условия осаждения аморфных осадков

Аморфные осадки возникают за счет слипания коллоидных частиц в крупные частицы. А последние оседают из раствора в виде хлопьев. Поэтому при работе с аморфными осадками очень важно предотвратить пептизацию (процесс, обратной коагуляции) и вызвать коагуляцию. Для этого осаждение ведут в присутствии соответствующего электролита – коагулянта. Эту роль часто выполняют соли аммония или кислоты. Коагуляции способствует так же повышение  $t$  раствора. Осаждение аморфных осадков ведут из нагретого анализируемого раствора горячим раствором осадителя. При использовании разбавленных растворов аморфные осадки получаются рыхлые, с очень большой поверхностью, и поэтому сильно адсорбирующими посторонние вещества. Чтобы исключить эти нежелательные явления, осаждение аморфных осадков ведут из достаточно концентрированных растворов. При этом раствор осадителя добавляют быстро. Усиление адсорбции за счет увеличения концентрации устраняют прибавлением большого количества горячей воды сразу же после завершения осаждения. Так как при стоянии усиливается процесс адсорбции посторонних примесей большой поверхностью аморфного осадка. То ему не дают стоять после осаждения, а сразу же фильтруют.

# Лабораторная работа 1

## Определение влажности целлюлозы

**Цель:** Научиться определять влажность материалов гравиметрическим методом анализа.

**Сущность метода:** Количество влаги в целлюлозе определяют по разности в весе навески до и после высушивания при температуре  $105^{\circ}\text{C}$ .

### Ход анализа:

1. Расчет навески.
2. Взятие навески в предварительно взвешенный бюкс.
3. Высушивание навески при  $105^{\circ}\text{C}$  в сушильном шкафу.
4. Взвешивание бюкса после удаления влаги.
5. Расчет результатов анализа.

**Необходимая посуда и оборудование:** Бюкс с притертой крышкой. Весы аналитические. Сушильный шкаф. Эксикатор. Исследуемая проба.

### Ход определения

Чистый бюкс с перевернутой на бок крышкой поставить в сушильный шкаф. После сушки (45 минут) охладить бюкс в эксикаторе в течение 15 минут. Записав номер бюкса, взвесить его на технических, затем на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Поместить в него навеску пробы целлюлозы около 2 г и точно взвесить на аналитических весах, записать вес в журнал.

Высушивание навески. Снять с бюкса крышку, поместить ее на ребро и поставить бюкс с крышкой и с навеской в эксикатор. После охлаждения 15-20 минут взвесить бюкс с крышкой на аналитических весах. Записать вес бюкса с навеской и снова поставить сушить на 30-40 минут. Затем снова охладить и взвесить.

Если второе взвешивание дало результаты, отличающиеся от первого взвешивания не более чем на 0,0002 г можно считать, что вся влага удалена, в противном случае высушивание повторить.

Вычисление процентного содержания влаги.

Пример расчета:

А) вес бюкса с целлюлозой	9,5895 г
Б) вес пустого бюкса	8,1300 г
В) навеска целлюлозы	1,4595 г
Г) вес бюкса после первого высушивания	9,4890 г
Д) вес бюкса после второго высушивания	9,4892 г
З) вес бюкса после третьего высушивания	9,4890 г

Ж) вес влаги  $9,5895 - 9,4890 = 0,1005$  г

Расчет влаги:  $0,1005 \times 100 / 1,4595 = 6,88$  %.

Определение абсолютной ошибки рассчитывается по формуле:

$$D_{\text{абс}} = D_{\text{получ}} - D_{\text{ист}}, \quad (3)$$

где  $D_{\text{абс}}$  - абсолютная ошибка анализа;

$D_{\text{получ}}$  - результат, полученный экспериментальным путем;

$D_{\text{ист}}$  - истинный результат анализа.

Например: истинная влажность – 7,01 %.

Определение абсолютной ошибки анализа:  $7,01 - 6,88 = 0,13$  %.

Определение относительной ошибки анализа рассчитывается по формуле:

$$D_{\text{отн}} = D_{\text{абс}} \cdot 100 / D_{\text{ист}}, \quad (4)$$

Где  $D_{\text{отн}}$  - относительная ошибка анализа;

$D_{\text{абс}}$  - абсолютная ошибка анализа;

$D_{\text{ист}}$  - истинный результат анализа.

Определение относительной ошибки анализа:  $0,13 \times 100 / 7,01 = 1,84$  %.

## Лабораторная работа 2

### Определение содержания бария в хлориде бария

**Цель работы:** Обучиться приемам весового анализа.

**Оборудование, посуда и реактивы:** весы технические и аналитические; эксикатор, термостат, муфельная печь, электроплитка, водяная баня, лабораторный штатив, щипцы тигельные, промывалка, стаканы химические емкостью 250-300мл, 50-100мл, стеклянные палочки, стеклянная воронка под углом  $60^{\circ}$ , диаметром 6 - 7см, тигель фарфоровый, часовое стекло, беззольный фильтр (синяя лента), фильтровальная бумага, растворы: 2н раствор соляной кислоты, 0,2н раствор серной кислоты, раствор азотнокислого серебра, хлористый барий.

### Ход работы

#### Взятие и растворение навески

Возьмите часовое стекло и взвесьте его вначале на технических, а затем на аналитических весах. Прибавьте к этому весу 0,5-0,6г и взвесьте вначале на технических, затем на аналитических весах.

По разности между массой стекла с навеской и массой пустого стекла, определите точную навеску хлорида бария. Она должна быть около 0,5г.

Результат запишите в протокол анализа.

Стекло с навеской из весовой комнаты перенесите на рабочее место и аккуратно ссыпьте навеску со стекла в чистый стакан, емкостью 250-300мл. Затем смойте остатки соли дистиллированной водой. Прилейте в стакан 2-3мл 2н раствора соляной кислоты (чтобы получить более крупные кристаллы сульфата бария и предотвратить образование коллоидного раствора) и доведите дистиллированной водой объем жидкости в стакане до 100 – 150 мл.

## Осаждение

Нагрейте стакан с полученным раствором на электроплитке с асбестированной сеткой до температуры  $70^{\circ}$ - $80^{\circ}$ , но не до кипения. В другой стакан емкостью 100мл налейте 30 мл 0,2н раствора серной кислоты (осадителя), и нагрейте его почти до кипения. Горячий раствор серной кислоты медленно по каплям при непрерывном помешивании стеклянной палочкой приливайте к горячему раствору хлорида бария.

Старайтесь не касаться палочкой дна и стенок стакана, т.к. иначе осадок плотно прилипнет к стеклу и затем будет плохо отмываться.

Палочку из стакана вынимать **нельзя!**, так как при этом будут потеряны приставшие к ней частицы осадка. Когда вся кислота будет прилита, стакан с полученным осадком (палочка остается в стакане) помещают на водяную баню.

Как только осадок сернокислого бария осядет на дно и раствор над осадком станет прозрачным, делают пробу на полноту осаждения ионов бария. Для этого по стенке стакана к осветленному раствору приливают несколько капель серной кислоты.

Если осаждение полное, раствор остается прозрачным. Если появляется муть, то следует добавить еще 2-3мл горячей серной кислоты, хорошо перемешать, дать раствору отстояться и еще раз сделать пробу на полноту осаждения. Когда полнота осаждения будет достигнута, не вынимая палочки из стакана, накройте его листком бумаги (со своей фамилией) и оставьте до следующего занятия для «созревания» осадка.

## Фильтрация и промывание осадка

Для фильтрации возьмите плотный беззольный фильтр (синяя лента), хорошо подгоните его к воронке и смочите дистиллированной водой. Фильтр не должен доходить до верхнего края на 5мм. Между стеклом и бумагой (после смачивания водой) не должно оставаться пузырьков воздуха.

Воронку поместите в кольцо штатива и подставьте под неё чистый стакан для сбора фильтрата так, чтобы скошенный конец трубки касался стенки стакана (это предотвращает разбрызгивание жидкости при фильтровании).

Затем осторожно по стеклянной палочке декантируйте (сливайте) прозрачную жидкость над осадком на фильтр, старайтесь не взмучивать осадок и заполнять фильтр более чем на 2/3. Стеклянную палочку каждый раз после сливания помещайте в стакан, а не на стол (будет потеря осадка). В период фильтрования нужно поставить тигли в муфельную печь для прокаливания и доведения их до постоянного веса.

Когда сливание жидкости с осадка станет невозможным, убедитесь в отсутствии в фильтрате малейших признаков мути и вылейте его.

#### **Примечание:**

Если фильтрат оказался мутным, нужно снова профильтровать его через тот же фильтр, повторяя это до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной.

### **Промывание осадка**

Приготовьте промывную жидкость. Нагрейте в стакане 100-120мл дистиллированной воды и прилейте к ней 2мл 0,2н раствора серной кислоты. Для этого налейте в стакан, где у вас на дне осадок 20-30мл промывной жидкости, перемешайте палочкой, дайте осадку отстояться и декантируйте жидкость на фильтр. Промывание повторите 3-4 раза.

Затем осадок количественно (без потерь) перенесите на фильтр. Для чего влейте в стакан с осадком последнюю порцию промывной жидкости (она должна быть в 2 раза меньше предыдущей), перемешайте осадок и полученную суспензию, осторожно, по палочке слейте на фильтр, не теряя ни одной капли жидкости. Для удаления ионов хлора необходимо промыть осадок на фильтре чистой водой. Горячую воду из промывалки наливайте маленькими порциями (по 2-3мл) в стакан, где был осадок. С помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником смывайте остаток осадка со стенок и дна стакана и сливайте воду на фильтр.

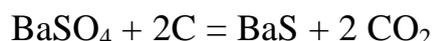
Промывание продолжайте до тех пор, пока несколько капель фильтрата на часовом стекле, подкисленные несколькими каплями азотной кислоты, не будут давать мути хлорида серебра, при действии 2-3 капель нитрата серебра. Попутно осадок смывают в нижнюю часть фильтра.

Стакан, где был сульфат бария, и палочка должны быть чистыми.

### **Высушивание и прокаливание осадка**

Воронку с промытым осадком накройте листком фильтровальной бумаги, прижмите его, поставьте свои инициалы и поместите на 20-30 минут в термостат, нагретый до 105 градусов. Если осадок не будет прокаливаться в этот день, то помещать его в сушильный шкаф не нужно, так как он высохнет при комнатной температуре. Подсушенный фильтр с осадком осторожно выньте из воронки, сверните его (смотри учебник или спроси у преподавателя) и поместите в тигель вершиной кверху. Осторожно озолите фильтр в вытяжном шкафу на электроплитке. Следите, что бы фильтр постепенно обуглился, а не сгорел! Горение с пламенем приводит к потере частиц осадка. После полного обугливания фильтра, тигель перенесите в муфельную печь и прокаливаете 30 мин., до тех пор, пока содержимое тигля не побелеет. Затем перенесите тигель в эксикатор, охладите до комнатной температуры и взвести на аналитических весах. Повторите прокаливание (по 30 минут) до постоянной массы. Разница между последним и предпоследним взвешиваниями должна быть не больше  $\pm 0,0002$  г.

При прокаливании осадка сульфата бария, он частично восстанавливается углем:



Затем сульфид бария снова окисляется кислородом воздуха до сульфата бария:



Достижение постоянной массы свидетельствует о том, что окисление закончилось, и осадок уже не содержит примеси сульфида. Закончив прокаливание

осадка, запишите в лабораторный журнал. Приступайте к вычислению результатов анализа.

### Ход определения (расчеты)

#### Расчет навески хлорида бария

Исходные данные:

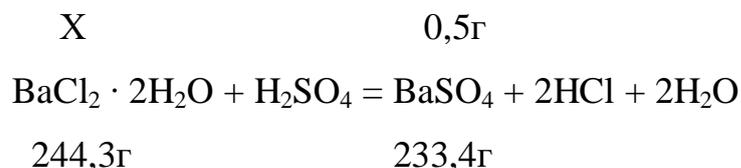
норма кристаллического осадка – 0,5г (в пределах 0,5-0,6г).

