



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. И. РАЗЗАКОВА**

**КАФЕДРА «ХИМИЯ»**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ  
РАБОТАМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ДЛЯ СТУДЕНТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ**

**БИШКЕК - 2012**



«Рассмотрено»

на заседании кафедры

«Химия»

Прот. № 3 от 26.01.2012 г.

УДК 543



«Одобрено»

Методической комиссией

ТФ

Прот. № 5 от 26.01.2012 г.

Составители: СЫДЫКОВА Ш.С, СЫРЫМБЕКОВА Э.И.

**Количественный анализ:** Методические указания к лабораторным работам по аналитической химии для студентов технологических направлений. / КГТУ им. И. Раззакова; сост.: Ш.С. Сыдыкова, Э.И. Сырымбекова. - Б.: ИЦ «Текник», 2012. – 47 с.

Методические указания предназначены для студентов всех специальностей направления 552400 «Технология пищевых производств».

Содержат краткие теоретические сведения, порядок выполнения лабораторных работ и вопросы для самоконтроля по гравиметрическому и титриметрическому методам количественного анализа.

Рецензент проф., к.х.н. К.Б. Буркуталиева

Тех. редактор Эркинбек кызы Жанара

Подписано к печати 01.03.12 г. Формат бумаги 60x84 Лв.

Бумага офс. Печать офс. Объем 3,125 п.л. Тираж 50 экз. Заказ 82. Цена 53,5 с.  
Бишкек, ул. Сухомлинова, 20. ИЦ «Текник» КГТУ им. И.Раззакова, т.: 54-29-43

e-mail: [beknur@mail.ru](mailto:beknur@mail.ru)



## Гравиметрический (весовой) анализ

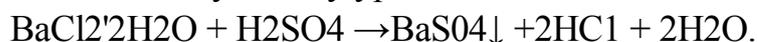
### Лабораторная работа 1

### Определение бария в соли $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

- Цель работы:* - определение процентного содержания бария;  
овладение методикой гравиметрического анализа;  
использование результатов эксперимента в расчетах.
- Приборы и принадлежности:* аналитические весы, сушильный шкаф, муфельная печь, эксикатор, фарфоровый тигель, фильтр "синяя лента", стакан 100-200 мл. стеклянная палочка, бюкс.
- Реактивы:*  $BaSO_4$  (сухой), 2н.  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  (1:1),  $AgNO_3$ .

Определение проводится методом осаждения гравиметрического анализа. Гравиметрическим (весовым) анализом называется количественный химический анализ, основанный на точном измерении массы определяемого компонента, выделенного либо в элементарном виде, либо в составе какого-то соединения. Метод осаждения заключается в том, что определяемый компонент осаждается из исследуемого вещества, переведенного в раствор, в виде малорастворимого соединения (осадка) определенного состава. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, промывают, прокаливают (или высушивают) и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого компонента. Наиболее важной операцией здесь является осаждение, проводимое с помощью реагента - осадителя, который выбирается по многим критериям (требованиям): он должен быть специфическим, т.е. осаждают из раствора только данный ион, должен быть летучим и т.д. Осаждение ионов  $Ba$  ведется серной кислотой, а не ее солями.

Реакция протекает по следующему уравнению:



Осадок  $BaSO_4$  получают в двух формах: осаждаемой и весовой. Осаждаемой формой называется то соединение, которое выпадает в осадок при добавлении реагента-осадителя. Весовой формой называется соединение, которое взвешивают после очистки и прокаливания для получения окончательного результата анализа. В данном случае обе формы по составу совпадают друг с другом.

2+

Для наиболее полного перевода ионов  $Ba$  из навески  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  в форму  $BaSO_4$  необходимо добавить рассчитанное количество реагента-осадителя.





## Расчет реагента–осадителя

### 1. В граммах:

по уравнению реакции на осаждение 1 моль  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (244,3г) требуется 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 г), тогда на взятую навеску а, г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  необходимо х, г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т.е.:

$$\begin{array}{l} M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \text{ --- } M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \\ a \text{ --- } x \cdot a \\ \cdot 98 \\ x = \frac{\text{-----}}{244,3} \text{ (г. H}_2\text{SO}_4\text{)} \end{array}$$

### 2. В миллилитрах:

если, например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дана в виде 2н. раствора, то полученные х, г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  будут находиться в у мл 2н. раствора: ( $\text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 49\text{г}$ )

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ мл р-ра --- } 2 \text{ Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \\ y, \text{ мл --- } x, \text{ г} \\ \\ y = \frac{1000x}{2 \text{ Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \text{ (мл) 2н H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

В аналитической химии для более полного осаждения добавляют полуторное количество реагента-осадителя, поэтому  $y \cdot 1,5$

По окончании эксперимента и получения весовой формы (в) проводят расчет содержания бария.

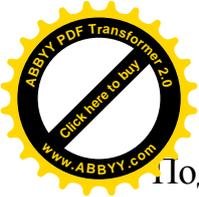
## Расчет содержания бария:

### 1. В граммах:

$$\begin{array}{l} M_{\text{BaSO}_4} \text{ --- } A_{\text{Ba}} \\ v, \text{ г X, г} \\ \\ x = \frac{v \cdot A_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} \text{ (г) Ba} \end{array}$$

### 2. В процентах:

$$\begin{array}{l} a, \text{ г BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ --- } 100\% \\ x, \text{ г} \quad \quad \quad y\% \\ \\ y \sim \frac{100x}{a} \text{ (yo) Ba} \\ 4 \end{array}$$



Подставляя 1 в 2, получим общую формулу

$$A_{Ba} \cdot V - 100$$

$$\%Ba = \dots\dots\dots, \text{ где}$$

$$M_{BaSO_4} \cdot a$$

Авав-100

..... *F-фактор пересчета, тогда*  $\%Ba = F \dots\dots\dots$   
 $M_{BaSO_4} a$

3. Теоретическое содержание Ва в ВаСг 2Н2О:

$$A_{Ba} \text{ — } \% \text{ Ватеор}$$

$$\% \text{ Ватеор} = \frac{A_{Ba} \cdot 100}{M_{BaSO_4} \cdot 2H_2O}$$

4. Относительная ошибка опыта:

$$\%_{отн} = \frac{\% \text{ Ватеор} - \% \text{ Вапракт}}{\% \text{ Ватеор}} \cdot 100$$

### Порядок выполнения работы

#### 1. Взятие навески ВаС12 ■ 2Н2О

Поместив нужное количество соли (0,3-0,5 г) в чистый и сухой бюкс, точно взвешивают его на аналитических весах. После этого навеску осторожно пересыпают в стакан 100-200 мл и бюкс с оставшимися крупинками вещества снова взвешивают. По разности обоих взвешиваний находят взятую навеску (а).

#### 2. Растворение.

В стакан с навеской приливают 30-40 мл дистиллированной воды и растворяют соль, перемешивая стеклянной палочкой с резиновым наконечником.

#### 3. Осаждение.

К полученному раствору добавляют 1-2 капли метилоранжа, очень медленно по каплям приливают рассчитанное полуторное количество реагента-осадителя, помешивая его палочкой, не касаясь ею дна и стенок стакана, так как иначе осадок плотно прилипнет к стеклу. Вынимать палочку из стакана нельзя, так как при этом могут быть потеряны оставшиеся на ней частицы осадка. Когда весь осадитель прилит, не вынимая палочку, накрывают стакан часовым стеклом или бумагой для защиты от пыли и оставляют на 6-7 суток для созревания осадка.





Затем проверяют полноту осаждения: осторожно по стенке стакана приливают 1-2 капли осадителя. Если в месте падения капель не появляется муть, то полнота осаждения достигнута.

#### 4. Фильтрация и промывание.

Для фильтрации употребляют так называемые беззольные фильтры, т.е. очищенные от минеральных веществ. Беззольные фильтры выпускаются разной плотности: наименее плотные - красная (или черная) лента, средней плотности - белая лента, наиболее плотные - синяя лента. Для  $BaSO_4$  употребляют синюю ленту. Размер фильтра выбирают соответственно количеству осадка - он не должен занимать больше половины фильтра. Воронку выбирают так, чтобы фильтр не доходил до ее краев на 5-15 мм. Но стеклянной палочке декантируют (сливают) фильтрат с осадка. Когда сливание жидкости станет невозможным, осадок размешивают в небольшом объеме воды и полученную суспензию осторожно по палочке количественно (без потерь) сливают на фильтр. Остатки осадка со стенок стакана снимают палочкой. Надо помнить, что палочка все время должна находиться либо в стакане, либо на фильтре, класть ее на стол или на полку ни в коем случае нельзя, т.к. при этом потеряются оставшиеся на ней частицы осадка. Стакан и палочку тщательно обмывают водой, сливают на фильтр и приступают к промыванию осадка. Осадок промывают 3-4 раза 20-30 мл холодной дистиллированной воды для удаления  $Cl^-$ -ионов (проба с  $AgNO_3$ ).

#### 5. Высушивание и прокаливание осадка.

Осадок вместе с фильтром подсушивают в сушильном шкафу при 60-70°C 10-20 мин, складывают в предварительно доведенный до постоянной массы прокаливанием фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при 800-900 °C 25-30 мин. Тигель вынимают из печи и через 1-2 мин помещают в эксикатор для охлаждения (крышку эксикатора открывают и закрывают, сдвигая ее в сторону, а не поднимая вверх). Закрывают эксикатор крышкой не сразу, а спустя несколько секунд.

#### 6. Взвешивание.

Эксикатор с охлажденным тиглем переносят в весовую комнату, дают постоять 20-25 мин для того, чтобы тигель успел принять температуру весов, и взвешивают. Результаты эксперимента сводят в таблицу

| Масса вещества с тарой, г | Масса тары, г | Навеска, г | Масса тигля, г | Масса тигля с осадком, г | Весовая форма, г | %Ba |
|---------------------------|---------------|------------|----------------|--------------------------|------------------|-----|
|                           |               |            |                |                          |                  |     |

7. Рассчитывают процентное содержание бария и относительную ошибку опыта.



## Вопросы и задачи

1. В чем состоит сущность метода осаждения?
2. Что называют осаждаемой и весовой формами осадка?
3. Чем лучше осаждать  $\text{Ca}^{2+}$ , раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ?  $\text{Ag}^+$
4. Сколько мл 0,2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребуется для осаждения  $\text{Ba}^{2+}$  из а, г раствором  $\text{NaCl}$  или  $\text{HCl}$ ?
4. Сколь  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ?
5. Сколько мл 0,5 и.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  потребуется для осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  из раствора, полученного при растворении 0,3 г  $\text{CaCO}_3$ ?
6. Что происходит при прокаливании фильтра с осадком  $\text{BaSO}_4$ ?
7. Сколько процентов  $\text{MgSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержит технический препарат сульфата магния, если из навески 0,4285 г его получено 0,1920 г  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ?
8. Что такое фактор пересчета? Вычислить фактор пересчета при определении количества  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по массе  $\text{PbCrO}_4$ ?

## Лабораторная работа 2

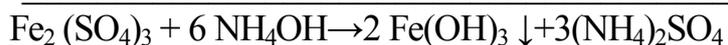
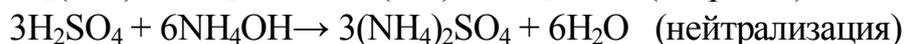
### Определение железа в железоммонийных квасцах

*Цель работы:* - овладение навыками работы с аморфными осадками; изучение влияния рН среды и температуры на полноту осаждения.

*Реактивы:* Железоммонийные квасцы, 10%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 2н  $\text{HNO}_3$ , раствор  $\text{BaCl}_2$ .

Железоммонийные квасцы - это двойная соль сульфата железа (III) с сульфатом аммония:  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Определение железа в квасцах проводится методом осаждения гравиметрического анализа. В основе определения лежат следующие реакции:



Освобождающаяся при гидролизе квасцов серная кислота нейтрализуется аммиаком. Осаждение ведут из подкисленного раствора рН 2-3 при температуре 75–90 °С и заканчивают в нейтральной или слабощелочной среде рН 7-9.

Выпавшая осаждаемая форма  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  является аморфным осадком, ее не выдерживают под маточным раствором, а сразу отфильтровывают и после очистки, прокалывают. При этом образуется весовая форма  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :





$t^{\circ} 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  Длительного прокаливания избегают, так как это приводит к частичному восстановлению оксида железа:

$6 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  Таким образом, осаждаемая и весовая формы в нашем случае являются разными веществами ( не совпадают).

Выбор гидроксида аммония в качестве реагента-осадителя обусловлен тем, что это летучее основание, легко удаляемое при прокаливании. Необходимо добавить его количество, достаточное для полного осаждения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и нейтрализации азотной кислоты, которая прибавляется при растворении сухой соли.

