

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кузбасский государственный технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Составитель  
В. Э. Суровая

## **ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

Методические указания к лабораторным работам  
для студентов специальности СПО  
18.02.12 Технология аналитического контроля  
химических соединений

Рекомендовано цикловой методической комиссией  
математических и естественнонаучных дисциплин  
в качестве электронного издания  
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2019

Рецензент:

Черкасова Е. В., кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

**Суровая Виктория Эдуардовна**

**Основы аналитической химии и физико-химических методов анализа:** методические указания к лабораторным работам [Электронный ресурс] для студентов специальности СПО 18.02.12 Технология аналитического контроля химических соединений очной формы обучения / сост. В. Э. Суровая; КузГТУ. – Электрон. издан. – Кемерово, 2019.

Настоящие методические указания составлены в соответствии с рабочей программой дисциплины «Основы аналитической химии и физико-химических методов анализа» для обучающихся специальности технологического профиля и предназначены для проведения лабораторных работ.

© КузГТУ, 2019

© Суровая В. Э.,  
составление, 2019

## ВВЕДЕНИЕ

Цель лабораторных работ по дисциплине «Основы аналитической химии и физико-химических методов анализа» – углубленное изучение разделов дисциплины.

В процессе выполнения лабораторных работ изучаются основы аналитической химии, физико-химические методы анализа неорганических веществ, выявляются отклонения экспериментальных и теоретических результатов и их причины, проводится анализ полученных результатов.

В результате изучения дисциплины «Основы аналитической химии и физико-химических методов анализа» формируется современное мировоззрение о роли и месте аналитической химии и физико-химических методах анализа в современной научной картине мира, развивается у студентов творческое мышление для решения практических задач.

Текущий контроль проводится на 5, 9, 13 и 17 неделях семестра в виде опроса по контрольным вопросам, проверке индивидуальных письменных заданий и расчетных задач.

## ПЛАН ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

№ п/п	Тема занятия
<b>2 курс / 4 семестр</b>	
1	Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории. Свойства растворов электролитов
2	Гидролиз солей
3	Протолиты и протолитическое равновесие
4	Гравиметрическое определение сульфат-ионов
5	Определение содержания хлорида бария в образцах
6	Определение содержания железа (III) в растворе
7	Определение содержания алюминия в растворе хлорида алюминия
8	Приготовление 0,1 н. раствора NaOH и определение его титра
9	Определение содержания в воде карбонатов щелочных металлов
10	Определение содержания H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в технической серной кислоте
11	Определение карбоната кальция в известковых удобрениях
12	Установка титра и нормальности раствора перманганата калия по оксалату натрия

<b>№ п/п</b>	<b>Тема занятия</b>
13	Определение оксида кальция методом перманганатометрии
14	Приготовление 0,1 н. раствора йода и установление его титра
15	Определение йодного числа подсолнечного масла
16	Определение содержания железа (II) дихроматом калия
<b>3 курс / 5 семестр</b>	
17	Фотометрическое определение кальция с кислотным хром синим К
18	Фотометрическое определение марганца и хрома при их совместном присутствии
19	Определение содержания меди в растворе визуально-колориметрическим методом
20	Определение концентрации хлорид-ионов турбидиметрическим методом
21	Фотометрическое определение железа в виде тиоцианатных комплексов
22	Определение меди (II) в растворах солей спектрофотометрическим методом
23	Определение хрома в виде бихромата методом сравнения
24	Фотометрическое определение железа (III) методом добавок
25	Определение концентрации общего железа в воде фотометрическим методом с применением сульфосалициловой кислоты
26	Определение рН дистиллированной воды и пищевых продуктов
27	Определение электропроводности дистиллированной и водопроводной воды
<b>3 курс / 6 семестр</b>	
28	Определение сульфатов в цементе методом ионообменной хроматографии
29	Определение натрия и аммония при их совместном присутствии.
30	Разделение железа (III) и меди (II) методом бумажной хроматографии
31	Разделение и идентификация азокрасителей методом ТСХ
32	Разделение аминокислот методом тонкослойной хроматографии

## ТРЕБОВАНИЯ К ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Приступая к изучению дисциплины «Основы аналитической химии и физико-химических методов анализа», студенту необходимо внимательно ознакомиться с тематическим планом занятий, списком рекомендованной литературы.