молярные массы веществ:

$$M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 244,3\text{г};$$

$$M_{\text{BaSO}_4} = 233,4\text{г}.$$

Уравнение реакции взаимодействия хлорида бария и серной кислоты:



Для расчета навески составляется пропорция:

$$X - 0,5 \text{ г} \qquad M_{\text{BaSO}_4} X = \frac{0,5 \times 244,3}{233,4} = 0,52 \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$244,3 \text{ г} - 233,4 \text{ г}$$

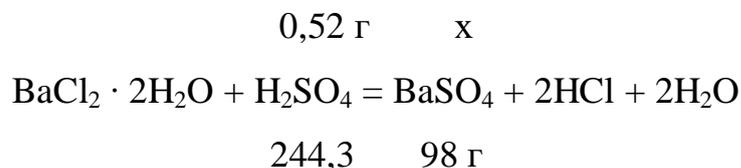
Навеска хлорида бария составляет 0,52 г.

#### Расчет количества растворителя

Так как осаждение ведется из разбавленных растворов (концентрация 0,5-1%) следует взять 100-150мл воды. В этом количестве воды растворяем хлорид бария.

## Расчет количества осадителя

Осаждение проводится разбавленным раствором серной кислоты. Рассчитать какое количество серной кислоты в граммах следует прибавить для осаждения хлорида бария:



$$X = 0,52 \cdot 98 / 244,3 = 0,2 \text{ г H}_2\text{SO}_4$$

Рассчитать какое количество серной кислоты в мл следует прибавить для осаждения хлорида бария:

Концентрация кислоты - 0,2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ;

г-экв H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 98/2=49г;

0,2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,2 · 49 = 9,8г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Рассчитать какой объем (мл) серной кислоты будет содержать 9,8 г:

9,8г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ---- 1000мл раствора

0,2г ---- х мл раствора

$$X = 0,2 \cdot 1000 / 9,8 = 20 \text{ мл}$$

Осадитель берут в полуторном избытке, то есть 20мл · 1,5 = 30мл.

## Протокол анализа

1. Масса часового стекла на технических весах	17,95г
2. Масса часового стекла на аналитических весах	17,9438г
3. Масса стекла с навеской на аналитических весах	18,4364г
4. Масса стекла после сбрасывания навески	17,9438г
5. Точная навеска	0,4926г
6. Масса тигля на технических весах	9,95г
7. Масса тигля на аналитических весах	9,9448г
8. Масса тигля после 1 – го прокаливания	9,9344г

9. Масса тигля после 2 – го прокаливания	9,9340г
10. Масса тигля после 3 – го прокаливания	9,9340г
11. Масса тигля с осадком после 1 – го прокаливания	10,4042г
12. Масса тигля с осадком после 2 – го прокаливания	10,4040г
13. Масса прокаленного осадка	10,4040г

Масса осадка сульфата бария составляет:

$$10,4040 - 9,9340 = 0,4700\text{г.}$$

### Расчет результата анализа

Масса осадка  $\text{BaSO}_4$  - 0,4700г (после прокаливания);

Масса  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 0,4926г (взятого для анализа);

Масса г – м  $\text{BaSO}_4$  – 233,4 г;

$$\text{г – а Ba}^{2+} - 137,3 \text{ г ;}$$

$$\text{г – м BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 244,3 \text{ г.}$$

1. Рассчитать массу бария в осадке:

$$233,4 \text{ BaSO}_4 - 137,3 \text{ г Ba}^{2+}$$

$$0,4700 \text{ г} \quad - \quad x_1 \quad \quad \quad x_1 = 0,2767\text{г Ba}^{2+} \text{ (практически);}$$

2. Рассчитать массу бария в навеске:

$$244,3 \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 137,3 \text{ г Ba}^{2+}$$

$$0,4926 \text{ г} \quad - \quad x_2 \quad \quad \quad x_2 = 0,2768 \text{ г Ba}^{2+} \text{ (теоретически);}$$

3. Рассчитать содержание бария в навеске в %:

$$0,4926 \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,2768 \text{ г Ba}^{2+}$$

$$100 \% \quad - \quad x_3 \quad \quad \quad x_3 = 56,19\% \text{ (теоретически);}$$

4. 0,4926 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 0,2767 г

$$100 \% \quad - \quad x$$

$$x = 56,17 \% .$$

## Расчет ошибок анализа

Расчитать абсолютную ошибку анализа следует по формуле 3:

$$D_{\text{абс}} = 56,17 - 56,19 = - 0,02\%.$$

Расчитать относительную ошибку анализа следует по формуле 4:

$$D_{\text{отн}} = - 0,02 \cdot 100 / 56,19 = - 0,0355\%.$$

*Примечание:*

1. Для облегчения вычислений в весовом анализе часто используют факторы пересчета – F, называемые аналитическими множителями.

$$2. \quad F = \frac{\text{атомная масса бария}}{\text{молекулярная масса}} = \frac{137,3}{233,4} = 0,5882$$

3. Факторы пересчета приводятся в аналитических справочниках.

4. Пользуясь факторами пересчета, делают вычисления по готовым формулам.

*Например, чтобы вычислить процентное содержание бария в хлориде бария, используют формулу:*

$$X = \frac{m_1 \times F}{m_2} \times 100, \quad (5)$$

где  $m_1$  - масса осадка сульфата бария, в (г);

F - фактор пересчета;

$m_2$  - навеска анализируемого вещества ( $\text{BaCl}_2$ ) в (г).

$$\text{Тогда: } X = \frac{0,4704 \times 0,5882}{0,4926} \times 100 = 56,17\%.$$

## Контрольные вопросы

1. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в весовом анализе?
2. Почему ионы бария осаждают серной кислотой, а не её солью?
3. Что называют весовой и осаждаемой формой определяемого вещества?
4. Какую цель преследует прокаливание до постоянной массы? а) пустого тигля, б) тигля с осадком?
5. Какие ошибки называют систематическими? Случайными? Грубыми?

6. Каково назначение эксикатора?
7. Что находится на дне эксикатора, с какой целью?
8. Как регенерировать  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ?
9. Какие бумажные фильтры вы знаете?
10. Вычислить процентное содержание алюминия в образце, если после обработки 0,9000г алюмокалиевых квасцов получено 0,0967г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Ответ 5,68%).
11. Для чего применяются бюксы?
12. Вычислить процентное содержание гигроскопической воды в хлориде бария по следующим данным: масса бюкса – 6,82г, масса бюкса с навеской – 6,7698г, масса бюкса после высушивания – 6,7506г. (Ответ – 3,01%).
13. Чем отличается объемный анализ от весового?

### **Тест «Посуда и оборудование весового анализа»**

1. Для точного взвешивания используют весы:
  - а) напольные; б) демпферные; в) ВДА – 200; г) ВТК – 500.
2. Детальными весов называются:
  - а) вейтограф; б) коромысло; в) лодочки; г) серёжки.
3. Воздушные успокоители, быстро затормаживающие весы называются:
  - а) лимб; б) вейтограф; демпферы; г) призмы.
4. Для взвешивания предназначена посуда:
  - а) тигли; б) бюксы; в) фильтры; г) часовые стекла.
5. Прибор, предназначенный для охлаждения просушенных предметов:
  - а) сушильный шкаф; б) эксикатор; в) спиртовка; г) муфельная печь.
6. Вещества, используемые для заполнения эксикаторов:
  - а) прокаленный  $\text{CaO}$ ; б) концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; г) прокаленный  $\text{CaCl}_2$ .
7. Для прокаливания осадка потребуется:
  - а) сушильный шкаф; б) муфельная печь; в) тигельные щипцы; г) бюкс; д) термостойкий стакан; з) тигель.
8. Для просушивания вещества требуется:

- а) тигель; б) бюкс; в) воронка; сушильный шкаф; д) водоотнимающее вещество.
9. Для отделения осадка от раствора требуется:
- а) центрифуга; б) фильтр; г) бюкс; воронка.
10. Фильтрование кристаллических осадков производят через фильтр марки:
- а) белая лента; б) синяя лента; в) плотные фильтры; красная лента.
11. Для фильтрования аморфных осадков применяют фильтра марки:
- а) белая лента; б) синяя лента; в) плотные фильтры; красная лента.
12. Размер фильтра при фильтровании зависит от:
- а) количества осадка; б) объема фильтрующей жидкости; в) свойств осадка; г) размера воронки; д) скорости фильтрования.

### Вопросы для письменного зачета

#### Вариант 1

1. Какую навеску торфа следует взять для анализа на влажность, если ожидаемая влажность образца около 15%?
2. При определении содержания меди в сплаве взята навеска 0,2152 г, из которой методом электролиза получен осадок чистой меди 0,0898 г. Сколько процентов меди содержал сплав?

#### Вариант 2

1. Рассчитать навеску каменного угля для анализа на содержание летучих веществ, если ожидается, что их около 20%?
2. Для анализа доломита взята навеска 1,0842 г. После растворения навески в кислоте не растворившийся осадок отделен от фильтрата, промыт, прокален и взвешен. Масса его оказалась 0,0356 г. Сколько процентов нерастворимых веществ содержал образец?

#### Вариант 3

1. Какой должна быть навеска каменного угля, анализируемая на содержание золы, если ожидаемая зольность около 10%?

2. Навеска каменного угля 2,6248 г после высушивания до постоянной массы стала равной 2,5420 г. Сколько процентов влаги содержал образец?

#### Вариант 4

1. При определении содержания золота в сплаве навеска сплава 0,1000 г растворена в азотной кислоте. Не растворившееся золото отделено, промыто и прокалено. Масса его оказалась 0,0724 г. Сколько процентов золота содержал сплав?

2. Навеска просушенного, каменного угля 2,0500 г после прокаливания стала равной 1,2348 г. Сколько процентов летучих веществ содержал образец?

#### Вариант 5

1. Рассчитать навеску сплава, содержащего около 56% Au для определения в нем золота, которое при анализе выделяют в виде чистого металла.

2. Навеска сухого известняка 1,5120 г после прокаливания до постоянной массы стала равной 0,8470 г. Сколько процентов CaO и CO<sub>2</sub> содержал образец?

#### Вариант 6

1. Какую навеску медного купороса CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O следует взять для анализа на содержание кристаллизационной воды?

2. Для анализа образца торфа взята навеска 1,6340 г, из которой после прокаливания до постоянной массы получилось 0,4102 г золы. Какова зольность образца?

#### Вариант 7

1. Какую навеску мела следует взять для анализа на содержание CaO, если образец содержит около 20 % влаги?

2. Сколько процентов безводной соды содержится в частично выветрившемся образце кристаллогидрата, если из навески 2,1080 г образовалось 1,2640 г безводного остатка?

### 3 Титриметрический анализ

Студент должен:

**уметь:**

- рассчитать навеску и концентрацию установочных и рабочих растворов;
- подбирать и подготавливать лабораторное оборудование для проведения эксперимента;
- определять концентрации веществ;

**знать:**

- теоретические основы и классификацию методов титриметрического анализа;
- способы приготовления рабочих растворов и определение их точки эквивалентности;
- способы расчета концентрации растворов;
- установочные вещества, требования к ним.

#### Основные понятия титриметрического анализа

В титриметрическом анализе количественное определение вещества производится путем точного измерения объема раствора известной концентрации, затраченного на реакцию с определенным веществом.

Объемный (титриметрический) анализ, как и весовой, является частью количественного анализа. Его цель – определение количественного содержания элемента (или соединения) в исследуемом веществе. Он основан на точном измерении **объемов** реагирующих веществ.