### Расчет реагента–осадителя

1. *В граммах:* на осаждение 1 моля квасцов по уравнению реакции требуется 6 молей  $\text{NH}_4\text{OH}$ , тогда на взятую навеску а необходимо:

$$\begin{array}{l} \text{Mквасц} \text{ --- } 6\text{M NH}_4\text{OH} \\ \text{a, г --- } \text{x, г} \end{array}$$

Рассчитанные X граммов безводного  $\text{NH}_4\text{OH}$  содержатся в m граммах 10% раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ :

$$\begin{array}{l} 100 \text{ гр-ра -- } 10 \text{ гNH}_4\text{OH m,} \\ \text{г --- } \text{x, г} \end{array}$$

2. *В миллилитрах:* необходимый объем осадителя рассчитывают, определив по справочнику плотность 10%  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $d= 0,958$ ):

$$V = \frac{m}{d}, \text{ (мл) } 10\% \text{ NH}_4\text{OH}$$

Полуторный избыток:  $V \cdot 1,5$ .

### Расчет содержания железа

После взвешивания весовой формы (b) проводят расчет содержания железа в квасцах: 1. *В граммах:*

$$\begin{array}{l} \text{M}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ --- } 2\text{A}_{\text{Fe}} \\ \text{b, г --- } \text{x, г} \end{array}$$



2. В процентах:

$$\begin{aligned} a, \text{ г квасц.} & \text{— } 100\% \text{ x, г} \\ & \text{- y \%} \end{aligned}$$

3. Общая формула: подставляя 1 в 2 получают

$$y = \frac{2A_{\text{Fe}}b \cdot 100}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot a} \cdot \frac{2A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}, \text{ где}$$

$$\frac{2A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = F \text{ - фактор пересчета}$$

Следовательно, практическое содержание железа

$$\% \text{Fe}_{\text{пр}} = F \frac{b \cdot 100}{a}$$

3. Теоретическое содержание железа в квасцах

$$\begin{aligned} M_{\text{квасц}} & \text{— } 100\% A_{\text{Fe}} \\ & \text{— } \%F_{\text{теор}} \end{aligned}$$

4. Относительная ошибка опыта

$$\% \text{отн} = \frac{\% \text{Fe}_{\text{теор}} - \% \text{Fe}_{\text{пр}}}{\% \text{Fe}_{\text{теор}}} \cdot 100$$

### Порядок выполнения работы

1. На аналитических весах взвешивают 0,1 -0,2г квасцов.
2. Навеску растворяют в 30-40 мл дистиллированной воды в стакане, емкостью 100 мл, перемешивая стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Добавляют 2-3 мл 2н HNO<sub>3</sub>.
3. Нагревают стакан с раствором до 75-90<sup>0</sup>С и добавляют рассчитанное количество 10% NH<sub>4</sub>OH тоненькой струйкой по палочке. Тщательно перемешивают образовавшийся коричневый осадок, палочку оставляют в стакане и дают постоять 5 мин. для выпадения осадка на дне.
4. Проверяют полноту осаждения, добавив 1-2 капли 10%NH<sub>4</sub>OH.
5. Осадок отфильтровывают через беззольный фи льтр "красная лента", обмывают стенки стакана и палочку на фильтр горячей водой и промывают осадок на фильтре до удаления ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (проба с BaCl<sub>2</sub>).



6. Промытый осадок вместе с фильтром высушивают в термостате при 60-70 °С 5-10 мин.

7. Фильтр с осадком складывают в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при 800-900°С 20 мин. Тигель вынимают из печи, через 2-7 мин. помешают и эксикатор и охлаждают до комнатной температуры.

8. Эксикатор переносят в весовую комнату, дают постоять 20-25 мин. и взвешивают тигель с осадком.

9. Результаты эксперимента и расчетов сводят в таблицу (см. лаб. 1).

### Вопросы и задачи

1. Что называется формой осаждения и какие к ней предъявляются требования?

2. Что такое весовая форма и какие требования к ней предъявляются?

3. Как влияют на полноту осаждения: а) температура раствора, б) количество осадителя, в) рН среды, г) присутствие посторонних электролитов?

4. Каковы правила осаждения аморфных осадков? Почему осаждение проводят из концентрированных растворов?

5. Что такое адсорбция? Окклюзия? Какие аналитические приемы применяются для их уменьшения?

6. Для чего промывают осадки? Как выбирают промывные жидкости?

7. Выведите формулу процентного содержания железа и соли  $Fe_2(SO_4)_3$ .

8. Какую навеску железного купороса  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  нужно взять для определения в нем железа в виде  $Fe_2O_3$  считая, что оптимальная масса  $Fe_2O_3$  равна 0,2 г?

### Лабораторная работа 3 Определение кальция в карбонате кальция

*Цель работы:* - получение крупнокристаллических осадков в гравиметри - ческом анализе;

изучение влияния пересыщения при этом;

обучение подбору промывных жидкостей.

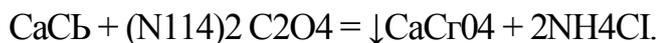
*Реактивы* :  $CaCO_3$ , HCl (1:1), 5%  $NH_4C_2O_4$ , 10%  $NH_4OH$ , метилоранж, 2н  $HNO_3$ , раствор  $AgNO_3$ .

Анализируемое соединение  $CaCO_3$  нерастворимо в воде. Прежде чем приступить к анализу, необходимо навеску его растворить в кислоте





Для количественного определения  $\text{Ca}^{2+}$  его осаждают в виде оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Осаждение ведут раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , реагирующим с  $\text{Ca}^{2+}$  по уравнению



Склонность  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  выпадать в виде мелкокристаллического осадка, способного проходить сквозь фильтр, является свойством, очень усложняющим работу. Поэтому соблюдение основного условия образования достаточно крупнокристаллических осадков - ведение осаждения из слабо пересыщенного раствора - приобретает здесь весьма большое значение. При достаточно сильном подкислении раствора концентрация  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  может понизиться настолько, что произведение растворимости  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , равное  $2,6 \cdot 10^{-9}$ , окажется не достигнутым, и осадок выпадать не будет.

Если, однако, к такому сильноокислому раствору прибавлять по каплям  $\text{NH}_4\text{OH}$ , то концентрация ионов  $\text{H}^+$  будет постепенно понижаться, а концентрация ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  - возрастать.

В конце концов произведение концентраций  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  превысит величину  $K_{sp}$  осадка и последний начнет выпадать.

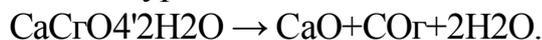
Вычисление показывает, что практически полным осаждение становится уже при  $\text{pH} = 3,3$ .

Дальнейшее прибавление  $\text{NH}_4\text{OH}$  бесцельно. Момент, когда  $\text{pH}$  становится равным 4, можно уловить, ведя осаждение в присутствии индикатора метилового оранжевого, который приблизительно при этом значении  $\text{pH}$  меняет свою окраску, переходя из розовой в желтую.

Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  довольно хорошо растворим в воде, промывание чистой водой вызвало бы заметную потерю его. Поэтому в промывную жидкость необходимо вводить ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  понижающие растворимость осадка.

Удаляя ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  промыванием, предотвращают потерю при прокаливании осадка вследствие образования летучего  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

В качестве весовой формы при рассматриваемом определении получается обычно оксид кальция  $\text{CaO}$ , образующийся из  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при температурах  $900-1200^\circ\text{C}$ ; реакция протекает по уравнению



Недостатком  $\text{CaO}$  как весовой формы является его гигроскопичность и способность поглощать из воздуха  $\text{CO}_2$ , что требует соблюдения соответствующих предосторожностей при взвешивании. Кроме того, процентное содержание  $\text{Ca}$  в  $\text{CaO}$  (и, следовательно, фактор пересчета) велико, что также невыгодно.

Вследствие этих недостатков,  $\text{CaO}$  как весовой формы иногда предпочитают превращать  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CaCO}_3$  прокаливанием при температуре около  $500^\circ\text{C}$  или в  $\text{CaSO}_4$  - обработкой раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с доследующим удалением избытка кислоты осторожным выпариванием ее и прокаливанием сухого остатка.





## Порядок выполнения работы

1. В стакан емкостью в 100 мл с носиком взвешивают навеску образца из такого расчета, чтобы содержание в ней Са составляло около 0,1 г, добавляют 5-10 мл дистиллированной воды и, накрыв его часовым стеклом (для задержания капелек жидкости, уносимых выделяющимися при растворении газами), чуть-чуть приподнимая стекло, осторожно по стенке стакана вливают по каплям рассчитанное количество HCl (1:1) до полного растворения CaCO<sub>3</sub>. После прибавления каждой капли несколько времени плавным круговым движением перемешивают содержимое стакана.

2. Когда весь осадок растворится, смывают струей воды брызги жидкости со стекла в стакан. Прибавляют еще 5мл раствора HCl (1:1), рассчитанное количество 5%-ного раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 1-3 капли индикатора метилового оранжевого. Содержимое стакана нагревают до 70-80°C и прибавляют к нему медленно по каплям (1-2 капли в секунду) при постоянном перемешивании 5%-й или 10%-й раствор NH<sub>4</sub>OH до исчезновения розовой окраски раствора, после чего дают осадку совершенно отстояться.

3. Отстоявшуюся прозрачную жидкость декантируют через плотный фильтр (синяя лента), после чего 3 раза промывают осадок декантацией. В качестве промывной жидкости употребляют 5%-ный раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, разбавленный водой в 5-6 раз. После окончания декантации осадок количественно переносят на фильтр и промывают до практически полного удаления ионов Cl<sup>-</sup> (т.е. до тех пор, пока капля стекающей с фильтра жидкости, подкисленной 2 н раствором HNO<sub>3</sub>, во избежания образования осадка AgNO<sub>3</sub> перестанет давать муть с раствором AgNO<sub>3</sub>. Промытый осадок подсушивают в сушильном шкафу.

4. Пока идет подсушивание, готовят тигель. Чтобы избежать поглощения прокаленным осадком СаО водяных паров и СО<sub>2</sub> из воздуха, необходимо взвешивать его очень быстро, заранее необходимо пустой тигель довести до постоянной массы.

5. Подсушенный осадок вместе с фильтром переносят в тигель и прокаливают в муфельной печи около 1 часа при 900-1200<sup>0</sup>С. Затем охлаждают тигель с осадком в эксикаторе и взвешивают, как было указано выше. Повторные прокаливания продолжают до получения постоянной массы.

6. Результаты эксперимента и расчетов сводят в таблицу (см. лабораторную работу 1).

## Вопросы и задачи

1. В чем заключается сущность гравиметрических определений по методу осаждения? По методу отгонки?



2. Что такое осаждаемая форма? Весовая форма? Какие требования предъявляют к ним в гравиметрическом анализе?

3. Какая из следующих солей кальция более пригодна в качестве осаждаемой формы:  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{IP} = 2,37 \cdot 10^{-5}$ ),  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{IP} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ )  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ( $\text{IP} = 2,3 \cdot 10^{-9}$ )?

4. Пригодны ли в качестве весовой формы такие соединения, как  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и т.п.? Зачем их прокаливают в ходе анализа? Почему  $\text{CaCO}_3$  является более удобной весовой формой, чем  $\text{CaO}$ ?

5. Когда потеря одного и того же количества осадка скажется на результатах анализа сильнее: при определении фосфора в виде  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  или в виде  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ ? Сделайте расчет для случая, когда указанная потеря составляет 1 мг весовой формы.

6. Почему кальций осаждают в гравиметрическом анализе действием  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , а не  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ? Чем лучше осаждают  $\text{Ag}^+$  раствором  $\text{NaCl}$  или  $\text{HCl}$ ?

7. Сформулируйте правило произведения растворимости в точной и приближенной форме. Иллюстрируйте его соответствующими формулами для  $\text{CaCO}_3$ .

8. Что такое активность? Коэффициент активности? В каких случаях коэффициент активности можно считать равным единице?

9. Чему равны  $a_{\text{Fe}^{3+}}$  и  $\text{Cl}$  в 0,0083 М растворе  $\text{FeCl}_3$ , если  $f_{\text{Fe}^{3+}} = 0,20$   $f_{\text{Cl}} = 0,80$ ?

10. Что такое ионная сила раствора? Чему равна ионная сила растворов, содержащих в 1 л: а) 0,1 М  $\text{KCl}$ ; б) 0,1 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; в) 0,1 М  $\text{MgSO}_4$ ; г) 0,1 М  $\text{AlCl}_3$ ; д) 0,01 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$  + 0,01 М  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ?

11. Чему равны активности  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ -ионов в 0,01 М растворе  $\text{CaCl}_2$ ?

12. По растворимости  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{PbI}_2$ , равной соответственно 0,045 и 0,300 г/л, вычислить величины произведений растворимости этих солей. Почему менее растворимая соль имеет в данном случае большую величину произведения растворимости? Будет ли это наблюдаться для таких солей, как  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$  или  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ?

13. Как повлияет на растворимость  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  присутствие в растворе  $\text{KCl}$  в концентрации 0,1 М?

14. При каком условии раствор  $\text{CaCO}_3$  является: а) ненасыщенным; б) насыщенным; в) пересыщенным? Как не прибавляя к ненасыщенному раствору соль  $\text{CaCO}_3$ , превратить его в насыщенный и в перенасыщенный относительно  $\text{CaCO}_3$ ?

15. Исходя из величин произведения растворимости хлорида и бромида серебра, подсчитать разницу между количествами серебра, находящимися в 200 мл насыщенного раствора той и другой соли.