При подготовке к лабораторным работам студент в обязательном порядке изучает теоретический материал в соответствии с методическими указаниями к лабораторным работам.

По результатам лабораторных работ предложены контрольные вопросы, на которые студенты должны ответить.

### Критерии оценивания контрольных вопросов:

– 100 баллов – при правильном и полном ответе на три вопроса;

– 80-99 баллов – при правильном и полном ответе на два вопроса и правильном, но не полном ответе на другой из вопросов;

– 60-79 балла – при правильном и полном ответе на один вопрос или правильном и неполном ответе на два вопроса;

– 0-59 балла – при отсутствии правильных ответов на вопросы или при правильном и неполном ответе только на один из вопросов.

Количество баллов	100	99-80	79-60	59-0
Шкала оценивания	Отлично	Хорошо	Удовлетворительно	Неудовлетворительно

Требования к отчету по лабораторным работам. Отчет представляется в бумажном виде. Отчет должен содержать:

1. Название работы.
2. Цель лабораторной работы.
3. Запись данных опыта.
4. Уравнения протекающих химических реакций.
5. Основные расчетные формулы.
6. Графики, таблицы – если требуется по заданию.
7. Наблюдения и выводы.

Критерии оценивания отчетов по лабораторным работам:

- 60-100 баллов – при выполнении всех пунктов составления отчета в полном объеме;

- 0-59 баллов – при оформлении разделов в неполном объеме.

Количество баллов	60–100	0–59
Шкала оценивания	Зачтено	Не зачтено

## 2 КУРС / 4 СЕМЕСТР

### Лабораторная работа № 1

#### **ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*Цель работы:* ознакомиться с техникой безопасности и правилами работы в химической лаборатории, а также изучить свойства растворов электролитов.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

При работе в химической лаборатории необходимо знать и строго соблюдать установленные правила.

Выполнение работ проводится только при наличии халата.

Во избежание отравления запрещается принимать пищу и пить воду в химических лабораториях.

На лабораторном столе нельзя держать посторонние вещи (портфель, сумку, головной убор, одежду и т. д.).

Работая в лаборатории, следует соблюдать тишину, чистоту и порядок на рабочем месте.

Выполняйте лишь те опыты, которые описаны в методических указаниях. Запрещается проводить посторонние опыты.

Все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами проводите в вытяжном шкафу (под тягой).

Химические вещества для опытов берите в количествах, указанных в инструкции. Твердые вещества отбирайте с помощью ложечки или стеклянной лопатки, а жидкость – пипетками.

Не берите вещества руками.

Не меняйте пипетки с пробками от различных склянок. Не набирайте одной пипеткой растворы различных веществ.

Не выливайте излишек реактива из пробирки в склянку, из которой он взят.

При исследовании запаха жидкости нужно осторожно направлять к себе ее пары легким движением ладони.

При разбавлении кислоты (особенно серной) необходимо осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять ее к воде (а не наоборот). При этом глаза должны быть защищены очками.

Не допускайте попадания химических реактивов на кожу и одежду. Особую осторожность соблюдайте при работе с концентрированными кислотами и щелочами. Работайте с ними в вытяжном шкафу, окна которого должны быть открыты не более чем на одну треть.

При нагревании или кипячении жидкости в пробирке держите её отверстием от себя и работающих рядом. Работы с нагревательными приборами производите в вытяжном шкафу.

Работу по растворению кристаллов щелочи выполняйте осторожно в вытяжном шкафу, используя защитные очки, маску и резиновые перчатки. Колбу предварительно оберните полотенцем в связи с выделением тепла при растворении щелочи.

Реактивы общего пользования не уносите на свои рабочие места. Сухие вещества берите только чистым шпателем и в минимальных количествах.