Объемный анализ в отличие от весового анализа имеет свои особенности. Если в весовом анализе определяемый компонент анализируемого вещества переводят в осадок и по весу осадка вычисляют количество этого компонента, то в объемном анализе измеряют объемы двух взаимодействующих растворов и по известной концентрации одного из них определяют неизвестную концентрацию другого. Если в весовом анализе реактив добавляют в избытке, то в объемном – его добавляют в количестве химически точно эквивалентном определяемому веществу. В основе объемного анализа лежит **закон эквивалентов**. В весовом анализе главную роль

играют весы и взвешивание на них, в объемном же анализе – точное измерение объемов.

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

Требования к реакциям, используемым в титриметрическом методе анализа:

- реакции должны быть необратимыми;
- реакции должны протекать быстро и до конца;
- конец реакции между растворами должен легко фиксироваться с помощью индикаторов;
- изменение внешних условий, в которых выполняются реакции, не должны влиять на её ход и на свойства конечных продуктов.

Момент окончания реакции называется точкой эквивалентности (ТЭ) (конец титрования).

Точка эквивалентности фиксируют с помощью индикаторов или по изменению окраски реагирующих веществ ( $\text{KMnO}_4$ ). В настоящее время точка эквивалентности фиксируют с помощью инструментальных методов (инструментальное или физико-химическое титрование).

Титриметрический анализ в отношении скорости выполнения имеет большое преимущество по сравнению с гравиметрическим анализом. Время титрования измеряется минутами. Поэтому в химическом анализе большинство работ выполняют методами титриметрического анализа. Область применения титриметрического анализа значительно шире, чем гравиметрического, вследствие применения самых разнообразных типов реакций: нейтрализации, окислительно-восстановительных, комплексообразования и так далее. Тогда как в гравиметрическом анализе (метод осаждения) используются лишь реакции, сопровождающиеся выпадением осадка. Точность титриметрического анализа ниже точности гравиметрического анализа, но она вполне допустима для выполнения производственных и научных исследовательских работ.

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

- кислотно - основной метод;
- окислительно - восстановительный метод (редоксиметрия);
- метод комплексообразования.

Несмотря на то, что число типов реакций в титриметрическом анализе велико, не все они могут найти применение.

Реакции, используемые в анализе, должны удовлетворять следующим требованиям:

- реакция должна быть необратимой – практически должна протекать до конца;
- реакция должна протекать в строго эквивалентных количествах и с достаточной скоростью, так как при медленно идущих реакциях практически невозможно точно фиксировать точку эквивалентности. Точка эквивалентности должна точно и легко фиксироваться;
- прибавляемый стандартный раствор должен расходоваться только на реакцию с определенным компонентом, то есть при титровании не должны протекать побочные реакции.
- вспомогательные вещества, находящиеся в растворе, не должны мешать основной реакции.

Постепенное прибавление титрованного (рабочего) раствора к другому раствору называется титрованием его. Титровать растворы – значит определять объемы, в которых они эквивалентны между собой.

### **Виды титрования**

По способу титрования в химическом анализе используют следующие методы: метод прямого, обратного и заместительного титрования.

При **прямом титровании** раствор исследуемого вещества непосредственно титруют стандартным раствором. ( $\text{HCl} + \text{KOH}$ ;  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4$ ;  $\text{KCl} + \text{AgNO}_3$ ).

**Обратное титрование** используют, если стандартный раствор не взаимодействует с исследуемым раствором. Тогда к исследуемому раствору добавляют заведомо избыточный определенный объем третьего вещества известной концентрации, реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентных количествах. Избыток третьего вещества оттитровывают стандартным раствором.

**Заместительное титрование** применяют в таких случаях:

- определяемые ионы не взаимодействуют со стандартным раствором;
- реагируют со стандартным раствором, но в нестехиометрическом соотношении. К исследуемому раствору прибавляют избыток вспомогательного реактива; образующееся новое вещество оттитровывается стандартным раствором.

Например, при йодометрическом определении окислителей происходят следующие реакции: а) Окислитель +  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KI} \rightarrow \text{I}_2 + \dots$  ;

б)  $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$  (выделившийся йод оттитровывается тиосульфатом натрия).

### **Способы приготовления стандартных (рабочих) растворов**

Для определения содержания компонентов в исследуемом растворе, а также для вычисления концентрации приготовленных растворов в титриметрическом анализе применяют стандартные («рабочие») растворы. От точности концентрации приготовленного стандартного раствора зависит точность всех определений, выполненных с помощью этого раствора. Стандартные растворы готовят из более концентрированных растворов или из твердых веществ.

**Растворы с приготовленным титром** готовят из веществ, удовлетворяющих ряду требований. Если вещество химически чистое, соответствует определенной химической формуле, устойчиво при хранении и в растворе, то концентрацию этого раствора определяют по точной навеске. Такими веществами являются  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и другим.

Массу навески веществ рассчитывают исходя из объема мерной колбы, в которой готовят раствор и концентрации раствора. Чаще готовят растворы 0,05 - 0,1 (М или Н).

На взвешивание точной навески идет много времени, поэтому берут массу навески, близкую к рассчитанной. Но взвешивают с точностью 0,0001 г на аналитических весах часовое стекло, затем на технических весах часовое стекло с навеской и далее на аналитических весах часовое стекло вместе с навеской. Затем переносят в мерную колбу (через воронку) взятую навеску вещества, остатки вещества смывают в воронку дистиллированной водой. Содержимое тщательно перемешивают вращениями до полного растворения навески, полученный раствор доводят до метки водой, закрывают пробкой и перемешивают 15-20 раз. Зная навеску и объем мерной колбы вычисляют концентрации по формулам 6:

$$T = m / V, \quad (6)$$

$$N = 1000 \cdot T / \text{Э}, \quad (7)$$

где T - титр вещества;

N - нормальная концентрация раствора;

V - объем раствора (л);

Э - эквивалент раствора.

В этом случае растворы называются **растворами с приготовленным титром**.

**Растворы с установленным титром.** Если для приготовления стандартного раствора используют неустойчивые вещества, которые могут взаимодействовать с кислородом воздуха или углекислым газом, или с парами воды и так далее. Например: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. То концентрация раствора, приготовленного из такого вещества, будет приблизительной. Точную концентрацию его устанавливают на основании результатов титрования другим стандартным раствором известной концентрации. Например, концентрация раствора KOH определяется по щавелевой кислоте. Анализ проводят таким образом: в бюретку наливают раствор KOH, в колбу помещают точно известное содержание щавелевой кислоты, индикатор фенолфталеин и титруют. Концентрация щелочи и щавелевой кислоты должны быть близкими по значению. Для расчета концентрации используют закон эквивалентов:

$$N_{\text{кон}} = \frac{N_{\text{щ.к}} \cdot V_{\text{щ.к}}}{V_{\text{кон}}}; \quad (7)$$

где  $N_{\text{щ.к}}$  - нормальная концентрация щавелевой кислоты;

$V_{\text{щ.к}}$  - объем щавелевой кислоты;

$V_{\text{кон}}$  - объем щелочи;

$N_{\text{кон}}$  - нормальная концентрация щелочи.

В таком случае определение концентрации стандартного раствора называют - **титрованием по исходному веществу**.

Титрованные растворы, точную концентрацию которых находят в результате титрования, называются **растворами с установленным титром**.

Для определения точной концентрации стандартного раствора (или стандартизации) пользуются **исходными или установочными веществами**. От свойств установочного вещества зависит точность определения титра стандартного раствора, следовательно, и точность всех последующих определений.

**Установочное вещество должно удовлетворять следующим требованиям:**

- Соответствие состава вещества его химической формуле.
- Химическая чистота (содержание примесей не более 0,1%).
- Устойчивость на воздухе, то есть не гигроскопичность или неизменяемость под влиянием кислорода и углекислого газа, воздуха.
- Устойчивость в растворе (не окисляться и не разлагаться в растворе).
- Возможно большая эквивалентная масса, это уменьшает относительную ошибку при определении.
- Хорошая растворимость в воде.
- Способность реагировать с раствором, титр которого устанавливается по строго определенному уравнению и с большой скоростью.

**Приготовление раствора из фиксанала.** Для получения титрованных растворов часто пользуются **фиксаналами**, представляющими собой запаянные стеклянные ампулы, с точными навесками реактивов.

Основные формулы объемного анализа приведены в Приложении Б.

### 3.1 Кислотно – основное титрование (метод нейтрализации)

**Сущность метода.** Кислотно-основной метод анализа основан на реакции нейтрализации, при которой происходит связывание ионов водорода ( $H^+$ ) кислоты с гидроксид ионами ( $OH^-$ ):



Этим методом определяют кислоты, гидроксиды и гидролизующиеся соли ( $Na_2CO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ), а также оксиды ( $CaO$  и  $Na_2O$ ) и жесткость воды.

Основными стандартными растворами в этом методе являются соляная и серная кислоты, а также едкие щелочи гидроксид натрия или калия.

По ходу кислотно-основного титрования изменяется концентрация  $H^+$  и  $OH^-$ , следовательно изменяется и рН титруемого раствора. При определенном значении рН достигается точка эквивалентности (ТЭ) и титрование в этот момент должно быть закончено.

**Величина рН в точке эквивалентности зависит от природы реагирующих веществ (кислоты и гидроксидов) и от их концентрации.**

#### Кислотно – основные индикаторы

В методе нейтрализации конец химической реакции (точка эквивалентности) фиксируют с помощью кислотно-основных индикаторов.

В методе кислотно-основного титрования наиболее широкое распространение получили **цветные индикаторы**, окраска которых зависит от рН среды.

Каждый индикатор характеризуется так называемым **интервалом перехода окраски (ИП)**.

**Интервалом перехода индикатора называют** тот промежуток между двумя значениями рН, в котором происходит изменение его окраски.

Например, если к раствору кислоты прибавить 1-2 капли фенолфталеина и постепенно нейтрализовать кислоту щелочью, то концентрация  $[H^+]$  постепенно будет уменьшаться, а рН раствора будет расти. Индикатор же при этом будет

бесцветный и останется бесцветным, когда кислота вся будет нейтрализована и рН станет несколько больше 7. Малиновое окрашивание появится лишь при рН = 8. Дальнейшее прибавление щелочи усиливает интенсивность окраски раствора только до рН 10,0. После этого окраска изменяться не будет, таким образом, изменение окраски фенолфталеина происходит в интервале рН от 8,0 до 10,0. Зависимость окраски индикаторов от рН раствора показано в таблице 2.

Таблица 2 - Интервал перехода окраски индикаторов

Индикатор	Интервал Перехода (рН)	Окраска в кислой среде	Окраска в щелочной среде	Показатель Титрования рТ
Метиловый-Оранжевый	3,1 – 4,4	Розовая	желтая	3,75
Метиловый красный	4,4 – 6,2	Красная	желтая	5,3
Нейтральный красный	6,8 – 8,0	Красная	желтая	7,4
Лакмус	5,0 – 8,0	Красная	синяя	9,0
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	Бесцветная	красная	9,0
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	Бесцветная	синяя	9,9

Интервал перехода метилового оранжевого находится в пределах рН от 3,1 до 4,4. Внутри этого интервала окраска его постепенно изменится от розовой до желтой. Поэтому при титровании одного и того же раствора, но с разными индикаторами получаются различные результаты. Многие индикаторы меняют окраску не в точке нейтральности, то есть при рН = 7, а в слабокислой или слабощелочной среде. Только нейтральный красный изменяет окраску и в кислой и в щелочной среде. При титровании рабочего раствора приливают до заметного на глаз изменения окраски индикатора.

В каждом случае титрование заканчивается в момент резкого изменения окраски индикатора.

Значение рН, лежащее внутри интервала перехода индикатора, при котором практически заканчивается титрование, называется **показателем титрования**, или **точкой конца титрования** этого индикатора (рТ).

**Показатель титрования** – то значение рН, при котором наиболее ярко изменяется окраска индикатора. Другими словами рТ это величина рН, до которой титруют раствор с данным индикатором.