16. Сколько миллилитров 0,25 М раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  потребуется для осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  из раствора, полученного при растворении 0,7 г  $\text{CaCO}_3$ ?

17. Сколько миллилитров раствора аммиака плотностью 0,99 г/см<sup>3</sup>, содержащего 2,5 вес.%  $\text{NH}_3$  нужно взять для осаждения железа из раствора,



полученного при растворении 1г железо–аммонийных квасцов  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ?

18. Сколько граммов  $\text{BaSO}_4$  ( $\text{PP}=1 \cdot 10^{-10}$ ) остается в 200 мл раствора при осаждении  $\text{BaCl}_2$  эквивалентным количеством  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? Можно ли считать осаждение в этих условиях практически полным?

19. Какова будет потеря от растворимости  $\text{BaSO}_4$ , если в условиях задачи 18 прибавлением избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрацию ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  повысить до 0,001 г-ионов?

20. Что такое фактор пересчета? Что он показывает? Вычислите факторы пересчета для определения: а) количества серы по массе  $\text{BaSO}_4$  б) количества серебра по массе  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; в) количество цинка по массе  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ?

21. Чему равны факторы пересчета при вычислении: а) количества  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по массе  $\text{BaSO}_4$ ; б) количества  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  по массе  $\text{CaO}$ ; в) то же - по массе  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; г) количества  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по массе  $\text{PbCrO}_4$ ?

22. Определить процентное содержание серебра в  $\text{AgNO}_3$ , если при осаждении его из раствора, содержащего 0,5 г этой соли, получено 0,4216 г  $\text{AgCl}$ ? Чему равна относительная ошибка при этом?

23. Какую навеску железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  нужно взять для определения в нем железа в виде окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , считая, что оптимальная масса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равна 0,2г?

24. Какую навеску сплава, содержащего около 2% цинка, нужно взять для определения в нем цинка в виде  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , учитывая, что осаждаемая форма в этом случае представляет собой кристаллический осадок  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ ?

## Титриметрический (объемный) анализ Приготовление растворов

*Растворами называются* гомогенные системы, состоящие из растворенного вещества и растворителя.

Состав раствора выражается его концентрацией. Под концентрацией понимают количество вещества, растворенного в единице объема (или массы) раствора (или растворителя).

Если вещество растворено в единице массы раствора или растворителя, то концентрация называется *весовой (массовой) концентрацией*. Если в единице объема - *объемной*. К весовым относятся процентная и моляльная концентрации, к объемным — молярная и нормальная.

### *Процентная концентрация*

Процентная концентрация указывает количество г растворенного вещества в каждых 100г раствора. Обозначается С и выражается:



$$c = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (1) \quad c = \frac{m_1}{V \cdot \rho} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $m_1$ - масса растворенного вещества, г;

$m_2$ - масса раствора, г;

3

$\rho$  - плотность раствора, г/см<sup>3</sup>, г/мл (табличная величина),  $\rho = m/V$ , вместо  $\rho$  можно использовать величину относительной плотности  $d$  (табл.);

$V$  - объем раствора, мл.

Например, 10% NaOH означает, что в каждых 100г раствора содержится 10г NaOH и 90 г воды.

**Задача:** Приготовить 0,5л 20% MgCO<sub>3</sub> из MgCO<sub>3</sub> ЮНГО.

**Решение:** Для приготовления растворов необходимо рассчитать количество растворенного вещества  $m_1$  и растворителя Шз. Для вычисления  $m_1$  в справочнике находим плотность  $\rho = 1,103$  г/см<sup>3</sup> и из формулы (2) получаем:

$$m_1 = \frac{c \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{20 \cdot 500 \cdot 1,103}{100} = 110,3 \text{ г}$$

Если вещество является кристаллогидратом, то в расчетах учитывается кристаллизационная вода:



$$x = \frac{110,3 \cdot 286}{106} = 297,5 \text{ (г)}$$

Количество растворителя: Шз =  $m_2 - m_1$ , в нашем случае:  $m_2 = m_1 + x$ .

При пользовании мерными колбами вычислять Шз нет необходимости. Вычисленное количество растворимого вещества  $x$  помещают в мерную колбу нужного объема (500 мл), растворяют в небольшом количестве воды, затем доводят объем до метки.

### Молярная концентрация

Молярная концентрация (молярность) указывает количество молей растворенного вещества в 1л раствора:

$$c_M = \frac{m_1}{M \cdot V} \quad (3)$$

где  $M$  - молярная масса растворенного вещества, г;  $V$  - объем раствора, л.



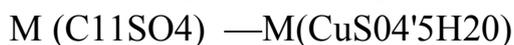
Раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества в 1л, называется одномолярным (1М); 0,1 моль - децимолярным (0.1М) и т.д.

**Задача:** Сколько г медного купороса  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  нужно взять для приготовления 200 мл 0,5М раствора  $CuSO_4$ ?

**Решение:** из формулы (3) находим  $m_i$  ( $M_{CuSO_4} = 160g$ )

$$m_i = C \cdot M \cdot V = 0,5 \cdot 160 \cdot 0,2 = 16(g)$$

с учетом того, что исходное вещество является кристаллогидратом:



$$16 \cdot 250 \text{ г} \sim \text{-----}$$

$$- = 25 (г)$$

160 Молярной концентрацией очень удобно пользоваться в аналитической химии, т.к. равные объемы двух растворов одинаковой молярности содержат одинаковое число молей. Поэтому при проведении какой-либо реакции легко подсчитать объемы смешиваемых растворов так, чтобы ни один из реагентов не был в избытке.

**Задача:** Сколько мл 1М  $AgNO_3$  нужно прибавить к 100 мл 1М  $FeCl_3$ , чтобы осадить весь хлор в виде  $AgCl$ ?



По уравнению реакции на 1 моль  $FeCl_3$ , необходимо 3 моля  $AgNO_3$ . 1 моль  $FeCl_3$  по условию содержится в 100 мл раствора. Т.к. оба раствора имеют одинаковую молярность, то в равных объемах их содержится одинаковое количество молей, следовательно 1 моль  $AgNO_3$  содержится так же в 100 мл своего раствора. А необходимые 3 моля будут содержаться в 300 мл. Таким образом, к 100 мл 1 М  $FeCl_3$  нужно прилить 300 мл 1М  $AgNO_3$ . Если растворы имеют разную молярность, то их объемы, содержащие одинаковое количество молей, обратно пропорциональны молярностям.

**Задача:** Сколько мл 2М  $NaOH$  нужно взять для осаждения меди из 20 мл 0,5М  $CuSO_4$ ?



По уравнению реакции 2 моля  $NaOH$  расходуется на 1 моль  $CuSO_4$ . Следовательно для осаждения 20 мл 0,5М  $CuSO_4$  необходимо 40 мл 0,5М  $NaOH$ , а для расчета 2М  $NaOH$  воспользуемся обратной пропорциональностью:

$$\frac{V_1 \cdot c_1}{V_2 \cdot c_2} = \frac{n_1}{n_2}$$



$$\frac{40}{x} = \frac{2}{0,5} \cdot x = \frac{40 \cdot 0,5}{2} = 10(\text{мг}) 2\text{MNaOH.}$$

**Нормальная концентрация**

Нормальная концентрация (нормальность) указывает количество грамм эквивалентов растворенного вещества в 1л раствора.

$$c_n = \frac{m_i}{V} \quad (5)$$

Э - V где Э - г-эквивалент растворенного вещества, г; V - объем раствора, л.

Раствор, содержащий 1 грамм-эквивалент растворенного вещества в 1л, называется однонормальным (1 н.); 0,1 г-экв. - децинормальным (0,1 н.) и т.д. Грамм-эквивалент растворенного вещества вычисляется по его химической формуле.

Эквивалент кислоты равен ее молекулярной массе, деленной на основность (количество атомов водорода в молекуле). Например:

$$Э_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,6710(\text{г})$$

Эквивалент основания равен его молекулярной массе, деленной на число групп (ОН) в молекуле. Например:

$$Э_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37(\text{г})$$

Эквивалент соли равен ее молекулярной массе, деленной на произведение количества атомов металла и его валентности. Например:

$$Э_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57(\text{г})$$

**Задача:** Приготовить 5 л 0.1 н. H2SO4.

**Решение:** растворы кислот H2SO4, HCl, HNO3 готовят из их концентрированных растворов. Плотность концентрированной H2SO4 -1,84г/см. По справочнику находим процентную концентрацию, соответствующую этой плотности ≈ 96% (Если известна концентрация, то по справочнику определяют плотность). Вычисляем количество граммов безводной H2SO4, необходимой для приготовления раствора, из формулы (4): (ЭMH2S04 = 98 : 2 = 49 г):

$$m_i = c_n \cdot V = 0,1 \cdot 49 \cdot 5 = 25(\text{г})$$



Определяем, в каком объеме 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> содержится это количество безводной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

$$\begin{array}{r} 100 \text{ г Н}^{\wedge}\text{С}^{\wedge} \text{ конц} \text{ --- } 96 \text{ г Н}_2\text{SO}_4\text{ безв} \\ x \text{ --- } 25 \text{ г } 100 \cdot 25 \text{ x } \sim\sim \\ \text{----- } 26 \text{ (г)} \\ 96 \end{array}$$

Теперь от найденного весового количества НгБС<sub>4</sub>конц, перейдем к ее объему:

$$V = m/\rho = 26/1,84 = 14 \text{ (мл)}$$

Следовательно, нужно отмерить (мензуркой) 14 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и разбавить ее водой (вливая кислоту в воду) до объема 5 л. Нормальной концентрацией удобно пользоваться в титриметрическом анализе, т.к. в соответствии с законом эквивалентов растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах (с<sub>н</sub> может обозначаться N):

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad (6)$$

При разных нормальностях объемы реагирующих растворов обратно пропорциональны их нормальностям.

**Задача:** До какого объема нужно разбавить 50мл 2н. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, чтобы превратить ее в 3 н.?

**Решение:** При разбавлении растворов, как и при титровании, справедливо равенство (6). Следовательно, 50 • 2 = V • 0,3, отсюда

$$V = \frac{50 \cdot 2}{0,3} = 333 \text{ (мл)}$$

### Титр

Титром называется концентрация, указывающая количество г или мг растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m_i}{V} \quad (7)$$

где V — объем раствора, мл

В титриметрическом анализе часто приходится определять титр раствора по его нормальности и наоборот:

$$T = \frac{N \cdot \text{Э}}{1000} \quad (8)$$

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\text{Э}} \quad (9)$$



**Задача:** Чему равны нормальность и титр раствора  $\text{HNO}_3$ , если на титрование 20 мл его израсходовано 15 мл 0,12н  $\text{NaOH}$ ?

**Решение:** По уравнению (6) определим нормальность  $\text{HNO}_3$ :  
 $N \cdot 20 = 0,1215$ , отсюда

$$0,12 \cdot 15$$

20 Пересчитаем нормальность на титр по формуле (8).  $E(\text{ЮЮз}) = 63\text{г}$ ,

$$0,09-63$$

$$T = \dots\dots\dots = 0,00567 \text{ (г/мл)}$$

1000 При массовых анализах очень удобно выражать концентрацию реагентов через так называемый *титр по определяемому веществу*, указывающему, со сколькими граммами определяемого вещества реагирует 1 мл раствора реагента (рабочего раствора).

Например, титр рабочего раствора  $\text{AgNO}_3$  употребляемого при массовых определениях  $\text{Cl}^-$ , обычно выражают по хлору  $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-}$ . Зная нормальность  $\text{AgNO}_3$ , очень легко перейти к его титру по определяемому веществу:

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = \frac{N(\text{AgNO}_3) \cdot E_{\text{Cl}^-}}{1000}$$

$E_{\text{Cl}^-}$  равен  $35,45$  г. Если, например,  $N(\text{AgNO}_3) = 0,11$ , то

$$0,11 \cdot 35,45$$

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = \dots\dots\dots = 0,003899 \text{ (г/мл)}$$

1000 Если при определении  $\text{Cl}^-$  в каком-либо объекте израсходовано 20 мл данного раствора  $\text{AgNO}_3$ , то содержание в нем  $\text{Cl}^-$ :

$$m = T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,003899 \cdot 20 = 0,07798 \text{ (г) } \text{Cl}^-$$

**Задача:** Чему равен  $T_{\text{HCl}/\text{CaO}}$ , если на титрование 0,144 г  $\text{CaCO}_3$  идет 27,65мл  $\text{HCl}$ ?

**Решение:** Поскольку нужно определить титр по  $\text{CaO}$ , а не  $\text{CaCO}_3$ , вычислим скольким г  $\text{CaO}$  соответствует 0,144г  $\text{CaCO}_3$ :

$$\begin{aligned} M(\text{CaO}) &= M(\text{CaCO}_3) \\ x &= \frac{0,144 \cdot 56}{100} \end{aligned}$$

$$100$$



Если на титрование 0,064г CaO идет 27,55мл HCl, то

$$T_{HCl}^{CaO} = \frac{0,064}{27,65} = 0,002189(\text{г/мл})$$

*Переход от одной концентрации к другой*

Переход от молярности к нормальности и наоборот весьма несложен - нужно только знать какую часть молекулярной массы составляет эквивалент соответствующего вещества.