В качестве индивидуальных средств защиты следует применять фильтрующий противогаз, резиновые перчатки и очки.

Работу с органическими растворителями (эфир, спирт, ацетон и др.) следует проводить вдали от источника открытого огня (горелки, электрические плитки, муфельные печи).

Нельзя держать при нагревании пробирку или колбу отверстием к себе или в сторону стоящего рядом человека.

Нагревание пробирки, в которой содержится жидкость, или твердое вещество, или то и другое вместе, начинайте со слабого

прогревания всей пробирки, а затем пламя переместите в то место, где находится вещество. Такой прием уменьшает возможность растрескивания пробирки или выброса жидкости.

Не заглядывайте в нагреваемый сосуд, пробирку, так как возможен выброс горячей массы.

Первая доврачебная помощь:

а) при ранении стеклом нужно удалить его остатки из раны, смазать руку йодом, наложить стерильную повязку, при артериальном кровотечении – жгут или закрутку, обратиться к врачу;

б) при термических ожогах первой степени обожженное место смазывают вазелином. При ожогах второй степени (появление пузырей) делают примочки из перманганата калия (5 %) или этилового спирта. При более тяжелых ожогах необходимо отправить пострадавшего к врачу;

в) при ожогах концентрированными кислотами или щелочами необходимо обожженное место промыть сильной струей воды, затем наложить примочку: при ожогах кислотой – из 2 % раствора соды, при ожогах щелочью – 2 % раствора борной (уксусной) кислоты.

При возникновении очага возгорания необходимо обесточить рабочее место и гасить огонь средствами пожаротушения в зависимости от природы очага:

– воспламеняющиеся горючие жидкости **нельзя** гасить водой, для тушения применяйте песок или лист асбеста;

– горящие щелочные металлы **нельзя** гасить углекислотой или водой, для ликвидации возгорания применяйте сухой песок.

При невозможности ликвидации очага возгорания собственными силами следует без промедления вызвать пожарную команду.

Бережно и аккуратно обращайтесь с лабораторной посудой, приборами и предметами оборудования. Старайтесь разумно экономить реактивы, воду и электроэнергию.

## *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ*

При растворении в воде, как в одном из сильно полярных растворителей, вещества претерпевают значительные изменения.

В ряде случаев это проявляется в электрической проводимости водных растворов, а иногда и в полном химическом превращении растворенных веществ. Электрическая проводимость является следствием электролитической диссоциации веществ, относящихся к электролитам.

Электролитическая диссоциация – процесс распада электролитов на ионы под действием полярных молекул растворителя.

Электролитическая диссоциация в растворе протекает в результате межмолекулярного взаимодействия электролита с полярными молекулами растворителя и гидратации образовавшихся ионов.

Согласно современной классификации все электролиты делятся на большие группы: *неассоциированные* электролиты и *ассоциированные* электролиты. Неассоциированные электролиты (иногда их называют сильными) обязательно в растворах полностью диссоциированы. Степень диссоциации неассоциированных (или сильных) электролитов  $\alpha = 1$  всегда.

Ассоциированные электролиты делятся на три группы. Первая – слабые электролиты, которые существуют в растворе, как в виде простых ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. Причиной диссоциации слабых электролитов является преобладание вклада ковалентности в связи между атомами. Вторая группа ассоциированных электролитов – ионные ассоциаты.

К ним относятся концентрированные растворы ( $>0,1$  м) хорошо диссоциирующих электролитов, в которых возможно взаимодействие разноименных и даже одноименных ионов. Ионные ассоциаты – это образование, которые существуют благодаря электростатическому взаимодействию. Больше всего среди ионных ассоциатов ионных пар, ионных тройников (из трех ионов), ионных квадруполь (из четырех ионов).

Третья группа ассоциированных электролитов – различные комплексные частицы (как ионные, так и молекулярные комплексы), в которых имеет место донорно-акцепторная связь.