На показания индикатора влияют ряд факторов: температура, посторонние примеси, количество индикатора (чем больше индикатора, тем труднее заметить перемену окраски).

### **Выбор индикатора**

При сливании эквивалентных количеств кислоты и щелочи не всегда полученный раствор будет иметь строго нейтральную среду. Величина рН раствора в точке эквивалентности зависит от природы титруемых кислот и щелочей. В одних случаях эта точка будет находиться в нейтральной среде, то есть при рН=7, в других - в кислой или щелочной.

Конец титрования устанавливают по изменению окраски индикатора, который зависит от рН раствора. Поэтому, важно в каждом случае подобрать такой индикатор, который бы изменял свою окраску при значениях рН вблизи точки эквивалентности, или в самой точке эквивалентности этого титрования.

В объемном анализе сильные и слабые кислоты титруют сильными основаниями, а сильные и слабые основания - сильными кислотами. Титрование слабых кислот слабыми основаниями (и наоборот) не применяется так как резкого изменения рН раствора в точке эквивалентности при этом не происходит.

Изменения рН раствора от количества прибавленного раствора при титровании можно выразить графически в виде *кривой титрования*. Вблизи точки эквивалентности она характеризуется резким скачком и перегибом. Кривые титрования позволяют правильно выбрать индикатор.

Резкое изменение рН, вызванное прибавлением последней капли рабочего раствора, носит название **скачка титрования** и соответствует вертикальному участку кривой титрования. Размер скачка титрования имеет важное значение, так как чем больше интервал изменения рН, тем с большей точностью можно провести титрование.

## Общая оценка метода

Методы кислотно-основного титрования характеризуются высокой точностью: погрешность рядовых определений составляет 0,1 - 0,2 %. Рабочие растворы устойчивы. Для индикации ТЭ имеется набор разнообразных рН – индикаторов, и разработаны различные физико-химические методы: потенциометрические, кондуктометрические, термометрические и другие. Область практического применения методов кислотно – основного титрования весьма обширна. Интенсивно развиваются методы кислотно – основного титрования в неводных растворах.

## Лабораторная работа 3

### Приготовление рабочего раствора кислоты и его стандартизация

#### Цель:

- Научиться готовить титрованный раствор соляной кислоты;
- Научиться готовить установочные вещества;
- Выполнить лабораторную работу и рассчитать результаты определений.

**Реактивы, посуда и оборудование.** Концентрированная соляная кислота; тетраборат натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) сухой реактив ч.д.а; индикатор метиловый оранжевый; бюретка, вместимостью 25 мл; пипетки, вместимостью 10, 20 мл; мерные колбы различной вместимости, ареометр; колбы конические для титрования; воронки, промывалки, бюкс, весы аналитические.

**Сущность метода** нейтрализации, выбор индикатора, выбор исходного (установочного) вещества, требования к исходным веществам объясняется преподавателем.

Исходными веществами для стандартизации кислот являются тетраборат натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и бикарбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Сначала готовят точный 0,1н рабочий раствор тетрабората натрия, затем из концентрированной кислоты

готовят приблизительно 0,1н раствор соляной кислоты. Затем путем титрования устанавливают нормальность кислоты по буре. Растворы, титр которых находят не по точной навеске, а устанавливают по исходному веществу - тетраборату натрия, называются установленными. Химическая реакция взаимодействия соляной кислоты с тетраборатом натрия:



### Ход работы

1. Тщательно вымыть посуду.

2. Приготовление 250 мл 0,1н раствора соляной кислоты.

Для этого нужно ареометром замерить плотность исходной кислоты и, зная плотность, определить по справочной таблице ее концентрацию.

Плотности водных растворов сильных кислот при 20 ° С приведены в Приложении Д.

Допустим, что ее плотность 1,179 г/мл, это соответствует 30% HCl.

$$Э_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ г};$$

0,1н HCl,  $0,1 \cdot 36,5 = 3,65$  г HCl содержится в 1 л раствора.

Рассчитать сколько г HCl содержится в 250 мл раствора:

$$3,65 \text{ г HCl} - 1000 \text{ мл раствора}$$

$$X \quad - 250 \text{ мл раствора}$$

$$X = 3,65 \cdot 250 / 1000 = 0,912 \text{ г}.$$

$$\text{Или так: } 36,5 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 0,912 \text{ г HCl}$$

Рассчитать в каком количестве раствора содержится 0,912 г HCl:

$$\text{В } 100 \text{ г раствора} - 36 \text{ г HCl}$$

$$X \quad - 0,912 \text{ г HCl}$$

$$X = 2,53 \text{ г}.$$

Пересчет массы раствора на объем:

$$V = m / \rho,$$

(9)

Где  $V$  - объем раствора в мл;

$m$  - масса раствора в г;

$\rho$  - плотность раствора в г/мл.

Рассчитать в каком объеме содержится 2,53 г HCl:

$$V_{HCl} = \frac{m}{\rho} = \frac{2,53}{1,179} = 2,1_{мл}$$

Отмерьте этот объем маленьким цилиндром, вылейте в мерную колбу, разбавьте дистиллированной водой до 250 мл, закройте пробкой и тщательно перемешайте.

3. Приготовить 200 мл 0,1 н раствора тетрабората натрия (буры) по точной навеске.

$$\Gamma\text{-экв } Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = \frac{M}{2} = \frac{381,4}{2} = 190,7г$$

Для расчета массы вещества можно воспользоваться формулой:

$$M = N \cdot V \cdot \mathcal{E}, \quad (10)$$

где  $M$  - масса вещества в г;

$V$  - объем раствора в л;

$\mathcal{E}$  - эквивалент вещества.

Для приготовления 200 мл 0,1н раствора потребуется:

$$190,7 \cdot 0,1 \cdot 0,2 = 3,814 \text{ г буры.}$$

### Протокол анализа:

1. Масса часового стекла на аналитических весах	17,9438 г
2. Масса часового стекла с навеской буры на аналитических весах	21,9778 г
3. Навеска буры	4,0340 г

Навеску буры осторожно пересыпьте через сухую воронку (к мокрой воронке вещество пристанет и забьет ее отверстие) в мерную колбу на 200 мл. Затем струей горячей воды из промывалки хорошо смойте буру из воронки в колбу, выньте

воронку и, помешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, добейтесь растворения буры.

После этого колбу охладите водой под краном до комнатной температуры и доведите объем раствора холодной дистиллированной водой до метки. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте.

Рассчитайте  $T$  и  $N$  установочного вещества (по формулам 6 и 7):

$$T_{\text{буры}} = \frac{4,0340}{200} = 0,020170 \text{ г / мл}$$

$$N_{\text{буры}} = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{буры}}} = \frac{0,020170 \cdot 1000}{190,7} = 0,1057$$

#### 4. Приготовление раствора свидетеля.

Примерно 40 мл дистиллированной воды отмерьте мерным цилиндром и вылейте в коническую колбу, добавьте 1-2 капли метилового оранжевого и 2-3 капли кислоты из бюретки, перемешайте. Раствор должен иметь золотисто-розовый цвет.

#### 5. Установка нормальности кислоты.

Заполните бюретку объемом 25 мл раствором 0,1 N кислоты по всем правилам. Отмерьте пипеткой емкостью 10 или 20 мл раствор буры и вылейте в коническую колбу. Добавьте в колбу 2-3 капли метилового оранжевого, поставьте ее на лист белой бумаги и приступите к титрованию, перемешивая жидкость в колбе при титровании.

Нужно уловить момент, когда от одной капли HCl раствор приобретает розовый оттенок, как у раствора "свидетеля". Титрование проводят 2 - 3 раза, разница в титровании должна быть не более 0,1 мл.

Расчет результатов анализа:

Объем HCl, пошедший на титрование:

1. 19,5 мл

2. 19,4 мл

Средний объем равен  $\frac{19,5 + 19,4}{2} = 19,45 \text{ мл}$

Рассчитать концентрацию кислоты по закону эквивалентов (формула 8):

$$V_{\text{кисл}} \cdot N_{\text{кисл}} = V_{\text{буры}} \cdot N_{\text{буры}}$$

Примечание: имеется в виду  $C_N$  (кислоты), равнозначное

$$V_{\text{буры}} = 20 \text{ мл}; \quad N_{\text{буры}} = 0,1057; \quad V_{\text{кисл}} = 19,45 \text{ мл};$$

$$19,45 \cdot N_{\text{кисл}} = 0,1057 \cdot 20; \quad N_{\text{кисл}} = 0,1057 \cdot 20 / 19,45;$$

Рассчитайте  $T$  кислоты (формула 6):

$$T_{\text{кисл}} = \frac{N \cdot \Xi}{1000} = \frac{0,108 \cdot 36,5}{1000} = 0,003942 \text{ г / мл}$$

Сделайте вывод о проделанной работе.

Кислоту не выливайте, а буру можно вылить.

## Лабораторная работа 4

### Определение количества щелочи в растворе

Этим методом пользуются в целлюлозно-бумажной промышленности для анализа белого и зеленого щелока.

Необходимая посуда и реактивы: бюретка на 25 мл, пипетка емкостью 10 мл, колбы для титрования, капельница с метиловым оранжевым, раствор щелочи, рабочий раствор соляной кислоты.

1. Подготовить посуду.

Не забудьте ополоснуть бюретку соляной кислотой, а пипетку анализируемым раствором щелочи.

10 мл анализируемого раствора щелочи перенесите пипеткой в колбу для титрования, прибавьте 1-2 капли метилового оранжевого и титруйте раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в золотисто - оранжевую. Титрование проводят не менее двух раз, если разница в результате будет не более 0,1 мл.

2. Расчет результата определения.

Пример. Объем раствора соляной кислоты, израсходованный на 1 титрование 20, 15 мл; на 2 титрование 20,20мл. Средний объем равен  $\frac{20,15 + 20,2}{2} = 20,17 \text{ мл}$

Рассчитать N щелочи по закону эквивалентов (формула 8):

$$V_{\text{кис}} \times N_{\text{кис}} = V_{\text{щел}} \times N_{\text{щел}}$$

Рассчитайте T щелочи, и количество щелочи в 100 мл раствора.

3. Вычисление ошибок определения.

Рассчитайте абсолютную и относительную ошибку, взяв за истинную величину действительную нормальность анализируемого раствора щелочи по формулам 3 и 4.

Например:

$N_{1 \text{ щел}} = 0,1$  (заданная);  $N_{2 \text{ щел}} = 0,99$ (полученная).

$D = N_1(\text{заданная}) - N_2(\text{полученная}) = 0,01$ ;

$0,01 \cdot 0,1 / 100 = 10\%$ .

Рассчитайте поправочный коэффициент «f» для своего раствора.

### Контрольные вопросы:

1. В чем сущность метода нейтрализации?
2. Какие рабочие растворы, и индикаторы применяются при титровании по методу нейтрализации?
3. Как готовят рабочие растворы кислот и щелочей?
4. Какой индикатор берется при титровании слабой кислоты сильной щелочью и наоборот?
5. Какое значение имеет порядок титрования, количество индикатора?
6. Что такое "свидетель" и для чего он применяется?
7. Определить чистоту соды, если на титрование 1ч раствора соды пошло 18 мл 1н HCl. Ответ: 95,4%.

## Варианты вопросов для письменной защиты лабораторных работ

### Вариант 1

1. Что называется точкой эквивалентности?
2. Что такое раствор с приготовленным титром?
3. 25 мл раствора КОН нейтрализуется 20,5 мл 0,2 н раствором HCl. Чему равна  $N_{\text{KOH}}$ , T, K.
4.  $T_{\text{NaOH}}=0,004$ . Найти  $T_{\text{NaOH/HCl}}$ ,  $N_{\text{NaOH}}$ .

### Вариант 2

1. Что такое рабочие растворы?
2. Что такое раствор с установленным титром?
3. Сколько мл 0,2 н раствора HCl потребуется для нейтрализации 40 мл 0,1 н раствора КОН.
4.  $T_{\text{KOH}}=0,005842$ . Найти  $T_{\text{KOH/H}_2\text{SO}_4}$ ,  $N_{\text{KOH}}$ .