**Задача:** Чему равна молярность 0,2н. CaСЬ?

**Решение:** грамм-эквивалент CaСЬ равен /4 моль А 0,2 г-эquiv. этой соли (т.к. раствор 0,2н.) равны:

$$/4 \text{ моль} \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль, т.е. } M = N/4.$$

При переходе от молярности или нормальности к процентной концентрации (и наоборот) необходимо учитывать плотность раствора.

**Задача:** Определить молярность и нормальность 12% KOH.

**Решение:** По справочнику находим плотность 12% KOH. Масса 1л раствора  $m = Vd = 1000 \cdot 1,100 = 1100(\text{г})$

В 12% растворе KOH в 100 г раствора содержится 12г KOH<sub>бэв</sub>

$$1100 \text{ г} — x$$

$$x = \frac{1100 \cdot 12}{100} = 132 (\text{г})$$

Следовательно, в 1л раствора содержится 132 г KOH<sub>бэв</sub>- Остается определить, сколько это составит молей и эквивалентов.  $M_{KOH} = 56\text{г}, \quad \mathcal{E} = M/1 = 56\text{г}.$  Молярность раствора:

$$\frac{132}{56} = 2,35 \text{ M}$$

56 Поскольку молярная масса и эквивалент KOH совпадают, то нормальность раствора 2,35н.

**Разбавление растворов**

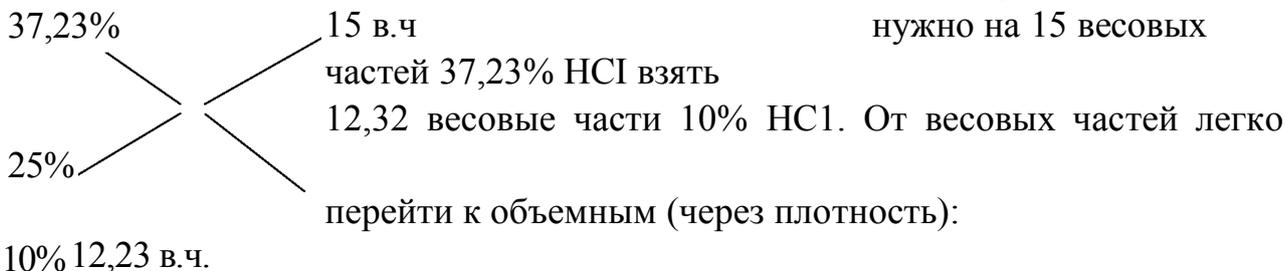
Разбавление растворов молярной и нормальной концентрации проводят, пользуясь соответственно формулой (4) и (6), как рассмотрено выше. Разбавление растворов процентной концентрации удобно проводить, пользуясь графическим приемом, приведенным ниже.



**Задача:** Сколько мл 10% HCl ( $\rho=1,047 \text{ г/см}^3$ ) нужно прибавить к 50мл 37,23% HCl ( $\rho=1,19\text{г/см}^3$ ), чтобы получить 25% HCl?

**Решение:** Составляют квадрат, в середине которого записывают искомую концентрацию, слева на вершинах квадрата записывают исходные концентрации, справа на вершинах записывают разности между исходными и искомой концентрациями, причем от большего числа отнимают меньшее.

Согласно этой схеме для получения 25% HCl нужно на 15 весовых



$$\frac{12,23}{1,047} = 11,5 \text{ мл } 10\% \text{HCl} \quad \frac{15}{1,19} = 12,6 \text{ мл } 37,23 \% \text{HCl}$$

Таким образом, к 12,6мл 37,23%HCl нужно добавить 11,5мл 10%HCl

$$50 \text{ мл} - x$$

$$50 \cdot 11,5$$

$$x = \frac{50 \cdot 11,5}{50} = 46 \text{ (мл)}$$

12,6 Если разбавление ведут водой, то слева снизу в квадрате записывается 0.

**Задача:** Сколько воды нужно прибавить к 200 мл 46% HNO<sub>3</sub>, плотностью 1,285 г/см<sup>3</sup>, чтобы превратить его в 10% HNO<sub>3</sub>?

**Решение:** Составляем квадрат. Переходим к объемным соотношениям:

$$46 \text{ V (HNO}_3\text{):} \quad 10 \text{ V (H}_2\text{O)} = \frac{10}{1,285} : \frac{36}{1} = 7,7 : 36$$

10 т.е. к 7,7 мл 46% HNO<sub>3</sub> добавляют 36мл H<sub>2</sub>O

$$0 \quad 200 \text{ мл} \quad \frac{36}{20036} \quad x$$

$$x = \frac{20036 \cdot 36}{7,7} = 925 \text{ (мл)}$$





## Лабораторная работа 4 Определение концентрации растворов по плотности

- Цель работы:* -
- овладение техникой работы с ареометром;
  - использованием таблиц плотностей;
  - интерполяцией расчетов;
  - пересчетом одной концентрации в другую.
- Приборы и посуда:* - Ареометры, цилиндры на 100-200 мл.
- Реактивы:* - Растворы кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> различной концентрации

На практике часто концентрацию растворов определяют по их плотности. Такое определение основано на свойстве растворов изменять свою плотность с изменением концентрации.

Точную плотность растворов измеряют с помощью пикнометров - мерных (калиброванных) сосудов относительно малого объема (5-10 мл). Зная объем пикнометра и определив массу находящегося в нем раствора, легко подсчитать его плотность. Пикнометр перед взвешиванием на аналитических весах выдерживают в термостате при определенной температуре. При особо точных измерениях плотности делают поправку на изменение плотности при различных температурах.

Для быстрого, но менее точного измерения плотности используют ареометры - запаянные стеклянные сосуды с вытянутым горлышком, наполненные дробинками синица или ртутью. На вытянутую часть ареометра нанесены шкалы. При опускании ареометра в раствор отметка шкалы, соответствующая уровню жидкости (по ее нижнему мениску), показывает значение плотности раствора. Увеличение значений плотности на шкалах ареометров, предназначенных для измерения плотностей, превышающих плотность воды, происходит сверху вниз. У ареометров, предназначенных для измерения плотностей, меньших, чем плотность воды - снизу вверх.

Измерив плотность раствора, по специальным таблицам плотностей находят соответствующую процентную концентрацию данного раствора. Если в таблице нет значения плотности, точно соответствующего показанию ареометра, то выполняют операцию интерполяции, т.е. выписывают ближайшие к искомому большее и меньшее значения и делают пересчет. Например, измеренное ареометром значение плотности H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,130; в таблице такого значения нет, ближайшие к нему

1,113 соответствует 16% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,143  
соответствует 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Следовательно, концентрация раствора должна быть между 16% и 20%.  
Находят разницу концентраций  $20\% - 16\% = 4\%$  и разницу плотностей  $1,143 - 1,113 = 0,03$ . Далее находят разницу между измеренным значением плотности и одним из двух табличных значений, которое ближе к измеренному. В нашем случае  $1,143 - 1,130 = 0,013$ .

Составляют пропорцию:

$$\begin{array}{l} 0,03 \text{ ----} 4\% \\ 0,013 \text{ --- } x \end{array} \qquad \begin{array}{l} 0,013 \cdot 4 \\ x = \text{-----} = 1,7\% \end{array}$$

Полученную разницу в концентрации отнимают от большей табличной концентрации  $20\% - 1,7\% = 18,7\%$ .

Если измеренная плотность ближе к меньшей табличной плотности, например, если по ареометру получено  $1,120$ , то ближе к ней будет меньшее табличное значение, тогда  $1,120 - 1,113 = 0,007$ . Пропорция примет вид:

$$\begin{array}{l} 0,03 \text{ ----} 4\% \\ 0,007 \text{ ----} x \end{array} \qquad \begin{array}{l} 0,007 \cdot 4 \\ x = \text{-----} = 0,9\% \end{array}$$

Полученную разницу прибавляют к меньшей табличной концентрации:  $16\% + 0,9\% = 16,9\%$ .

### Порядок выполнения работы

1. Получают у преподавателя зашифрованный раствор.
2. Подбирают ареометр и измеряют плотность раствора, наливая его в цилиндр с диаметром, близким диаметру ареометра.
3. По таблицам плотностей находят процентную концентрацию. При необходимости выполняют интерполяцию.
4. Пересчитывают процентную концентрацию в молярную и нормальную.

### Вопросы и задачи

1. Приготовить 300 мл 10%  $\text{CaCl}_2$  ( $\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$ ) из  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
2. Сколько твердого KOH надо взять для приготовления 1 л раствора, плотностью  $1,120 \text{ г/см}^3$ ?
3. Приготовить 250 мл 0,1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .
4. Сколько мл 2M щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  нужно взять для осаждения кальция из 50 мл 0,1 M  $\text{CaCO}_3$ ?
5. Приготовить 2 л 0,1 N HCl из концентрированной HCl, плотностью  $1,183 \text{ г/см}^3$ .
6. Сколько мл 2N  $\text{HNO}_3$  нужно взять для приготовления 3 л 0,1 M  $\text{HNO}_3$ ?
7. Найти нормальность раствора HCl, если его титр равен  $0,00359 \text{ г/мл}$ .



8. Сколько г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  содержит препарат, если на титрование его израсходовано 35 мл 0,1 н  $\text{HCl}$ ? Что такое  $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ?
9. Чему равен  $T_{\text{HCl}/\text{Ag}_2}$ , если на титрование 0,0340 г  $\text{AgNO}_3$  израсходовано 20 мл  $\text{HCl}$ ?
10. Определить молярность и нормальность 24%  $\text{NaOH}$ .
11. Чему равны молярность и нормальность 16%  $\text{HF}$  ( $\rho=2,057 \text{ г/см}^3$ )?
12. Сколько г 45% раствора надо прилить к 350 г 12%-го, чтобы получить 20%-ный раствор?
13. Сколько воды нужно прибавить к 1 л  $\text{HNO}_3$  плотностью  $1,405 \text{ г/см}^3$ , чтобы получить  $\text{HNO}_3$  плотностью  $1,193 \text{ г/см}^3$ ?
14. Смешали 2 л 5М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=2,290 \text{ г/см}^3$ ) и 0,5 л 6 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho=1,180 \text{ г/см}^3$ ). Какова процентная концентрация полученного раствора?

## Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации)

### Алкалиметрия

#### Лабораторная работа 5

#### Определение количества кислоты в растворе

|   |   |
|---|---|
| <i>Цель работы:</i> -   | приобретение навыков: приготовления растворов по навеске; титрования в присутствии индикатора; расчетов в титриметрическом анализе;   |
| <i>Приборы и принадлежности:</i><br>(для всех работ по титриметрии) | и аналитические весы, электрическая плитка, водяная или песочная баня, колбы мерные на 100, 200-250 мл, пипетка (20-25мл), мерный цилиндр 10-25мл, прибор для титрования: бюретка, штатив, воронка, коническая колба 200мл. стакан 100мл; |
| <i>Реактивы:</i>  | 0,1н. $\text{NaOH}$ или $\text{KOH}$ ; щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сух; 0,1н. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; фенолфталеин.  |

*Титриметрическим* (объемным) анализом называется количественный химический анализ, основанный на точном измерении объемов двух растворов, реагирующих между собой.

*Алкалиметрия* - метод кислотно-основного титрования, применяемый для определения количества кислоты с помощью титрованного раствора щелочи.

Для определения достаточно фиксированный объем раствора определяемой кислоты ввести в реакцию с титрованным раствором щелочи, зафиксировать каким-либо методом точку эквивалентности и по количеству израсходованной на момент эквивалентности щелочи рассчитать концентрацию исследуемого раствора кислоты по уравнению:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad 24$$



Но щелочи (обычно NaOH или KOH) являются неустойчивыми веществами, они активно поглощают из воздуха H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, поэтому всегда содержат примеси карбонатов и воды; титрованные растворы их нельзя приготовить, исходя из точной навески вещества, раствор которой разбавляют до определенного объема; концентрацию таких растворов устанавливают путем титрования ими раствора какого-нибудь стандартного (устойчивого) вещества. В качестве стандартных веществ применяют щавелевую кислоту HOOC-COOH, янтарную кислоту HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, бензойную кислоту C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, бииодат калия KН(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, бифталат и т.д.

Таким образом, лабораторные работы по алкалиметрии, как и всего титриметрического анализа, кроме непосредственного определения исследуемого вещества, содержат несколько предварительных этапов: приготовление стандартного установочного раствора, расчет его концентрации, определение концентрации рабочего раствора непосредственно перед употреблением.