### Вариант 3

1. Требования к растворам, применяемые в объёмном анализе?
2. Что такое индикаторы? Примеры.
3. Сколько мл раствора HCl, содержащего 3,646 г HCl в 1 л, потребуется для нейтрализации 25 мл раствора NaOH, содержащего 4 г NaOH в 1л.
4.  $T_{\text{HCl}}=0,003647$ . Найти  $T_{\text{HCl/KOH}}$ ,  $N_{\text{HCl}}$ .

### Вариант 4

1. Что такое с приготовленным титром?
2. Сущность метода нейтрализации?
3. 20 мл раствора KCl реагирует нацело с 22,45 мл 0,2 н раствором AgNO<sub>3</sub>.  
Определить N, T, K<sub>KCl</sub>.
4.  $T_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0,004674$ . Найти  $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}}$ .

### 3.2 Окислительно – восстановительное титрование

Методы окислительно - восстановительного титрования, или редокс - методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов окислительно – восстановительных реакций.

В любой окислительно - восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс - пары. Чем выше окислительно - восстановительный потенциал окислителя, тем больше число восстановителей можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя. Поэтому в редоксиметрии в качестве титрантов чаще применяют окислители,  $E^0$  которых имеют как можно более высокие значения.

$E^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$ .  $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ В}$  и другие.

Если же определяемые вещества - окислители, то для их титрования целесообразно применять восстановители, стандартный потенциал  $E^0$  которых имеет по возможности минимальное значение.

$E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$ ;  $E^0(\text{S}_4\text{O}_4^{2-}) = 0,09 \text{ В}$  и так далее.

#### Классификация редокс – методов

Известно несколько различных методов окислительно-восстановительного титрования.

Классификация методов по природе реагента:

броматометрия ( $\text{KBrO}_3$ ),

бромометрия ( $\text{Br}_2$ ),

дихроматометрия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ),

иодиметрия ( $\text{I}_2$ ),

иодометрия ( $\text{KI}$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ),

нитритометрия, ( $\text{NaNO}_2$ ),

перманганатометрия ( $\text{KMnO}_4$ ),

цериметрия (сульфат  $\text{Ce (IV)}$ ).

## Условия проведения окислительно - восстановительного титрования

Реакции применяемые в окислительно-восстановительном титровании должны удовлетворять ряду требований, важнейшие из которых:

- Реакции должны протекать практически до конца.
- Реакции должны протекать достаточно быстро.
- Реакции должны протекать стехиометрически.
- Конечная точка титрования должна определяться точно и однозначно либо с индикатором, либо без индикатора.

### Виды окислительно - восстановительного титрования

В окислительно - восстановительном титровании, как и в кислотно - основном титровании, применяют прямое, обратное и заместительное титрование. Наиболее точные результаты получают при прямом титровании. Молярную массу эквивалента реагирующего вещества А (окислителя или восстановителя) и молярную концентрацию эквивалента с ( $1/z$  А) вычисляют исходя из того, что в окислительно-восстановительных реакциях величина z равна числу электронов, принимающих или отдающих в результате реакции. А соответственно молярная масса вещества, эквивалент которого рассчитывается.

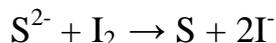
**Прямое окислительно - восстановительное титрование** проводят тогда, когда окислительно-восстановительная реакция удовлетворяет требованиям, перечисленным выше.

**Обратное окислительно - восстановительное титрование** проводят тогда, когда применение прямого титрования нецелесообразно по тем или иным причинам.

К аликвотной части анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент X, прибавляют точно известное количество вещества А, взятого в избытке по сравнению с его стехиометрическим количеством, и выдерживают раствор некоторое время для обеспечения полноты протекания реакции между X и А.

Избыток вещества А, не вступившем в реакцию, оттитровывают стандартным раствором титранта Т.

Например, при определении  $S^{2-}$  к аликвотной части раствора ( $S^{2-}$ ) прибавляют избыток - точно известное количество  $I_2$ :



Часть  $I_2$  взаимодействует с  $S^{2-}$ , а непрореагировавший избыток  $I_2$  оттитровывают стандартным раствором  $Na_2S_2O_3$ .



По количеству затраченного раствора  $Na_2S_2O_3$  судят о количестве  $S^{2-}$  в растворе. Расчеты проводят по закону эквивалентов.

**Заместительное титрование** применяют для определения веществ как вступающих, так и не вступающих в окислительно-восстановительные реакции. Например, при иодометрическом определении  $H_2O_2$  к аликвотной части анализируемого раствора, содержащего определяемый пероксид водорода в сернокислой среде, прибавляют избыточное количество по сравнению со стехиометрическим количеством иодида калия:



Выделившийся  $I_2$  (заместитель) в количестве, эквивалентном количеству  $H_2O_2$  в аликвотной части, оттитровывают стандартным раствором  $Na_2S_2O_3$ :



Расчеты проводят так же как при прямом титровании.

Заместительным титрованием можно определять карбонаты:

- $CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2$
- $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 \downarrow$
- $CaC_2O_4 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2C_2O_4$
- $5H_2C_2O_4 + KMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$

## Индикаторы окислительно – восстановительного титрования

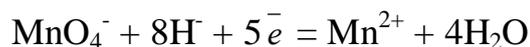
В редокс - методах конечную точку титрования определяют индикаторным методом. При этом роль индикатора может играть сам реагент (раствор титранта) -  $\text{KMnO}_4$ , либо специально вводимый индикатор, который вступая во взаимодействие с окислителем или восстановителем дает окрашенное соединение ( $\text{I}_2$  + крахмал  $\rightarrow$  синий раствор). Редокс - индикаторы, вещества способные окисляться или восстанавливаться при определенном значении потенциала (в ТЭ или вблизи от неё). Например, в дихроматометрии, применяют дифениламин. Интервал перехода окраски изменяется в пределах  $E = 0,76 \pm 0,0295\text{В}$ .

### 3.2.1 Перманганатометрическое титрование

Перманганатометрия - метод оксидиметрии, при котором рабочим раствором служит  $\text{KMnO}_4$  (сильный окислитель).

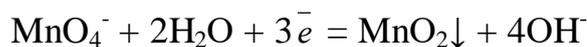
Окислительная способность  $\text{KMnO}_4$  зависит от среды, в которой протекает реакция.

В кислой среде:



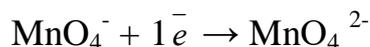
$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,6.$$

В слабокислой, нейтральной среде:



$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{3} = \frac{158}{3} = 52,68.$$

В щелочной среде:



$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{1} = M = 158.$$

Ясно, что образование темного осадка затрудняет определение конца реакции, поэтому титрование проводят в кислой среде, прибавляя большой избыток кислоты. Кроме того, окислительная активность  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде гораздо выше, чем в

щелочной или нейтральной среде. Нормальный окислительный потенциал пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  (+1,51В) гораздо выше, чем нормальный окислительный потенциал пары  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  (+0,59В). Следовательно, окислительная активность  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде несравненно выше, чем в щелочной, и количество титруемых им восстановителей в первом случае значительно больше, чем во втором.

Для подкисления применяют серную кислоту, соляную кислоту применять нельзя, так как она вступает в окислительно-восстановительную реакцию с перманганатом калия и на неё расходовалось бы добавочное количество титранта, что естественно искажало бы результат титрования. Азотная кислота, которая является окислителем, для подкисления в методах оксидиметрии не применяется.

Ионы  $\text{MnO}_4^-$  придают раствору  $\text{KMnO}_4$  малиновую окраску, в процессе титрования в кислой среде раствор обесцвечивается ( $\text{Mn}^{2+}$ ). В момент, когда в растворе не останется восстановителя, от прибавления одной капли  $\text{KMnO}_4$  титруемая смесь приобретает розовую окраску. Таким образом, ТЭ фиксируется при помощи самого же титранта и индикатор в этом случае не применяется.

В некоторых случаях окислительно-восстановительная реакция с  $\text{KMnO}_4$  проходит с небольшой скоростью. Поэтому титрование проводят в нагретом почти до кипения растворе. Реакция ускоряется и за счет действия катализатора, роль которого выполняют ионы  $\text{Mn}^{+2}$ . Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  образуются в процессе титрования (так называемый автокатализ), поэтому нет необходимости специально добавлять катализатор. Однако в самом начале титрования катализатор отсутствует, поэтому первые порции раствора  $\text{KMnO}_4$  реагируют медленно и начинать титрование надо с прибавления очень небольших порций  $\text{KMnO}_4$ .

Титрованный раствор  $\text{KMnO}_4$  по точной навеске приготовить нельзя. Это объясняется тем, что  $\text{KMnO}_4$  всегда содержит примеси (чаще всего  $\text{MnO}_2$ ). Кроме того, он восстанавливается под влиянием органических веществ, присутствующих в воде. Вследствие этого концентрация раствора  $\text{KMnO}_4$  в первое время после приготовления раствора несколько уменьшается. Поэтому раствор  $\text{KMnO}_4$  готовят приблизительно требуемой концентрации, затем устанавливают его титр. Установочным веществом для приготовления рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  является

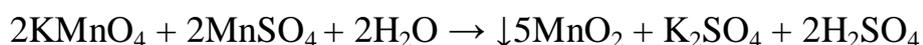
щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (лучше  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  - не выветривается, не гигроскопичен, не содержит кристаллы  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Перманганатометрию чаще всего применяют для анализа солей железа (II), кальция в виде оксалата, щавелевой кислоты, меди (I), пероксида водорода. Этот метод можно применять для определения окислителей. В этом случае используют обратное титрование, прибавляя к определяемому веществу заведомо избыточное, точно отмеренное количество раствора восстановителя, затем избыток восстановителя титруют раствором  $\text{KMnO}_4$ .



$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{134}{2} = 67, \quad \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,0}{2} = 63,03$$

При длительном стоянии окраска постепенно исчезает, то есть идет реакция:



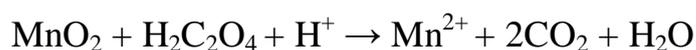
### Практическое применение перманганатометрии

Методом перманганатометрии можно определять восстановители (прямое титрование), окислители (обратное титрование) и некоторые вещества – методом замещения.

**Определение восстановителей (прямое титрование):** Fe, Sn (2), оксалаты, нитраты, перекись водорода и другие. Одним из важных применений является определение железа. На анализ поступают обычно пробы с содержанием железа (3), поэтому перед титрованием его необходимо восстановить до железа(2).



**Определение окислителей - (обратное титрование или титрование по остатку).**



**Определение ионов, не обладающих окислительно – восстановительными свойствами (титрование по замещению).** Например,  $\text{Ca}^{2+} + \frac{3}{4} \frac{(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2}{\text{Ca}} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ , затем после осаждения, фильтрования, и тщательного промывания, растворяют осадок в серной кислоте ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и выделившуюся щавелевую кислоту ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) титруют перманганатом калия ( $\text{KMnO}_4$ ).

## Лабораторная работа 5

### Приготовление рабочего раствора перманганата натрия и его стандартизация

#### Цель работы:

- Научиться готовить и устанавливать нормальность раствора перманганата калия.
- Научиться готовить рабочие растворы щавелевой кислоты или растворы её солей.

**Необходимая посуда и оборудование:** бюретка на 25 мл; мерная колба, вместимостью 200 мл; пипетка на 10 мл; колбы для титрования, воронка диаметром 6 - 7 см, промывалка; мерный цилиндр, вместимостью 50 - 100 мл; часовое стекло, сушильный шкаф, раствор серной кислоты 2н, готовый раствор перманганата в темной склянке приблизительно 0,02н, кристаллическая щавелевая кислота.

#### Выполнение работы

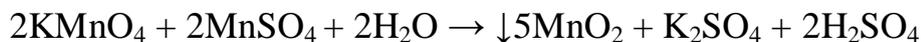
Титрованный раствор перманганата нельзя приготовить по точной навеске, так как он в течение 7-10 дней заметно меняет свой титр. В процессе хранения он взаимодействует с органикой воды и другими восстановителями. Поэтому приступать к стандартизации раствора следует по истечении 7 – 10 дней. Исходными веществами для установки титра перманганата служит щавелевая кислота и её соли.

В основе выполнения лабораторной работы лежит реакция:



$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{134}{2} = 67, \quad \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,0}{2} = 63,03$$

При длительном стоянии окраска постепенно исчезает, то есть идет реакция:



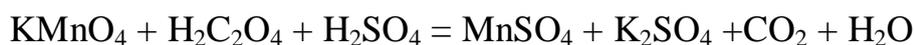
### Ход работы

1. Тщательно вымыть посуду и подготовить всё необходимое: часовое стекло, промывалку, воронку, колбу.

2. Получить у преподавателя готовый раствор перманганата.

3. Приготовить 200 мл 0,02н раствора щавелевой кислоты по точной навеске.

Для приготовления 200мл 0,02н раствора щавелевой кислоты рассчитать навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Напишите реакцию, расставьте коэффициенты:



Вычислите эквивалент  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Взвесьте на аналитических весах на часовом стекле навеску щавелевой кислоты и осторожно пересыпьте через воронку её в мерную колбу, емкостью 200 мл. Затем из промывалки обмойте воронку, выньте её, растворите навеску и доведите объем до метки, закройте пробкой и тщательно перемешайте раствор (переворачивая колбу).

4. Установить нормальность раствора перманганата по щавелевой кислоте.

Приготовьте бюретку для титрования. Возьмите коническую колбу, отмерьте 10 мл пипеткой щавелевую кислоту, влейте туда 10 мл 2н раствора серной кислоты, отмеренной цилиндром и нагрейте на плитке до 60-70° (не допуская кипения), и горячий раствор титруйте перманганатом при интенсивном перемешивании содержимого колбы. В начале титрования раствор перманганата приливайте по каплям, добавляя каждую следующую каплю после того, как обесцветилась

предыдущая. Титрование прекратить, когда избыточная капля перманганата окрасит раствор в бледно розовый цвет, не исчезающий в течение 1-2 минут. Отсчет перманганата делайте по верхнему мениску.

Титрование повторите, пока разница последнего перманганата будет не более 0,1мл. Титрованный раствор перманганата идет для следующих определений восстановителей.

#### 5. Расчет результатов определения.

Пример. Объем раствора перманганата, израсходованный на 1 титрование 20,00 мл, на 2 титрование 20,10 мл, на 3 титрование 20,05мл. Вычислите средний объем, пошедший на титрование.

$$V_{\text{ср}} = 20,00 + 20,10 + 20,01 / 3 = 20,05 \text{ мл}$$

По закону эквивалентов рассчитайте  $N_{\text{KMnO}_4}$ .

$$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4}$$

Определите  $T_{\text{KMnO}_4}$  и количество перманганата в литре раствора, поправочный коэффициент для раствора перманганата.

Вылейте перманганат из бюретки, промойте щавелевой кислотой, затем водой, залейте её водой.

## Лабораторная работа 6

### Определение количества железа в соли Мора

**Цель:** Научиться определять количество железа в растворе.

**Необходимая посуда и реактивы:** бюретка на 25мл, пипетка на 10мл, колбы для титрования, мерный цилиндр на 10мл, рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$ , соль Мора,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2н, промывалка.

## Ход работы

### 1. Установка нормальности раствора соли Мора.

Налейте в бюретку раствор перманганата калия, предварительно ополоснув её этим раствором. 10мл раствора соли Мора перенесите пипеткой в коническую колбу, подкислите 10мл 2н раствором серной кислоты и титруйте раствором перманганата калия на холоду до появления устойчивой розовой окраски. Повторите титрование 2-3 раза. Соль Мора имеет состав  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В реакции участвует только  $\text{FeSO}_4$ . Уравнение реакции взаимодействия соли Мора с перманганатом калия:



Расставьте коэффициенты в уравнении электронно-ионным способом, рассчитайте эквиваленты веществ, участвующих в реакции.

### 2. Расчет результата определения.

Пример: Объем раствора перманганата калия на израсходованный на первое титрование – 20,10мл, на второе титрование - 20,15мл.  $V_{\text{среднее}} = 20,12\text{мл}$ .

Рассчитайте нормальность и титр  $\text{FeSO}_4$ , количество «m» грамм соли Мора в 100мл раствора. Определите количество железа в 100 мл соли Мора.



### 3. Ошибки определения.

Рассчитайте абсолютную и относительную ошибку определения.

## Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода перманганатометрии? Почему не нужен индикатор?
2. Как приготовить титрованный раствор перманганата?
3. Почему титрование перманганатом чаще всего проводят в кислой среде?
4. В мерной колбе на 200мл приготовлен раствор щавелевой кислоты. На 20мл этого раствора расходуется при титровании 18,25мл раствора перманганата, титр

которого 0,001616 г/мл. Сколько граммов безводной щавелевой кислоты содержалось в колбе?

Ответ: 0,4194 г.

### 3.2.2 Иодиметрия. Иодометрия

**Иодиметрия** – метод определения восстановителей прямым титрованием стандартным раствором иода.

**Иодометрия** – метод определения окислителей косвенным титрованием заместителя – иода стандартным раствором тиосульфата натрия.

Иногда (довольно часто) оба метода объединяют под одним общим названием – иодиметрия или иодометрия.

#### **Иодиметрия**

Сущность метода В основе метода лежит реакция восстановления:



$j^0_{I^0/I^-} = + 0,54$  В (при комнатной температуре), то есть имеет не очень высокое значение. Формально считается, что окислителем является  $I_2$ , однако  $I_2$  мало растворим в  $H_2O$  (не более 0,001 моль/л), но хорошо растворяется в присутствии  $I^-$ . Поэтому для титрования применяют раствор  $I_2$  в  $KI$  [ $I_2 + KI \leftrightarrow K[I_3]$  трийодид калия]. Поскольку  $j^0_{I^0/I^-}$  невелик, то раствор  $I_2$  - менее эффективный окислитель, чем  $KMnO_4$  или  $K_2Cr_2O_7$ . Им можно титровать восстановители, у которых  $j^0 \ll 0,2$  (можно определять  $Na_2S_2O_3$ ,  $SnCl_2$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Cu_2Cl_2$  и другие).

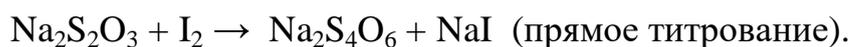
**Титрант метода** - раствор  $I_2$  в  $KI$  (0,1; 0,01 моль/л). Готовят по точной навеске предварительно сублимированного (сублимация или возгонка) кристаллического иода (х.ч.). Затем раствор стандартизируют по тиосульфату натрия прямым титрованием в присутствии крахмала. Растворы иода неустойчивы и изменяют свой титр при хранении вследствие летучести иода, его способности окислять органические вещества, следы которых могут быть в воде, из которой готовится титрант, а также окисления  $I^-$  кислородом воздуха:  $4I^- + O_2 + 4H^+ = 2I_2 + 2H_2O$ .

Поэтому стандартные растворы иода (в KI) хранят в плотно закрытых склянках из темного стекла, в темном месте, на холоду. Концентрацию его проверяют перед применением. Стандартизацию - по  $Al_2O_3$ , менее точно по тиосульфату натрия.

### Условия проведения реакций

1. На холоду (летучесть иода, чувствительность  $I_2$  + крахмал).
2. Среда слабокислая, нейтральная или  $pH \leq 8$ .

Применяют иодиметрию для **определения восстановителей**:



Определение сульфитов проводят методом обратного титрования, так как при прямом титровании, вблизи ТЭ реакция идет медленно, результаты получаются не точные.



Далее титруют. Таким методом определяют:  $Hg_2Cl_2$ , аналгин, аскорбиновую кислоту и другие восстановители.

### Иодометрия

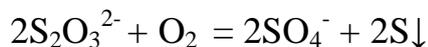
**Сущность метода.** В основе метода лежит реакция  $2I^- + Ox \rightarrow I_2^0 + Red$ . Иодид - ион довольно эффективный восстановитель, однако растворы KI непосредственно не применяют в качестве титранта, так как они неустойчивы и окисляются кислородом воздуха.

На практике к анализируемому раствору определяемого окислителя прибавляют избыток KI. Иод, выделившийся в качестве заместителя в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя Ox, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. Количество израсходованного титранта ( $Na_2S_2O_3$ ) эквивалентно количеству определяемого Ox, прореагировавшего с I<sup>-</sup>.

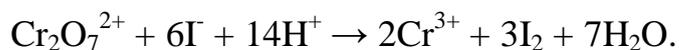
**Титрантом метода** является стандартный раствор тиосульфата натрия (0,1; 0,02; 0,01н). Их не готовят по точной навеске, так как  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  при хранении

частично обезвоживается. Поэтому вначале готовят раствор с приблизительной концентрацией, а затем стандартизируют по точному раствору иода.

Растворы тиосульфата при хранении изменяют свой титр из-за неустойчивости  $S_2O_3^{2-}$  – ионов, которые разлагаются в кислой среде с выделением серы :  $S_2O_3^{2-} + H^+ = HSO_3^- + S \downarrow$  и окисляются кислородом воздуха:

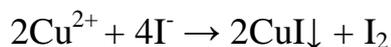
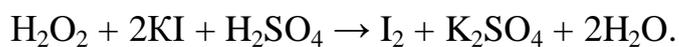


Тиосульфат – ионы в водном растворе разлагаются на свету и в присутствии микроорганизмов. Растворы тиосульфата наиболее устойчивы при pH~9-10, поэтому для стабилизации раствора в них вводят  $Na_2CO_3$  или  $NaHSO_4$ . Стандартизацию проводят по иодату  $KIO_3$ , бромату  $KBrO_3$ , или бихромату  $K_2Cr_2O_7$  и другими окислителями.



К аликвотной части бихромата калия прибавляют избыток  $KI$ ,  $HCl$ . Выделившийся иод  $I_2$  (эквивалентный бихромату), титруют стандартным раствором тиосульфата в присутствии крахмала, который прибавляют перед окончанием титрования. Концентрацию рассчитывают, согласно закону Эквивалентов (5).

**Применение иодометрии.** Иодометрическим методом определяют окислители –  $H_2O_2$ ; пероксиды  $Na_2O_2$ ;  $MgO_2$ ;  $BaO_2$ ;  $Cu(2)$ ;  $K_2Cr_2O_7$ ;  $KMnO_4$ ;  $I_2$  и так далее.



## Лабораторная работа 7

### Приготовление рабочих растворов тиосульфата натрия и йода и их стандартизация

#### Цель:

- Научиться готовить рабочие растворы тиосульфата натрия и йода.
- Научиться устанавливать нормальность раствора тиосульфата натрия по йоду.

**Посуда и реактивы:** Бюретка на 25 мл, склянка (темного стекла) емкостью на 500 мл, пипетка на 10 мл, колбы для титрования, часовое стекло, мерный цилиндр на 10мл, раствор крахмала, 0,02н раствор йода, тиосульфат натрия.

#### Ход работы

1. Подготовка посуды.

2. Приготовление 250 мл 0,02н раствора тиосульфата натрия. Взвесить на технических весах рассчитанное количество тиосульфата натрия. Помните, что тиосульфат натрия неустойчив при хранении и разлагается под действием  $\text{CO}_2$  воздуха и кислорода.

3. Получите готовый раствор йода от преподавателя. Раствор йода готовят из фиксанала.

4. Установка нормальности раствора тиосульфата натрия.