### Порядок выполнения работы

Работа состоит из трех этапов: 1. Приготовление стандартного установочного раствора щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

Рассчитывают навеску щавелевой кислоты для приготовления 200-250 мл 0,1н раствора. Взвешивают ее на аналитических весах, растворяют в мерной колбе 200-250 мл сначала в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки и рассчитывают титр и нормальность полученного раствора. Заполняют таблицу.

| H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O |               |            |                                 |                                |  |
|--|---------------|------------|---------------------------------|--------------------------------|--|
| Масса тары с веществом, г  | Масса тары, г | Навеска, г | Объем колбы V <sub>к</sub> , мл | Титр p - ра Т, г/мл            | Нормальность раствора N <sub>у</sub> , г-экв/л |
|  |               |            |                                 | а<br>Т=.....<br>V <sub>к</sub> | Т 1000<br>N <sub>у</sub> =.....<br>Эу          |

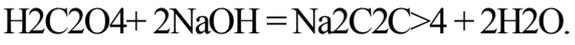
Эу - эквивалент H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, равный /4 молярной массы.

2. Уточнение нормальности рабочего раствора NaOH (KOH). Рабочий раствор щелочи наливают в бюретку до нулевой отметки по нижнему мениску жидкости. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 20-25 мл установочного раствора H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (часть раствора точно измеренного объема,



отобранная из общего объема раствора и имеющая тот же состав, что и весь раствор, называется *аликвотной частью*). К аликвотной части раствора  $H_2C_2O_4$  добавляют 1-2 капли фенолфталеина и титруют ее рабочим раствором из бюретки, добавляя последний по каплям до появления бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд. По бюретке отмечают объем рабочего раствора, израсходованный на титрование.

Таким образом, титрование заканчивают в точке эквивалентности, т.е. в момент, когда количество прибавленного реагента (NaOH) точно отвечает уравнению реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:



В точке эквивалентности среда устанавливается нейтральная, фенолфталеин в нейтральной среде остается бесцветным. Но как только все количество  $H_2C_2O_4$  будет превращено в оксалат натрия  $Na_2C_2O_4$ , одна лишняя капля NaOH окрасит раствор в бледно-розовый цвет; это показывает, что точка эквивалентности уже найдена и титрование нужно закончить.

Следовательно, титрование заканчивают не строго в точке эквивалентности, а несколько «перетитровывают» раствор. Эта погрешность в одну каплю рабочего раствора называется аналитической ошибкой титрования и не учитывается в расчетах, т.к. титрованные растворы очень разбавлены и избыток не превышает одной капли.

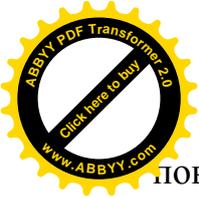
Первое титрование проводят ориентировочно с точностью до 1 мл, после чего титрование повторяют дважды, каждый раз доливая раствор NaOH в бюретку до нулевой отметки. Из полученных отсчетов (они должны различаться не более чем на 0,1 мл) берут среднее и рассчитывают нормальность рабочего раствора.

$$N_y V_y = N_p V_p \quad N_p = \frac{N_y \cdot V_y}{V_p}$$

Заполняют таблицу: NaOH

| Объем пипетки<br>$V_{п} = V_y$ , мл | Объем рабочего раствора $V_p$ , мл | Нормальность рабочего раствора, $N_p$ | Титр рабочего раствора |
|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
|                                     | 1<br>2<br>3<br>ср                  |                                       | $T_p$                  |

3. Определение количества  $H_2SO_4$  в исследуемом растворе контрольный раствор  $H_2SO_4$ , полученный у лаборанта в мерной колбе 100мл, доводят дистиллированной водой до метки по нижнему мениску, пипеткой отбирают аликвотную часть в коническую колбу для титрования, добавляют 1-2 капли фенолфталеина и титруют рабочим раствором из бюретки. Титрование также



повторяют трижды, определяют среднее из замеров по бюретке и рассчитывают количество H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в контрольном растворе в граммах (Q) по формуле (6):

$$N_i V_i = N_p V_p \quad (1)$$

$$N_i = \frac{N_p V_p}{V_i} \quad (2)$$

$$T_i = \frac{N_i \cdot \text{Э}_i}{1000} \quad (3)$$

$$Q = T_i V_k \quad (4)$$

Подставив 3 в 4 получим:

$$Q = T_i \cdot \text{Э}_i V_k \cdot 0,001 \quad (5)$$

Подставив 2 в 5:

$$Q = \frac{N_p V_p \text{Э}_i V_k}{1000 V_i} \quad (6)$$

1000 V<sub>i</sub> где Э<sub>i</sub> - эквивалент

исследуемого вещества (Э(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = M/2).

Заполняют таблицу: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| Номер № колбы | Объем колбы V <sub>к</sub> , мл | Объем пипетки V <sub>п</sub> = V <sub>и</sub> , мл | Объем рабочего раствора V <sub>р</sub> , мл | Количество кислоты Q, г |
|---------------|---------------------------------|--|---|-------------------------|
|               |                                 |  | 1<br>2 3<br>ср                              |                         |

Если необходимо определить процентное содержание определяемого вещества в исследуемом растворе, то формула преобразуется следующим образом:

$$a = \frac{100\% Q}{N_p V_p \text{Э}_i V_k} \cdot 10 - a - U_i \quad \%_{\text{ис}}$$

где а - навеска исследуемого вещества, г.



## Ацидиметрия

### Лабораторная работа 6 Определение количества щелочи в растворе

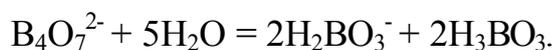
- Цель работы:** - закрепление навыков проведения эксперимента и расчетов в титриметрическом анализе;  
- определение количества щелочи в контрольном растворе.
- Реактивы:** 0,1 н. HCl; 0,1 н. NaOH или KOH; метилоранж; тетраборат натрия.

Ацидиметрия - метод количественного определения щелочей с помощью титрованного раствора кислоты.

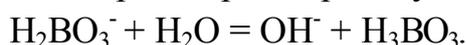
Определение чаще всего проводят, используя раствор соляной кислоты, который можно приготовить по точной навеске, т.е. получить раствор этой кислоты с приготовленным титром. Однако методики получения растворов в этом случае довольно сложны, поэтому, как правило, пользуются рабочими растворами HCl, титр которых устанавливают по растворам стандартных (исходных) веществ.

В качестве стандартных веществ для определения титра кислот пользуются тетраборатом натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура), безводным карбонатом натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода), окисью ртути, и оксидом калия  $\text{K}_2\text{O}$  и др.

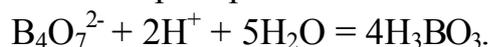
Наиболее удобен тетраборат натрия, так как путем перекристаллизации при  $60^\circ\text{C}$  и высушивания на воздухе эту соль легко получить химически чистой, точно соответствующей своей формуле. Тетраборат натрия удовлетворяет и другим требованиям, предъявляемым к стандартным веществам: это вещество достаточно устойчиво в широких пределах влажности воздуха и его грамм-эквивалент имеет большую величину (190,7 г). При растворении его в воде происходит реакция:



Ионы  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  подвергаются в растворе гидролизу:



Оттитровывая  $\text{OH}^-$  ионы кислотой, гидролиз тетрабората натрия доводят до конца. Суммарное титрование тетрабората соляной кислотой:



Для титрования лучше всего подойдет индикатор метиловый красный ( $\text{pT}=5,5$ ). Можно титровать и с метилоранжем ( $\text{pT}=4$ ), т.к. его показатель лежит в пределах скачка  $\text{pH}$  на кривой титрования ( $\text{pH}=4,0-6,2$ ).



## Порядок выполнения работы

### 1. Приготовление установочного раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Рассчитывают навеску буры для получения 200-250 мл 0,1н раствора, растворяют ее в мерной колбе 200-250 мл сначала небольшим количеством горячей дистиллированной воды, охлаждают и разбавляют до метки дистиллированной водой (по нижнему мениску). Приготовленный раствор тщательно перемешивают, много раз перевертывая и встряхивая колбу, предварительно закрытую пробкой. Заполняют таблицу (все таблицы и расчеты в данной работе аналогичны таковым в работе «Алкалиметрия»).

### 2. Уточнение нормальности рабочего раствора $\text{HCl}$ .

Бюретку тщательно моют и под конец ополаскивают два раза небольшим количеством приготовленного раствора  $\text{HCl}$ , чтобы удалить остаток воды из нее. После этого бюретку наполняют почти доверху раствором  $\text{HCl}$ ; затем, подставив под нее колбу или стакан и приоткрыв зажим, заполняют оттянутую трубку бюретки так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха. Далее в чистую коническую колбу переносят тщательно вымытой пипеткой аликвотную часть приготовленного раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , предварительно дважды сполоснув пипетку этим же раствором, добавляют одну или самое большее две капли метилового оранжевого. В другой такой же колбе готовят свидетель. Для этого мензуркой отмеряют 50 мл дистиллированной воды, добавляют 1-2 капли метилоранжа и 1 каплю, кислоты из бюретки так, чтобы появилось слабо-розовое окрашивание.

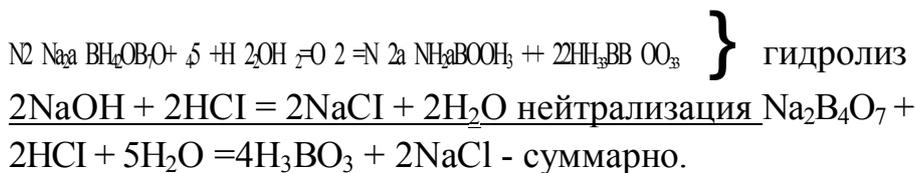
После этого устанавливают уровень раствора  $\text{HCl}$  в бюретке на нуле по нижнему мениску.

Колбу с раствором  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ставят под бюретку на лист белой бумаги и добавляют по каплям  $\text{HCl}$ , непрерывно перемешивая жидкость плавными круговыми движениями колбы. Нужно уловить момент, когда от одной капли  $\text{HCl}$  первоначально чисто желтый раствор приобретает чуть розоватый оттенок - как у приготовленного свидетеля. Если возникает сомнение, переменялась ли окраска, делают отсчет по бюретке, после чего добавляют еще каплю раствора  $\text{HCl}$ . Если перемена окраски действительно произошла, то прибавленная капля вызовет очень яркое порозовение раствора и, следовательно, будет уже лишней. Учитывать ее в замерах не нужно. Добившись перемены окраски от капли  $\text{HCl}$ , делают отсчет по бюретке и записывают его. Если нижний край мениска не совпадает с тем или иным делением бюретки, то на глаз определяют число сотых долей мл. При всех отчетах необходимо, чтобы глаза наблюдателя находились на уровне мениска.

Титрование повторяют не менее трех раз, каждый раз беря новую порцию раствора и устанавливая уровень раствора в бюретке на нуле. Разница в отчетах не должна превышать 0,1 мл. Заполняют таблицу.



Титрование тетрабората соляной кислотой представляется уравнением:



### 3. Определение количества щелочи в растворе

Контрольный раствор щелочи, полученный у лаборанта в мерной колбе 100 мл, доводят до метки. Аликвотную часть его титруют рабочим раствором HCl, повторяют три раза. Заполняют таблицу. Вычисляют количество щелочи в контрольном растворе Q (г).

## Лабораторная работа 7 Определение щелочей

### и карбонатов при совместном присутствии

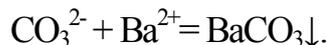
**Цель работы:** - обучение титриметрическому определению карбонатов по методу ацидиметрии; вычисление количеств щелочей и карбонатов при совместном присутствии.

**Реактивы:** смесь NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 0,1 н HCl; фенолфталеин, метилоранж. Как известно, щелочи поглощают из воздуха CO<sub>2</sub>, превращаясь в соответствующие карбонаты. Например:

$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Вследствие этого растворы щелочей всегда содержат примесь карбонатов. Количество карбонатов легко определить при совместном присутствии с щелочами.

Для определения можно применять два метода.

Один из них основан на фиксировании двух эквивалентных точек; другой — позволяет определить щелочь в присутствии карбонатов лишь после осаждения CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ионами Ba<sup>2+</sup>



### Метод фиксирования двух точек эквивалентности

Большое практическое значение имеет титриметрическое определение карбонатов по методу ацидиметрии. При этом происходят следующие реакции:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$   $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \downarrow$  Как видно из уравнений, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> превращается сначала в NaHCO<sub>3</sub>. При этом pH раствора изменяется от 11,8 до 8,31. Если титрование вести в присутствии индикатора фенолфталеина, то он обесцветится (при pH=8). Мы зафиксируем точку эквивалентности на первом скачке титрования.