Вымытую бюретку ополосните раствором тиосульфата натрия и подготовьте к титрованию. Чистую пипетку на 10 мл ополосните раствором йода. Отмерьте 10 мл йода в колбу для титрования и титруйте из бюретки раствором тиосульфата натрия до соломенного цвета, после этого прибавьте 2-3 капли крахмала и продолжайте титровать синий раствор до обесцвечивания. Повторите титрование 2-3 раза.

5. Расчет результатов определения.

Пример: Объем раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  пошедший на титрование

1 титрование 20,00 мл

2 титрование 20,05 мл  $V_{\text{среднее}} = 20,025$  мл.

Определите: титр и нормальность  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и количество  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в 1 литре раствора, абсолютную и относительную ошибку, определите поправочный коэффициент для раствора тиосульфата натрия.

## Лабораторная работа 8

### Определение содержания меди в растворе методом йодометрии

#### Цель:

- Научиться проводить йодометрические определения восстановителей.
- Рассчитать содержание меди в медном купоросе.

**Реактивы, посуда:** рабочий раствор тиосульфата натрия; исследуемое вещество  $\text{CuSO}_4$ ; 10%  $\text{KI}$ ; бюретка; пипетка 10 мл; мерная колба 100 мл; колбы конические; стакан химический; воронка; цилиндр; весы технические и аналитические, крахмал.

Это одно из важнейших йодометрических определений, широко используемое при анализе сплавов, руд и т.д.

Оно основано на том, что катионы меди(2) взаимодействуя с анионами йода приобретают один электрон и восстанавливаются до меди (1) с выделением эквивалентного количества свободного йода. В основе метода лежит реакция:



Последний титруется раствором тиосульфата натрия (косвенный метод или метод замещения).

#### Ход работы

1. Тщательно вымыть посуду.
2. Установка нормальности раствора медного купороса.

Получите раствор медного купороса. Отберите 10 мл раствора пипеткой, поместите в колбу для титрования, добавьте туда 7,5 мл 20% - ного раствора

иодида калия, закройте колбу часовым стеклом и поставьте в темное место на 5 – 7 минут до завершения реакции.

После чего титруйте бурый раствор, с выпавшим осадком иодида меди, раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска не станет соломенно-желтой. Затем добавьте 5 мл крахмала и продолжайте титрование до исчезновения синей окраски (взмученный в растворе осадок иодида меди по окончании титрования имеет цвет слоновой кости).

Повторите результат несколько раз и из трех сходящихся результатов возьмите средний.

### 3. Расчет результатов определения.

Рассчитайте нормальность раствора медного купороса, а затем определите количество меди в 100 мл анализируемого раствора.

Учтите, что окислительный грамм-эквивалент медного купороса в этой реакции равен грамм – молекуле, то есть 249,7 г, а грамм – эквивалент меди равен её грамм – атому, то есть 63,54 г.

### 4. Вычисление ошибок определения.

Рассчитайте абсолютную и относительную ошибку определения, исходя из истинной нормальности анализируемого раствора.

## Лабораторная работа 9

### Определение количества сульфитов в техническом образце

#### Цель:

- Научиться проводить йодометрические определения восстановителей методом обратного титрования.
- Научиться производить расчеты по методу обратного титрования.

**Реактивы, посуда и оборудование:** рабочий раствор йода; рабочий раствор тиосульфата натрия; бюретка на 25 мл; пипетка на 10 мл; мерная колба на 250 мл; колбы конические; стакан химический; воронка; цилиндр; весы технические и аналитические, электрическая плитка.

**Общие сведения:** Определение сульфита натрия в реактиве  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  основано на реакции:



Схему электронного баланса составьте самостоятельно. Опыт показывает, что прямое титрование дает не точные результаты. Причина заключается в том, что реакция между йодом и большинством восстановителей идет сравнительно медленно, особенно в конце титрования, концентрация восстановителя становится незначительной. В результате успевший прореагировать с восстановителем крахмал раньше достижения ТЭ и результат определения окажется заниженным. Этому способствует также частичное окисление титруемого восстановителя кислородом воздуха во время титрования. Чтобы избежать таких осложнений приходится прибегать к методу обратного титрования. При этом к определяемому восстановителю (сульфит натрия) сначала добавляют точно отмеренный, заведомо избыточный объем титрованного раствора йода, а затем избыток последнего оттитровывают тиосульфатом натрия.

### Ход работы

1. Тщательно вымыть посуду.
2. Приготовить 250 мл раствора сульфита натрия. Расчет навески производится по формуле 10:

$$M = N \cdot \text{Э} \cdot V, \text{ г};$$

где  $M$  - масса навески в г;

$N$  - нормальность получаемого раствора;

$\text{Э}$  - эквивалент сульфита натрия;

$V$  - объем мерной колбы, л.

Взвесьте на аналитических весах навеску  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и осторожно пересыпьте через воронку её в мерную колбу, вместимостью 250 мл. Затем из промывалки обмойте воронку, выньте её и доведите объем до метки. Закройте пробкой и перемешайте раствор.

### 3. Установка нормальности $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Отобрать 10 мл полученного раствора сульфита натрия, перенести в коническую колбу для титрования. Прибавить к нему точно отмеренное бюреткой или пипеткой 20 мл титрованного раствора йода. Накрыть колбу часовым стеклом, и поставить в темное место для завершения реакции. Через несколько минут избыток не вошедшего в реакцию йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Титрование повторить не менее двух раз.

### 4. Расчет результатов определения.

Рассчитать по закону эквивалентов объем йода, не прореагировавшего с сульфитом натрия.

Зная объем прилитого йода и его избыток, рассчитать количество йода, вступившего в реакцию с сульфитом натрия:

$$V_{\text{I}_2} = 20 - V_{\text{I}_2\text{изб}}; \quad (9)$$

где:  $V_{\text{I}_2}$  - объем йода, прореагировавшего с сульфитом натрия;

$V_{\text{I}_2\text{изб}}$  - объем йода, не прореагировавшего с сульфитом натрия.

По закону эквивалентов рассчитать нормальность сульфита натрия, далее титр и массу сульфита натрия, содержащегося в навеске.

Рассчитать процентное содержание  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  во взятой навеске.

### 5. Сделать вывод о проделанной работе.

## **Варианты вопросов для письменной защиты лабораторных работ**

### Вариант 1

1. Сущность метода перманганатометрии: рабочий раствор, уравнение реакции, лежащей в основе метода, определяемые вещества.
2. Какой индикатор применяется в методе иодометрии. Условия применения индикатора.
3. Рассчитать навеску для приготовления  $\text{KMnO}_4$  0,05 н 750 мл.
4. 25 мл раствора  $\text{I}_2$  нейтрализуется 20,5 мл 0,2 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Чему равна N и T йода?

## Вариант 2

1. Сущность метода иодометрии: рабочий раствор, уравнение реакции, лежащей в основе метода, определяемые вещества.
2. Катализатор метода перманганатометрии. Автокатализ.
3. Рассчитать навеску для приготовления  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,05 н 500 мл.
4. Сколько мл 0,2 н раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  потребуется для нейтрализации 40 мл 0,1 н раствора  $\text{KMnO}_4$ .

## Вариант 5

1. Приготовление рабочего раствора перманганата натрия.
2. Стандартизация тиосульфата натрия по йоду. Особенности применения индикатора.
3. Рассчитать навеску щевелевой кислоты для стандартизации  $\text{KMnO}_4$  0,05 н.
4. 20 мл раствора  $\text{I}_2$  нейтрализуется 20,5 мл 0,1 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Чему равна N и T йода?

## Вариант 3

1. Какие индикаторы применяются в методах оксидиметрии? Назовите условия применения индикаторов.
2. Индикатор метода перманганатометрии.
3. Сколько граммов  $\text{KMnO}_4$  содержится в 200 мл 0,1 н раствора?
4. 20 мл раствора  $\text{I}_2$  нейтрализуется 10,5 мл 0,25 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Чему равна N и T йода?

## Вариант 4

1. Приготовление рабочего раствора йода, укажите установочное вещество, напишите уравнение реакции.
2. Как рассчитывают эквиваленты веществ в методах оксидиметрии?

3. Чему равна нормальность йода, если  $T_I = 0,0002765$ .
4. Какова нормальность раствора железа (2), если для нейтрализации 40 мл пошло 25 мл 0,1 н раствора  $KMnO_4$ ?

## 4 Методы осаждения и комплексообразования

### Общая характеристика методов

**Метод осаждения** основан на применении при титровании реакций сопровождающихся образованием каких либо трудно растворимых соединений. Подобных реакций известно много, однако только некоторые из них могут быть использованы в объемном анализе. Действительно, для этого, необходимо соблюдение ряда условий:

- Осадок должен быть практически нерастворим.
- Выпадение его должно происходить достаточно быстро.
- На результаты титрования не должны влиять побочные реакции.
- ТЭ должна легко фиксироваться.

Эти требования сильно ограничивают круг реакций, практически применяемых в объемном анализе. Важное значение имеют методы, основанные на реакциях осаждения труднорастворимых солей серебра по уравнению:

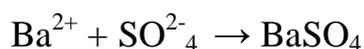


Подобные методы объединяют в особый раздел объемного анализа, называемый *аргентометрией*. К методам осаждения относится *меркуриметрия и меркурометрия*.

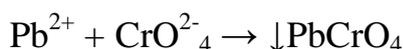
Метод *меркуриметрии* основан на использовании титрованных растворов солей нитрата ртути (II), которые с ионами образуют трудно растворимые осадки.

Метод *меркурометрии* основан на применении титрованных растворов солей Hg (I), которые с ионами образуют трудно растворимые осадки -  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ .

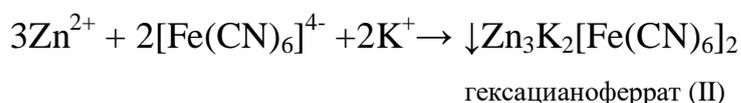
Кроме указанных методов используются методы, при которых происходит образование малорастворимых соединений бария, свинца, цинка и других катионов.



Точка эквивалентности определяется по изменению окрашивания раствора родизонатом натрия. При избытке  $\text{Ba}^{2+}$  раствор имеет красное окрашивание. В точке эквивалентности красное окрашивание исчезает.



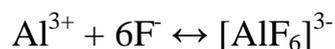
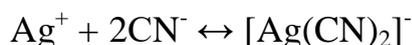
Точка эквивалентности определяется при помощи ионов серебра ( $\text{Ag}^+$ ), образующих с избытком  $\text{CrO}_4^{2-}$  осадок красного цвета.



Точку эквивалентности устанавливают с помощью нитрата уранила, образующего с избытком  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  буро – коричневый осадок.

Методы осаждения дают возможность количественно определять анионы, осаждаемые ионами серебра, бария, ртути свинца, цинка и другими катионами, например, хлориды, бромиды, иодиды, цианиды, роданиды, сульфаты, хроматы, фосфаты и так далее. А также катионы, образующие малорастворимые соединения с указанными выше анионами. Применяя специальные приемы титрования, можно этими методами количественно определять не только отдельные катионы или анионы, но и их смеси.

**Методы комплексообразования** основаны на использовании реакции комплексообразования, например:



Пользуясь методами комплексообразования можно количественно определять разнообразные катионы ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и другие) и анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и другие) склонные вступать в реакции комплексообразования.

Особое положение среди методов комплексообразования занимает так называемая **комплексометрия**, основанная на применении реакций образования прочных комплексных соединений со сложными органическими соединениями, называемыми комплексонами. Определяются катионы:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

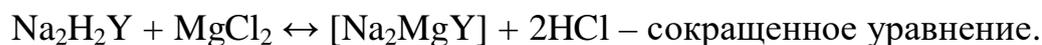
## Комплексонометрическое титрование

Комплексонометрический метод основан на реакции комплексообразования катионов металлов с комплексонометрическими реагентами. Комплексообразование аналогично осаждению. При методе осаждения концентрация определяемого иона в растворе падает, так как образуется осадок. Так и при комплексообразовании концентрация определяемого иона будет уменьшаться по мере титрования, так как все большее количество ионов будет переходить в комплексные ионы (комплексонаты). Связывание же определяемого иона будет тем полнее, чем прочнее комплексный ион. Метод отличается быстротой и высокой точностью.