Если прибавить к этому же раствору метиловый оранжевый, то он окрасится в желтый цвет. При дальнейшем титровании стандартным раствором HCl он будет оставаться желтым вплоть до того момента, когда весь гидрокарбонат прореагирует, при этом pH 4,0, и метиловый оранжевый изменит окраску на оранжевую, так как показатель титрования этого индикатора рТ 4,0. Поэтому можно сказать, что с фенолфталеином оттитровывается лишь половина Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а с метилоранжем - весь Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Схема титрования смеси NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> раствором HCl с фенолфталеином и метиловым оранжевым.

|   |              |   |   |                                 |   |
|---|--------------|---|---|---------------------------------|---|
| 4 | NaOH         | * | 4 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | * |
|   | Фенолфталеин |   |   | метиловый<br>оранжевый          |   |

•4----->

### Порядок выполнения работы

Получите анализируемую смесь щелочи и карбонатов в мерную колбу 'на 100 мл, доведите до метки дистиллированной водой, хорошо перемешайте. Аликвотную часть этого раствора поместите в колбу для титрования. Прибавьте 1-2 капли индикатора фенолфталеина, оттитруйте стандартным раствором HCl до исчезновения красной окраски от последней одной капли. Прибавьте затем к оттитрованному раствору 1-2 капли метилоранжа. При этом раствор окрасится в желтый цвет. Продолжайте титрование до оранжевого окрашивания. Титрование повторите. Результаты сведите в таблицу:

| Аликвотная часть смеси V, мл | Объем стандартного раствора, мл |                |                                   |  | Q <sub>щел</sub> , г | ^<карб,г |
|------------------------------|---------------------------------|----------------|-----------------------------------|--|----------------------|----------|
|                              | V <sub>1</sub>                  | V <sub>2</sub> | V <sub>3</sub> = 2 V <sub>2</sub> | V <sub>4</sub> = V <sub>1</sub> - V <sub>2</sub> |                      |          |
|                              |                                 |                |                                   |  |                      |          |

#### Вычисления.

При титровании исследуемого раствора с фенолфталеином оттитровывается вся щелочь и половина карбонатов, на это израсходуется V<sub>1</sub> стандартного раствора HCl. После добавления метилоранжевого дотитровывается вторая половина карбоната, на что расходуется V<sub>2</sub> стандартного раствора HCl.

Количество в растворе щелочи и карбонатов в граммах рассчитываются:

$$Q_{щел} = V_4 \cdot N_{HCl} \cdot \Delta_{щел} \cdot 0,001$$

$$Q_{карб} = V_3 \cdot N_{HCl} \cdot \Delta_{карб} \cdot 0,001$$



## Вопросы и задачи по методу нейтрализации

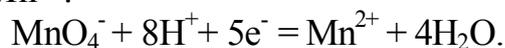
1. Какую навеску KOH нужно взять для приготовления 200 мл 0,2 н раствора его?
2. Сколько мл HNO<sub>3</sub> плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup> нужно взять для получения 5 л 0,1 М раствора ее?
3. Какую навеску янтарной кислоты H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> следует взять при установке по ней титра 0,1н раствора KOH, если пользоваться колбой емкостью 250 мл?
4. Напишите реакции заключительного титрования в алкалиметрии и ацидиметрии.
5. Сколько процентов HNO<sub>3</sub> содержит концентрированная HNO<sub>3</sub>, если после растворения 9,7770 г ее в мерной колбе емкостью 1л на титрование 25мл 0,1040 н NaOH израсходовано 25,45мл полученного раствора HNO<sub>3</sub>?
6. Определить нормальность и титр раствора KOH, если на титрование навески 0,1495 г H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, растворенной в произвольном объеме воды, израсходовано 25,20 мл его?
7. Определить количество вещества А, растворенного в колбе объемом V<sub>к</sub>. Если на титрование аликвотной части раствора V<sub>А</sub> израсходовано V<sub>В</sub> мл раствора вещества В, нормальностью N<sub>В</sub>. Привести три конечных формулы.

## Методы окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрия) Перманганатометрия

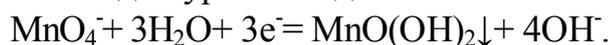
Методами окислительно-восстановительного титрования (нейтрализации) называются методы титриметрического анализа, основанные на окислительно-восстановительных реакциях.

Перманганатометрией называют метод титриметрического анализа, основанный на окислении исследуемого вещества перманганат-ионом, который сам при этом восстанавливается.

При окислении в кислой среде перманганат-ион восстанавливается до почти бесцветных ионов Mn<sup>2+</sup>:



В слабокислых, нейтральных, щелочных растворах перманганат-ион восстанавливается до диоксида марганца MnO<sub>2</sub>, точнее до его гидрата MnO(OH)<sub>2</sub>, выпадающего в виде бурого осадка:



Стандартный потенциал пары MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> (E= +1.51В) гораздо выше, чем у пары MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/MnO<sub>2</sub> (E=+1,51В), следовательно, окислительная способность перманганата в кислой среде выше, чем в щелочной, кроме того, образующийся осадок MnO(OH)<sub>2</sub> затрудняет установление точки эквивалентности. Поэтому титрование проводят обычно в кислых средах.



Рабочим раствором служит раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ .

В процессе титрования анализируемого раствора в кислой среде малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается. Однако, после достижения точки эквивалентности первая избыточная капля раствора  $\text{KMnO}_4$  окрашивает титруемую жидкость в бледно-малиновый цвет. Индикатором в данном случае является сам перманганат калия.

Перманганат калия в кислой среде является сильным окислителем. Его применяют для определения многих восстановителей: ионов металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$  и др.), неметаллов ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), анионов-восстановителей ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^-$  и др.). Метод перманганатометрии может быть использован для количественного определения не только восстановителей, но и окислителей. Восстановители, за редкими исключениями, определяют путем прямого титрования рабочим раствором  $\text{KMnO}_4$ . Окислители - способом обратного титрования: к анализируемому раствору окислителя приливают избыток раствора восстановителя с известным титром, остаток восстановителя оттитровывают раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Эквивалент перманганата калия в кислой среде  $1/5M_{\text{KMnO}_4}$ , в нейтральной и щелочной  $1/3M_{\text{KMnO}_4}$ , так как окислительно-восстановительный эквивалент равен молекулярной массе, поделенной на количество принятых или отданных электронов.

Метод перманганатометрии - это наиболее распространенный метод редоксиметрии, его применяют для анализа органических соединений, лекарственных и биологических препаратов, загрязнений воды, пищевых продуктов и т.д.

#### *Приготовление рабочего титрованного раствора перманганата калия*

Титрованный раствор перманганата калия нельзя приготовить растворением точной навески, поскольку он содержит ряд примесей, например  $\text{MnO}_2$ . Кроме того, концентрация  $\text{KMnO}_4$ , переведенного в раствор, заметно понижается в первое время после приготовления, так как он взаимодействует с аммиаком, органическими веществами и другими восстановителями, попадающими в воду с пылью. Поэтому точную концентрацию перманганата калия устанавливают при помощи установочного вещества через 7-10 дней после приготовления. В качестве установочного вещества используют щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Прежде чем приступить к установке концентрации  $\text{KMnO}_4$  необходимо удалить осадок  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ . Нужно также помнить, что  $\text{KMnO}_4$  окисляет резину, корковые пробки, бумагу и другие материалы, поэтому необходимо избегать соприкосновения с ними. Фильтровать, например, через стеклянную вату и т.д.

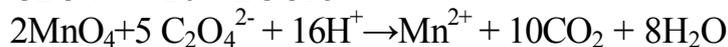
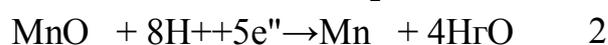
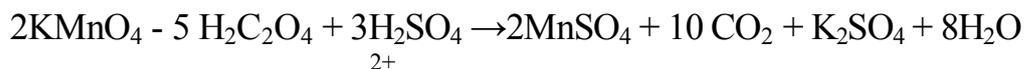
Растворы после удаления  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  можно хранить, однако в темноте или в склянках темного стекла, так как свет ускоряет разложение  $\text{KMnO}_4$  :

$$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- + 3\text{O}_2$$



### *Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты*

Перманганат калия взаимодействует с щавелевой кислотой в сернокислой среде по уравнению:



$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  - ионы окисляются до двух молекул  $\text{CO}_2$ , отдавая 2 электрона, следовательно эквивалент щавелевой кислоты здесь  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$(\text{Э} = 126,06/2 = 63,03 \text{ г}).$$

Рассчитывают навеску щавелевой кислоты для приготовления 200-250 мл раствора ее. Навеску взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу требуемого объема, растворяют в небольшом количестве холодной дистиллированной воды, раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Рассчитывают титр и нормальность раствора.

#### *Титрование раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия*

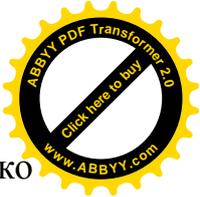
В колбу для титрования при помощи пипетки переносят 10-15 мл стандартного раствора щавелевой кислоты, добавляют цилиндром 10-15 мл 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают до 80-85 °С (кипятить нельзя, так как  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  разлагается:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Раствор  $\text{KMnO}_4$  наливают в бюретку и устанавливают мениск на нуле. Нижний край мениска плохо виден вследствие темной окраски  $\text{KMnO}_4$ , поэтому все отсчеты делают по верхнему краю. Раствор из бюретки приливают по каплям к горячему раствору  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Первые капли обесцвечиваются медленно. Но как только образуется немного  $\text{Mn}^{2+}$ , катализирующего эту реакцию, обесцвечивание происходит практически мгновенно. Титрование заканчивают, когда одна добавленная капля  $\text{KMnO}_4$  окрасит раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий 30 секунд. Повторяют титрование не менее трех раз и берут среднее значение отсчетов. Вычисляют нормальную концентрацию  $\text{KMnO}_4$ . Раствор  $\text{KMnO}_4$  рассчитанной концентрации используют в качестве рабочего раствора.

### **Лабораторная работа 8 Определение кальция в карбонате кальция**

*Цель работы:* - использование метода замещения в перманганатометрии; определение процентного содержания кальция в веществе.

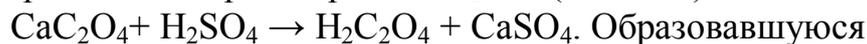
*Реактивы:*  $\text{CaCO}_3$ , НС 1 (1:1), 5%  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 2н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,02н.  $\text{KMnO}_4$ , 10%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , метилоранж.



Перманганатометрическое определение  $\text{Ca}^{2+}$  проводят только косвенными методами: обратного титрования (по остатку) или замещения. Чаще всего на практике применяют последний метод.  $\text{Ca}^{2+}$  выделяют в виде осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Для этого нерастворимый в воде  $\text{CaCO}_3$ , растворяют в кислоте, затем добавляют оксалат натрия или аммония



Поскольку наиболее полное осаждение  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  происходит при  $\text{pH} \geq 3,3$ , раствор подщелачивают  $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} 4$  (индикатор метилоранж). Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или  $\text{HCl}$ ):



Образовавшуюся щавелевую кислоту титруют  $\text{KMnO}_4$  и вычисляют количество  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе. Реакция титрования аналогична реакции титрования установочного раствора.

### Порядок выполнения работы

1. На аналитических весах взвешивают навеску  $\text{CaCO}_3$  с таким расчетом, чтобы после растворения и разбавления до 200-250 мл пол учился примерно 0,02н раствор.

2. Навеску помещают в стакан, емкостью 100 мл и прибавляют по каплям раствор  $\text{HCl}$  (1:1) до полного растворения  $\text{CaCO}_3$  (слегка нагревая и перемешивая); прибавляют 10мл  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 20-30 мл воды и 1-2 капли метилоранжа рТ4, нагревают до 70-80°C и прибавляют по каплям 10%  $\text{NH}_4\text{OH}$  до исчезновения розовой окраски. Выпавшему осадку  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  дают полностью отстояться, затем отфильтровывают и промывают холодной водой для удаления избытка  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ионов. Нельзя промывать осадок слишком тщательно, так как это вызовет его растворение.

3. Воронку с фильтром и осадком помещают над мерной колбой на 100 мл, протыкают фильтр стеклянной палочкой и смывают осадок в колбу горячей 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем тщательно обмывают всю поверхность фильтра и содержимое колбы полностью растворяют в 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  растворяется в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием эквивалентного количества  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Раствор доводят до метки дистиллированной водой.

4. Титрование: аликвотную часть раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  оттитровывают  $\text{KMnO}_4$ , нормальность которого точно определена. По результатам трех титрований рассчитывают процентное содержание  $\text{Ca}^{2+}$  по формуле:

$$\text{Э}_и = \text{Э}_{\text{Ca}} = A/2 \quad (40,08/2 = 20,04).$$

$$\% \text{Ca} = \frac{\text{Np} \cdot \text{Vp} \cdot \text{Э}_и \cdot \text{Vк}}{10 \cdot a \cdot \text{Vи}}, \text{ где } a - \text{навеска } \text{CaCO}_3$$

5. Задание: оформить результаты в виде таблиц.



## Лабораторная работа 9

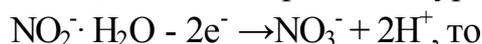
### Определение нитритов

*Цель работы:* - обучение актуальному в настоящее время определению нитритов (нитратов) методом перманганатометрии.

*Реактивы:* нитриты  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$  и др.; 0,02н  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4).