В химическом анализе широкое применение получила группа органических соединений образующих комплексные соединения со многими катионами. Они названы *комплексонами*.

ЭДТА (комплексон - III) - этилендиаминотетрауксусная кислота - это четырех основная кислота недостаточно хорошо растворимая в воде. Поэтому в качестве титранта применяют динатриевую соль – ЭДТА комплексон III - (Трилон Б)  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_6 \cdot 2H_2O$ ;  $\mathcal{E} = M/2$ .

Уравнение реакции взаимодействия Трилона Б с хлоридом магния выглядит следующим образом:



Метод осаждения объединяет объемные определения, основанные на реакциях образования осадков малорастворимых соединений (чаще всего осадков серебра и ртути).

Выполнение лабораторных работ по методу осаждения не предусмотрено программой.

К методу осаждения близко примыкают также объемные определения, основанные на реакциях образования комплексных соединений.

Особенно широкое применение в химическом анализе получила комплексометрия, использующая реакции образования комплексных соединений с органическими реактивами с общим названием комплексоны.

Наиболее важным из них является комплексон III или трилон (двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты),

который способен образовывать комплексы с большим числом различных катионов (меди, железа, цинка, кобальта, никеля, марганца, редкоземельных элементов и др.).

Кроме того он образует комплексы с катионами щелочноземельных металлов (магния, кальция, бария), которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами.

На этом основано определение общей жесткости воды, т.е. общего содержания в ней солей кальция и магния, которое используется в ЦБП при контроле ее качества.

Общая жесткость воды характеризуется суммарным числом миллиграмм - эквивалентов кальция и магния в 1 литре воды.

При рассматриваемом методе исследуемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью, добавляют индикатор хромоген черный специальный и титруют рабочим раствором комплексона III. В точке эквивалентности винно-красная окраска раствора характерная для комплексов, образуемых солями жесткости с индикатором, сменяется синей, вследствие разрушения последних и накопления в растворе анионов индикатора.

Раствор комплексона III (трилон Б), готовят из точной навески. Обычно применяют растворы 0,1; 0,05; и 0,01 н.

Титр раствора можно проверить по раствору сульфата магния, приготовленному из фиксанала.

## Лабораторная работа 10

### Приготовление рабочего раствора трилона Б и его стандартизация

**Цель:** Приготовить рабочий раствор трилона Б и стандартизовать его по сульфату магния.

**Посуда и реактивы.** Бюретка емкостью 25 мл, колбы для титрования, пипетка емкостью 10 мл, мерный цилиндр емкостью 10 мл или градуированная пробирка, раствор индикатора хромогена черного, раствор аммонийной буферной смеси (100мл 20%-ного раствора хлорида аммония и 100 мл 20%-ного раствора аммиака, разбавленные дистиллированной водой до 1 литра).

### Ход работы

1. Подготовка посуды.

2. Приготовление 500 мл 0,05н раствора трилона Б. Готовят титрованные растворы трилона Б по точной навеске. Рассчитать навеску трилона Б следует по **Оформуле 10. Эквивалент трилона Б ( $C_{10}H_{12}O_8N_2Na_2 \cdot H_2O$ ) равен  $M/2 = 186,15$ .** Взвесить на технических весах рассчитанное количество трилона Б. Развести в 500 мл дистиллированной воды. Раствор готовят на дистиллированной воде, которая не должна содержать ионы кальция. Обычно раствор трилона Б готовят приблизительной концентрации, а затем титр его устанавливают по раствору соли магния или кальция известной концентрации.

3. Приготовление рабочий раствор сульфата магния ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) из фиксанала.

4. Установка нормальности раствора трилона Б.

Вымытую бюретку ополосните раствором трилона Б и подготовьте к титрованию. Чистую пипетку на 10 мл ополосните раствором сульфата магния. Отмерьте 10 мл сульфата магния в колбу для титрования, прилейте 5 мл аммонийного буферного раствора, прибавьте на кончике шпателя (20 - 30г)

индикатор хромоген черный и титруйте из бюретки раствором трилона Б до появления хорошо заметной, но не очень яркой окраски темно - вишневого цвета. Повторите титрование 2-3 раза.

5. Расчет результатов определения.

Пример: Объем раствора трилона Б пошедший на титрование

1 титрование - 10,00 мл;

2 титрование - 10,05 мл;  $V_{\text{среднее}} = 10,025$  мл.

Определите: титр и нормальность трилона Б согласно формулам 6 и 7.

## Лабораторная работа 11

### Определение общей жесткости воды

**Цель:** Научиться выполнять определение общей жесткости воды.

**Посуда и реактивы.** Бюретка емкостью 25 мл, колбы для титрования, пипетка емкостью 100 мл, мерный цилиндр емкостью 10 мл или градуированная пробирка, раствор индикатора хромогена черного, раствор аммонийной буферной смеси.

Определение жесткости воды обуславливается присутствием в воде ионов  $\text{Ca}^+$  и  $\text{Mg}^+$ .

### Ход работы

I. Подготовка посуды (обычным способом).

2. Определение общей жесткости воды. В колбу для титрования отмерьте пипеткой 100 мл испытуемой воды и прилейте 5 мл аммонийной буферной смеси (100мл 20%-ного раствора хлорида аммония и 100 мл 20%-ного раствора аммиака, разбавленные дистиллированной водой до 1 литра).

Прибавьте по каплям раствор индикатора (7-9 капель) до появления хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски (можно добавлять 20-30 мг сухой смеси индикатора с хлоридом натрия).

Затем титруйте воду раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю (с зеленоватым оттенком). В конце титрования раствор комплексона прибавляйте по одной капле и добейтесь, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез.

Повторите титрование 2-3 раза и из сходящихся результатов возьмите среднее.

3. Расчет результата определения. Общую жесткость воды вычислите по формуле:

$$Ж = N_{\text{Тр}} \cdot V_{\text{Тр}} / V_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (11)$$

где  $N_{\text{Тр}}$  - нормальность раствора комплексона III;

$V_{\text{Тр}}$  - объем рабочего раствора комплексона, затраченный на титрование, мл;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  - объем воды, взятый для определения, мл.

Например: на титрование 100 мл воды пошло в среднем 17,60мл 0,0502н раствора комплексона. Тогда:  $Ж = 0,0502 \cdot 17,60 / 100 = 8,8$  мг/л.

Оформление работы производите согласно плану работы, по образцу, приведенному в предыдущих лабораторных работах.

#### Контрольные вопросы

1. Что такое комплексоны и для чего они применяются?
2. Что такое общая жесткость воды? В каких единицах она выражается?
3. Как определить общую жесткость воды комплексоном III?
4. Какое значение при этом определении имеет величина рН раствора? Чем это объясняется?
5. На чем основано действие индикатора метода?

## Заключение

Аналитическая химия – наука о методах определения химического состава веществ и их смесей. Она делится на качественный и количественный анализ.

Задача количественного анализа - определение количественного содержания элементов в исследуемом веществе.

Исследование всегда начинается с качественного анализа. Установив состав вещества, определяют его количественный состав. Данная методическая разработка представляет материал, позволяющий проводить количественный анализ неизвестных образцов. В работе рассмотрены общие правила работы в химических лабораториях, описаны методы количественного анализа, подробно описаны методики проведения эксперимента.

Количественный анализ включает в себя два раздела: гравиметрический и титриметрический. Для закрепления материала представлен список контрольных вопросов по лабораторным работам.

В качестве зачетного занятия рекомендуется провести либо лабораторную работу, либо письменный зачет, где студент в полной мере должен продемонстрировать знания и умения, полученные при изучении данного материала.

Данная методическая разработка позволяет студентам изучить методики на практике. Студент должен свободно ориентироваться в методиках.

Данная методическая разработка может быть использована для подготовки студентов химических специальностей, работниками химико – аналитических лабораторий.

## Список использованных источников

Основные источники:

Учебники:

1. Васильев В.П., Аналитическая химия, М., Дрофа, 2002;
2. Крешков А.П., Курс аналитической химии, М.; Химия, 1981;

Дополнительные источники:

Учебники:

3. Харитонов Ю.Я., Аналитическая химия, 2 том, М., Высшая школа, 2003;
4. Барсукова З.А., Аналитическая химия, М., Высшая школа, 1990;
5. Полеес М.Э., Душечкина И.Н., Аналитическая химия, М., Медицина, 1994;
6. Алексеев В.Н., Количественный анализ, М., Госхимиздат, 1963;
7. Крешков А.П., Ярославцев А.А., Курс аналитической химии, Количественный анализ, М., Химия, 1982;
8. Крешков А.П., Теоретические основы. Количественный анализ, М., Химия, 1976;
9. Шапиро С.А., Гурвич Я.А., Аналитическая химия, М., Высшая школа, 1968;
10. Ярославцев А.А., Сборник задач и упражнений по аналитической химии, М., Высшая школа, 1979;
11. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В., Аналитическая химия, 1,2 том, М., Химия, 1990.

## Приложение А

### Правила обращения с аналитическими весами

1. Перед каждым взвешиванием проверьте состояние весов (смахните мягкой кисточкой пыль с чашек и установите нулевую точку весов).
2. Во время взвешивания стул не передвигайте, и сидите точно против весов; на весовой стол не облакачивайтесь; весы с занимаемого места не сдвигайте.
3. Не допускайте никаких прикосновений к неарретированным весам.
4. Не нагружайте весы сверх установленной предельной нагрузки(100-200 г).
5. Не ставьте на весы влажные или грязные предметы. Не просыпайте и не проливайте ничего внутри шкафа весов.
6. Не взвешивайте горячих (или слишком холодных) предметов. Взвешиваемый предмет должен остыть (или нагреться) в эксикаторе до комнатной температуры.
7. Гигроскопические вещества, а также жидкости, особенно выделяющие едкие, действующие на весы пары, взвешивайте обязательно в герметически закрытых сосудах (бюксах).
8. Во время взвешивания открывайте только боковые дверцы шкафа весов.
9. Во время наблюдения за отклонением стрелки дверцы шкафа должны быть закрыты.
10. Нельзя касаться руками разновесок, чашек и коромысла весов разновески кладите на правую чашку весов в центр чашки и снимайте только пинцетом.
11. Футляр с разновесами открывайте только на время пользования ими.
12. Подсчитывайте массу разновесок по пустым гнездам футляра; проверяйте правильность подсчета перенося разновески на места.

## Рецензия

На «Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по аналитической химии» для специальности 250404.52 «Технология комплексной переработки древесины» для очной формы обучения среднего профессионального образования (СПО) Братского целлюлозно-бумажного колледжа БрТУ.

Учебная дисциплина «Аналитическая химия» обеспечивает с другими дисциплинами фундаментальную специальную подготовку по специальности 250404.52 и предусматривает изучение студентами теоретических основ химических, физических и физико-химических закономерностей проведения анализа, а также изучение и освоение методов качественного и количественного анализов, и освоение основных приемов анализа веществ.

Для изучения данной дисциплины программой предлагается две большие темы- гравиметрический и титриметрический методы анализа. В каждой теме предложен теоретический курс и блок лабораторных работ для закрепления предмета «Аналитическая химия». В методическом пособии четко сформулированы наименования изучаемых тем и лабораторных работ в соответствии с программой. Лабораторные работы написаны грамотно. Приведены примеры расчетов результатов анализов. Для закрепления и проверки полученных знаний имеются контрольные вопросы. Методическое пособие рекомендовано внедрению в учебный процесс по дисциплине «Аналитическая химия» для очного отделения.

Преподаватель кафедры ХМД

Юдинцева Г.Н.