Определение нитритов методом перманганатометрии основано на реакции:  $5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

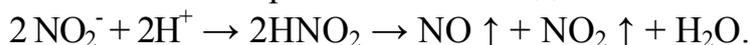
Поскольку окисление  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{NO}_3^-$  выражается уравнением:



эквивалент нитрата, например  $\text{NaNO}_2$ , равен:

$$\begin{aligned} M & 69,00 \\ \Xi & = \frac{\quad}{2} = \frac{\quad}{2} = 34,50 \text{ (г)} \end{aligned}$$

Особенностью определения нитритов является то, что они легко разлагаются кислотами с образованием оксидов азота:



Поэтому во избежание потерь приходится добавлять кислоту не в исследуемый раствор нитрита, а в рабочий, т.е. титруют не подкисленный раствор нитрита перманганатом, а наоборот, кислый раствор перманганата титруют нейтральным раствором нитрита. При этом нитрит, попадая в раствор  $\text{KMnO}_4$ , практически мгновенно окисляется до нитрата, и окислы азота не образуются. Поскольку добавлять кислоту в бюретку невозможно, то рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$  отбирают пипеткой и подкисляют в конической колбе для титрования, а исследуемый раствор нитрита наливают в бюретку. Способ титрования при этом остается прямым.

### Порядок выполнения работы

1. Контрольный раствор нитрита доводят до метки дистиллированной водой.
2. Полученным раствором наполняют бюретку.
3. В коническую колбу для титрования отмеривают 20-25 мл (пипеткой) рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  с уточненной нормальностью, приблизительно столько же  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Разбавив этот раствор 100 мл воды, титруют его раствором нитрита до обесцвечивания от одной капли. Повторив титрование 3 раза, берут среднее значение пошедшего на титрование объема нитрита.
4. Рассчитывают количество нитрита в растворе. Оформляют в виде таблицы.



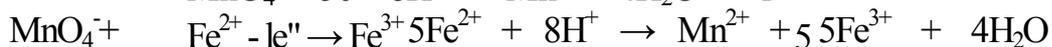
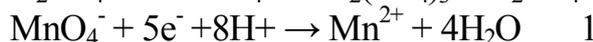
## Лабораторная работа 10

### Определение железа в рудах, сплавах, солях

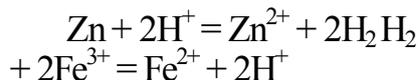
*Цель работы:* - практическое использование метода перманганатометрии для определения железа; обучение технике титрования перманганатом калия.

*Реактивы:* соли железа (II): FeCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, и др.; 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.02н K.MnO<sub>4</sub>, щавелевая кислота.

Одним из важнейших в перманганатометрии является определение железа (II). При титровании KMnO<sub>4</sub> железа (II) оно окисляется до железа (III):



Если определяемая соль является солью железа (II), то определение его сводится к титрованию аликвотной части приготовленного раствора этой соли KMnO<sub>4</sub> в кислой среде. Если же определение железа проводится в рудах или солях железа (III), то железо предварительно восстанавливают до Fe<sup>2+</sup>. Восстановить железо можно сероводородом, различными металлами и амальгамами, раствором хлорида олова (II) и т.д. Чаще всего восстановителем служит Zn, точнее выделяемый им из кислоты водород:



Zn + 2Fe<sup>3+</sup> = Zn<sup>2+</sup> Навеску руды или соли Fe<sup>3+</sup> растворяют в концентрированной HCl и полученную соль FeCl<sub>3</sub> восстанавливают добавлением кусочков металлического цинка (до исчезновения желтой окраски FeCl<sub>3</sub>) до FeCl<sub>2</sub>. Разбавляют водой до определенного объема и аликвотную часть полученного раствора титруют KMnO<sub>4</sub>.

### Порядок выполнения работы

1. Готовят 200-250 мл 0,02н стандартного раствора H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, рассчитывают его титр и нормальность.

2. Аликвотную часть этого раствора оттитровывают 3 раза 0,02н KMnO<sub>4</sub>, рассчитывают точную нормальность рабочего раствора.

3. Навеску соли Fe<sup>2+</sup>, содержащую 0,1-0,2 г железа, растворяют в мерной колбе на 100 мл, добавляют 10 мл 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают.

4. Титрование : аликвотную часть раствора Fe<sup>2+</sup> переносят в колбу для титрования, добавляют 10 мл 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и титруют KMnO<sub>4</sub> до слабозеленого, не исчезающего 10-20 секунд, окрашивания. Титрование повторяют три раза. По затраченному на титрование среднему объему и точной нормальности KMnO<sub>4</sub> рассчитывают % Fe.

5. Все результаты оформляют в виде таблиц.



## Вопросы и задачи по методу перманганатометрии

1. Что такое окисление? Восстановление? Какую роль играют при реакции окислитель и восстановитель?
2. Что такое окислительно-восстановительные потенциалы, как они определяются и что характеризуют?
3. Чему равен окислительно-восстановительный эквивалент  $\text{KMnO}_4$  в кислой и щелочной средах?
4. Чем объяснить, что первые капли раствора  $\text{KMnO}_4$  при титровании оксалатов обесцвечиваются медленно, а в дальнейшем почти мгновенно?
5. Напишите уравнения реакции перманганатометрического определения.
6. На титрование 1мл щавелевой кислоты с титром 0,0069 г/мл пошло 1,2мл  $\text{KMnO}_4$ . Определить нормальность  $\text{KMnO}_4$  и вычислить какой объем его надо взять для приготовления 1 мл 0,01 н раствора?
7. Какую навеску нитрата калия нужно взять для приготовления 200 мл 0,02 н раствора его?
8. Какие индикаторы применяются в перманганатометрии?
9. Почему при определении нитритов в бюретку наливают не рабочий, а исследуемый раствор?

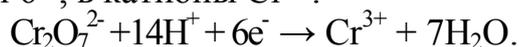
## Бихроматометрия

### Лабораторная работа 11

#### Определение содержания железа в руде

- Цель работы:* - освоение методики определения железа в рудах, сплавах, шлаках; определение процентного содержания железа на основании экспериментальных данных.
- Реактивы:* образцы железных руд: НС 1 конц.; металлический Zn; 1% раствор дифениламина в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>); кислотная смесь ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

В основе бихроматометрии лежат реакции окисления бихромат-ионом. Окисляющее действие его обусловлено переходом анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , содержащих хром в степени окисления 6+, в катионы  $\text{Cr}^{3+}$ :



Из этого уравнения видно, что если для окисления применяют бихромат калия, то грамм-эквивалент  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  равен 1/6 моль, т.е.  $294,2 : 6 = 49,03$  г. Поскольку восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - ионов до  $\text{Cr}^{3+}$  происходит с участием  $\text{H}^+$ -ионов, бихроматографическое титрование проводят в кислой среде.

Стандартный потенциал пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  равен +1,33В, поэтому бихроматом в отличие от перманганата можно титровать в солянокислой среде, при этом  $\text{Cl}^-$  - ионы не окисляются, т.к. стандартный потенциал пары  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$



+1,36 В) практически равен потенциалу  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ . Однако при концентрациях  $\text{HCl}$  больше 2 н, а также при кипячении бихромат окисляет  $\text{Cl}^-$  ионы до  $\text{Cl}_2$ .

Бихромат калия в сравнении с перманганатом имеет еще следующие достоинства:

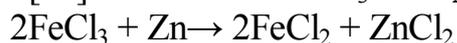
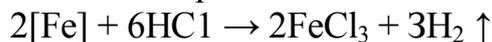
а) титрованный раствор би хромата можно готовить, растворяя точную навеску соли с последующим разбавлением до определенного объема, т.к. бихромат устойчив, и перекристаллизацией из воды с последующим высушиванием при  $200^\circ\text{C}$  легко получить химически чистый препарат, строго соответствующий формуле  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

б) при хранении в закрытом сосуде раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  очень устойчив. Он не разлагается даже при кипячении в подкисленном растворе. Вследствие этого титр его не изменяется при хранении.

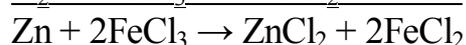
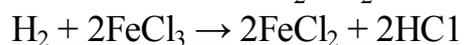
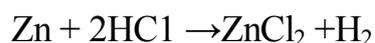
Недостатком  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  как окислителя является то, что при титровании образуются  $\text{Cr}^{3+}$ -ионы, придающие раствору зеленую окраску, которая затрудняет фиксирование точки эквивалентности.

В качестве индикаторов обычно применяют дифениламин. Вместо него можно применять натриевую или бариевую соль дифениламиносульфоновой кислоты, которая лучше растворяется в воде и дает резкий переход окраски от бесцветной через зеленую в красно-фиолетовую. Можно применять фенилантраниловую кислоту.

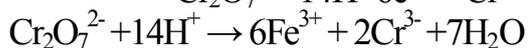
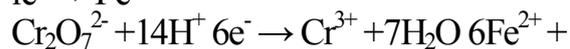
Наиболее важным является применение бихроматометрии для определения железа в рудах, сплавах и тому подобных веществах. При растворении их железо получается обычно (хотя бы частично) в виде  $\text{Fe}^{3+}$ , которое перед титрованием должно быть восстановлено до  $\text{Fe}^{2+}$ . Это восстановление проводят металлическим цинком.



а точнее



Полученный раствор  $\text{FeCl}_2$  титруют  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в кислой среде в присутствии индикатора дифениламина



Титрование  $\text{Fe}^{2+}$  с дифениламином необходимо проводить в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , связывающей  $\text{Fe}^{3+}$  ионы в комплекс  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$  и тем самым понижающий ОВП этой редокс-пары. Кроме того должна быть создана достаточно высокая кислотность раствора. Поэтому при титровании к раствору  $\text{FeCl}_2$  добавляют кислотную смесь ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).



## Порядок выполнения работы

1. Готовят 200-250 мл титрованного рабочего раствора  $K_2Cr_2O_7$  (поскольку  $K_2Cr_2O_7$  устойчивое вещество, нет необходимости готовить установочный раствор) по навеске. Рассчитывают его титр и нормальность.

2. Навеску 0,1 г исследуемой руды переносят в стакан емкостью 100 мл, добавляют 10-15мл концентрированной  $HCl$ , слегка нагревают содержимое колбы до исчезновения темных крупинок руды. Нельзя кипятить! так как при этом возможно частичное улетучивание  $FeCl_3$ .

3. Наклонив стакан, осторожно отпускают в него 1-2 кусочка гранулированного металлического цинка и кипятят до полного исчезновения желтой окраски (избегать разбрызги вания); что является признаком полноты восстановления  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ .

4. Обесцвеченный раствор охлаждают и отфильтровывают через неплотный комок ваты, вставленный в воронку, в мерную колбу 100 мл (для отделения кусочков непрореагировавш его цинка). 1-2 раза промывают в нее стакан, воронку и вату холодной дистиллированной водой, затем разбавляют раствор до метки 100 мл.

5. В бюретку нали вают приготовленн ый раствор  $K_2Cr_2O_7$ . В колбу для титрования пипеткой отбирают аликвотную часть исследуемого раствора, добавляют 5 мл смеси ( $H_3PO_4 + H_2SO_4$ ) и оттитровывают ее (повторяя не менее трех раз) раствором  $K_2Cr_2O_7$  в присутствии 1-2 капель дифениламина до устойчивой сине-фиолетовой окраски. По среднему количеству исрасходованного рабочего раствора  $K_2Cr_2O_7$  рассчитывают процентное содержание железа.

6. Задание: оформить результаты в виде таблиц.

### Вопросы и задачи по методу хроматометрии

1. В чем состоят достоинства и недостатки метода хроматометрии?
2. Для чего к исследлемому раствору добавляется кислотная смесь ( $H_3PO_4 + H_2SO_4$ ).
3. Какие реакции лежат в основе бихроматометрии?
4. Почему бихроматом калия можно титровать в кислой среде в отличие от перманганата?
5. Напишите последовательно все реакции, происходящие при определении железа в рудах.
6. Какие индикаторы применяются в бихроматометрии?
7. Какую навеску руды, содержащей  $Fe_2O_3$ , нужно взять, чтобы израсходованный на титрование  $FeCl_2$  (образуется после растворения руды в  $HCl$  и восстановления цинком) объем 0,02н раствора  $K_2Cr_2O_7$ , выраженный в миллилитрах, был равен процентному содержанию  $Fe_2O_3$  в руде?



# Иодометрия

## Лабораторная работа 12

### Определение меди в медном купоросе

**Цель работы:** - обучение приготовлению установочных, рабочих растворов в иодометрии;  
- определение содержания меди в солях, рудах, сплавах;  
- расчет процентного содержания меди на основе экспериментальных данных.

**Реактивы:**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 0,02н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 20%  $\text{KJ}$ ;  
2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; раствор крахмала.

Метод иодометрии основан на окислительно-восстановительных процессах, протекающих с окислением ионов  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$  или с восстановлением  $\text{I}_2$  до  $\text{I}^-$ :  $\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$  Окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  равен +0,54В,

вследствие чего подавляется слабым окислителем, и область его применения в качестве титранта ограничена.

С помощью иодометрии можно определять  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и другие восстановители, потенциал которых  $E^0 < +0,54\text{В}$ , а также  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ , нитриты,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , соли меди (II), соли железа (III) и другие окислители с потенциалом  $E^0 > +0,54\text{В}$ .

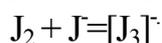
Иодометрические определения проводят в следующих условиях:

1. Титрование проводят на холоде, так как иод летучее вещество. Кроме того, чувствительность крахмала как индикатора понижается с увеличением температуры.

2. Прямое титрование иодом проводят в нейтральных или кислых средах, так как при  $\text{pH} > 11$  иод окисляется до гипоиодида  $\text{JO}^-$ :

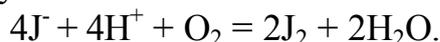
$\text{I}_2 + 2\text{OH}^- = \text{JO}^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Гипоиодид дает побочные реакции, т.к. является более сильным окислителем, чем  $\text{I}_2$

3. Иод практически нерастворим в воде, однако в водных растворах иодида калия или натрия его растворимость повышается, вследствие образования комплексного аниона:



4. Реакции с ионами  $\text{I}^-$  протекают во времени, поэтому к титрованию выделившегося иода приступают через 5 минут после реакции.

5. Реакционную смесь выдерживают в темноте, так как на свету  $\text{KJ}$  окисляется кислородом воздуха:

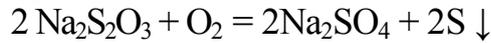


6. В качестве индикатора применяют чувствительный на иод раствор крахмала. Крахмал образует с иодом комплексное соединение интенсивного синего цвета.

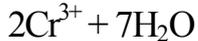
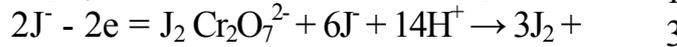
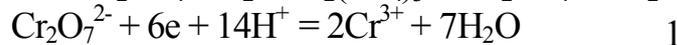
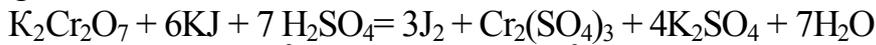


*Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* Раствор тиосульфата натрия нельзя приготовить по точной навеске, т.к. он реагирует с H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, растворенной в воде:

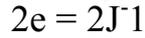
$S_2O_3^{2-} + H_2O + CO_2 = HCO_3^- + HSO_3^- + S \downarrow$ . Вследствие этого концентрация раствора в течение некоторого времени изменяется, поэтому определяют ее через 8-10 дней после приготовления. Тиосульфат также окисляется кислородом воздуха:



и разлагается тиобактериями. Поэтому раствор тиосульфата натрия готовят приблизительной концентрации и устанавливают точную при помощи установочного вещества, обычно K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, через 8-10 дней. При этом поступают в соответствии с общим принципом иодометрического определения окислителей, т.е. на смесь KJ и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> действуют точно измеренным объемом титрованного раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:



При этом бихромат замещается эквивалентным, оттитровывают рабочим раствором тиосульфата:



$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-$  соответствии с этими реакциями окислительно-восстановительный эквивалент K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> равен

1

$$\Theta (K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} M (K_2Cr_2O_7) = 49,03 \text{ г/моль}$$

По объему затраченного на титрование тиосульфата рассчитывают его точную нормальность.

На данной схеме основано иодометрическое определение окислителей : «активного хлора», меди, свинца в рудах и т.д.

*Приготовление установочного раствора биохромата калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* Готовят по навеске 200-250 мг 0,02н K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, рассчитывают титр и нормальность полученного раствора.

*Титрование установочного раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> рабочим раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

В колбу, для титрования наливают при помощи цилиндра 5-7 мл 20% KJ и 10-15 мл 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. К полученной смеси добавляют аликвотную часть (25 мл) раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, и, накрыв колбу часовым стеклом для предупреждения потери от улетучивания иода, дают смеси постоять 5 мин для завершения реакции в темном месте. Затем снимают часовое стекло и ополаскивают его над колбой дистиллированной водой. Прибавляют в колбу еще около 200 мл воды и приступают к титрованию. В бюретку наливают рабочий раствор Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

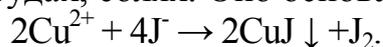


титруют содержимое колбы сначала без индикатора до перехода темно-бурой окраски в бледно-желтую (цвета соломы), затем добавляют около 5мл раствора крахмала и продолжают титровать до перехода синей окраски в бледно-зеленую от одной капли  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Последние капли прибавляют медленно при тщательном перемешивании. Сделав отсчет, проверяют точность титрования, прибавив к оттитрованному раствору одну (не больше!) каплю раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Если раствор не перетитрован, должна появиться устойчивая синяя окраска. Повторив титрование 3 раза, берут для расчета среднее значение израсходованного объема  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Расчет ведут по обычной формуле:

$$N_P \cdot V_P = N_{\text{УСТ}} \cdot V_{\text{УСТ}}. \text{ Хотя } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ и } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

непосредственно друг с другом не реагируют, количества их эквивалентны.

*Определение содержания меди в медном купоросе* Одной из важнейших областей применения иодометрии является титриметрическое определение меди в сплавах, рудах, солях. Оно основано на реакции:



Стандартные потенциалы пар  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  (+0,15В) и  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  (+0,54В).

Следовало бы ожидать течения реакции в обратном направлении, но действительное прямое направление реакции обусловлено малой растворимостью  $\text{CuI}$ , который выпадает в осадок, т.е. сильно понижает концентрацию  $\text{Cu}^+$  в растворе, тем самым увеличивая потенциал пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ . Для усиления этого эффекта, т.е. для течения реакции в нужном направлении, необходим большой избыток  $\text{KI}$ ; чем он больше, тем меньше будет потенциал пары  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ . Для подготовки гидролиза солей меди (II), уменьшающего потенциал пары  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  и замедляющего реакцию, полезно создать слабокислую среду.

Иодотитруют тиосульфатом натрия и по расходу последнего рассчитывают содержание  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Порядок выполнения работы

1. Готовят 200-250 мл установочного стандартного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  по навеске.
2. Смесь  $\text{KI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и аликвотной части  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  оттитровывают 3 раза по описанной выше методике (см. Титрование установочного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  рабочим раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и рассчитывают точную нормальность рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
3. Навеску медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , рассчитанную для приготовления 100 мл 0,02 н раствора, взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 10 мл 2н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают.
4. В колбу для титрования с помощью цилиндра наливают 15 мл 20%  $\text{KI}$ , 2 мл 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и аликвотную часть (20-25 мл) исследуемого раствора. Закрывают колбу часовым стеклом и помещают на 5 минут в темное место.



Затем титруют сначала без индикатора до светло - желтой окраски, затем добавляют 5 мл крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски от одной капли  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (взмученный осадок  $\text{CuI}$  после окончания титрования должен иметь цвет слоновой кости). Титрование повторяют три раза и берут среднее значение.

5. Рассчитывают количество меди в растворе и процентное содержание меди. Грамм-эквивалент меди  $\mathcal{E}_{\text{Cu}} = A_{\text{Cu}} = 63,54$  г, а грамм-эквивалент медного купороса  $\mathcal{E}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,7$  г. Результаты оформляют в виде таблиц.

### Вопросы и задачи по иодометрии

1. Почему в иодометрии используются и окисленные и восстановленные формы пары  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ?
2. Перечислите условия, которые необходимо соблюдать в иодометрии.
3. Как объясняется направление реакции иодометрического определения меди?
4. Объясните все изменения окраски раствора при определении точной концентрации рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ? При определении меди в медном купоросе?
5. Почему при иодометрическом определении окислителей употребляют большой избыток  $\text{KJ}$ ?
6. Напишите все реакции, протекающие при определении меди в медном купоросе.
7. Какую навеску  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  нужно взять для установки титра 0,1 и раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , если располагают мерной колбой емкостью 200 мл и пипеткой 10 мл и стремятся к тому, чтобы при титровании выделенного иода расходовалось 25 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ?
8. Навеска руды 0,200 г, содержащей  $\text{MnO}_2$ , была обработана избытком  $\text{HCl}_{\text{конц}}$ . Образовавшийся при реакции хлор был отогнан и поглощен раствором  $\text{KJ}$ . Выделившийся при этом иод был оттитрован 0,05200 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и его израсходовано 42,50 мл. Сколько процентов  $\text{MnO}_2$  содержит руда?

## Методы осаждения и комплексообразования

### Комплексонометрия

#### Лабораторная работа 13

##### Определение жесткости воды

*Цель работы:* - определение общей жесткости воды;  
- определение содержания  $\text{Ca}^{2+}$

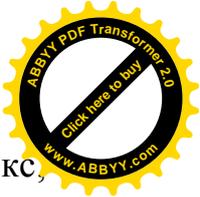
*Реактивы:* 0,01 н. раствор трилона Б, буферная смесь, сухой эриохром черный Т,  $\text{NaCl}$ , мурексид, 2 н.  $\text{NaOH}$ . В титриметрии наряду с реакциями образования малорастворимых соединений применяются реакции образования комплексных соединений. Для





Hmd + Me Me lnd + H <-----





титровать раствором трилона Б, который с  $\text{Ca}^{2+}$  дает бесцветный комплекс, более прочный, чем комплекс  $\text{Ca}^{2+}$  с эриохромом, то постепенно все  $\text{Ca}^{2+}$ - ионы перейдут в бесцветный комплекс (как более прочный), и в точке эквивалентности раствор окрасится в синий цвет - цвет освободившегося эриохрома черного Т. Эриохром черный Т употребляют либо в виде раствора, либо в твердом виде, смешав с  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ .

Комплексонометрическое титрование трилоном Б в присутствии эриохрома черного Т применяют при определении общей жесткости воды, т.е. общего содержания в ней солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Жесткость воды выражается числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в 1 л воды. Если нормальность раствора трилона Б равна  $N$ , то каждый мл его соответствует  $N$  мг-экв указанных металлов во взятом для определения объеме воды. Сделав пересчет на 1 л воды, получают общую жесткость ее в мг-экв:

$$Q = \frac{N \cdot V_T}{V_n} \cdot 1000 \text{ (мг-экв)}$$

где  $V_T$  - объем трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

$V_n$  - объем пипетки, мл,

Комплексонометрически можно определить не только общую жесткость воды, но и количество  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в отдельности. Для этого оттитровывают только  $\text{Ca}^{2+}$ , применяя в качестве индикатора мурексид, который при  $\text{pH} > 9$  окрашен в сине-фиолетовый цвет, при  $\text{pH} < 9$  - в красно-фиолетовый. Цвет комплексов мурексида с  $\text{Ca}^{2+}$  красный или желтый, поэтому мурексидом титруют в щелочной среде. Титрование ведут до перехода из красного или желтого цветов в сине-фиолетовый.  $\text{Mg}^{2+}$  с мурексидом не реагирует, он осаждается в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . По формуле (1) определяют  $Q_{\text{Ca}^{2+}}$ , а содержание  $\text{Mg}^{2+}$ .

### Порядок выполнения работы

1. Приготовление 0,01 н. раствора трилона Б. 1,86 г трилона Б растворяют в мерной колбе 1 л. Уточняют нормальность титрованием 0,01 н.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,232 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л воды).

2. Приготовление аммиачной буферной смеси. 100 мл 20%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  смешивают со 100 мл 20%  $\text{NH}_4\text{OH}$  в мерной колбе 1 л, доводят до метки дистиллированной водой.

3. Подготовка эриохрома черного Т и мурексида. Смешивают индикатор с  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$  в соотношении 1:200. Смесь тщательно растирают в ступке.

4. Определение общей жесткости воды. Пипеткой отбирают 25 мл исследуемой воды, разбавляют до «100 мл дистиллированной водой, прибавляют 5 мл буферной смеси и с кончика шпателя 20-30 мг эриохрома черного Т. перемешивают до растворения



последнего и титруют раствором трилона Б до перехода от винно-красной к синей (с зеленоватым оттенком) окраске. Если возникает сомнение, следует ли закончить титрование, делают замер по бюретке и приливают еще одну каплю. Если при этом окраска изменится, титрование еще не закончено. Повторяют трижды, для расчета берут среднее.

5. Определение  $\text{Ca}^{2+}$  Пипеткой отбирают 25 мл исследуемой воды, добавляют 6-8 мл 2н NaOH и мурексида на кончике шпателя (раствор должен иметь розовый цвет) и титруют трилоном Б до фиолетово-сиреневой окраски. Повторяют трижды.

### Вопросы и задачи

1. Что такое комплексоны и для чего они применяются?
2. В чем заключается метод определения жесткости воды с помощью трилона Б?
3. Какое значение имеет рН раствора при использовании комплексона III? Чем это объясняется?
4. Какими свойствами обладают индикаторы, применяющиеся в комплексометрии?
5. Напишите химические формулы эриохрома черного Т, мурексида.
6. Какие типы жесткости Вы знаете?
7. В каких единицах измеряется жесткость? Объясните суть формулы жесткости Q?

### Литература

1. Аширбаева Г.М. Количественный анализ. Методическое указание к лабораторным работам. КГТУ. Бишкек, 2002.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1975.
3. Логинов Н.Я., Воскресенский Л.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. – М.: Просвещение, 1975.
4. Васильев В.П., Аналитическая химия. Ч.1. - М.: Высшая школа, 1989.
5. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Ч.1. – М.: Химия, 1990.
6. Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1989.
7. Фритц Дж, Шенк Х.Ф. Количественный анализ. М., 1978.
8. Пятеро Д., Хайес Д., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. – М.: Химия, 1978.
9. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – М.: Химия, 1984.
10. Баркер Ф., Компьютеры в аналитической химии. – М.: Мир, 1987.
11. Лурье Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989.