При современной классификации один и тот же электролит может относиться к разным группам в зависимости от вида растворителя, от концентрации раствора и от температуры. Поэтому тот же KCl может относиться к разным группам электролитов.

Например, KCl в водном растворе при концентрации 0,01 моляльности и 298,15 К относится к группе неассоциированных (сильных) электролитов; в водном растворе при 2 моляльной концентрации относится уже к группе ионных ассоциатов.

А в бензольном растворе, в котором диэлектрическая проницаемость невелика, KCl типичный слабый электролит.

Наличие самых разнообразных частиц в растворах существенно затрудняют классификацию электролитов. Старое «качественное» деление электролитов на сильные и слабые устарело, поскольку не дает возможности во всех случаях поставить четкую, количественную границу, привести количественную обработку данных.

К неассоциированным (сильным) электролитам относятся: соляная (HCl), серная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), азотная (HNO<sub>3</sub>), бромоводородная (HBr), иодоводородная (HI), хлорная (HClO<sub>4</sub>) кислоты; растворимые в воде основания, кроме гидроксида аммония.

К первой группе ассоциированных (слабых) электролитов относятся: угольная (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), сероводородная (H<sub>2</sub>S), циановодородная (HCN), уксусная (CH<sub>3</sub>COOH), азотистая (HNO<sub>2</sub>), сернистая (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) кислоты; все нерастворимые в воде основания и гидроксид аммония, соли катионов, обладающие сильным поляризующим действием на анион, например: HgCl<sub>2</sub>, Fe(SCN)<sub>3</sub>.

Слабые электролиты в процессе диссоциации подчиняются закону действующих масс. Между ионами и недиссоциированными молекулами устанавливается равновесие, которое характеризуется константой равновесия, называемой константой диссоциации K<sub>д</sub> (константой ионизации).

Неассоциированные (сильные) электролиты в растворах полностью диссоциированы. Понятие о константе диссоциации неприменимо к сильным электролитам из-за отсутствия в их растворах молекул, находящихся в равновесии с ионами.

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Оборудование: пробирки, штатив, микрошпатель, прибор для испытания электрической проводимости, универсальная индикаторная бумага.

Растворы: хлороводородной кислоты (0,1 М и 2 н.); уксусной кислоты (0,1 М и 2 н.); серной кислоты (0,1 М и 2 н.); гидроксида натрия (0,1 М); гидроксида бария (0,02 М); фенолфталеина.

Сухие вещества: хлорид аммония, сахар, хлорид натрия, ра-мор.

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

### **Опыт 1. Сравнение электрической проводимости раствора**

В прибор для испытания электрической проводимости растворов налейте дистиллированной воды, опустите предварительно промытые дистиллированной водой электроды, включите вилку прибора в электрическую сеть. Загорается ли лампа? Проводит ли вода электрический ток? Внесите в стакан с водой 4–5 микрошпателя измельченного сахара. Является ли проводником раствор сахара? В сухой стакан насыпьте поваренную соль так, чтобы она покрывала дно стакана. Опустите в соль электроды. Проводит ли ток сухая соль? Прилейте в стакан с солью дистиллированной воды и опустите электроды. Что наблюдается?

Исследуйте электрическую проводимость каждого из четырех 0,1М растворов:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ . После каждого испытания выключайте прибор из электрической сети и промывайте электроды дистиллированной водой. Отметьте визуально степень накала лампы. По степени накала лампы сделайте вывод: неассоциированным (сильным) или ассоциированным (слабым) электролитом является растворенное в воде вещество.

Сделайте заключение о типах химической связи в исследуемых соединениях. Запишите уравнения диссоциации электролитов.

## **Опыт 2. Влияние одноименного иона на степень диссоциации слабого электролита (смещение равновесия диссоциации)**

В пробирку налейте разбавленный раствор аммиака и добавьте 2–3 капли фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин приобретает малиновую окраску? Раствор разделите на две части. Одну оставьте для сравнения, а в другую всыпьте немного твердого хлорида аммония и хорошо размешайте. Сравните окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке.

Напишите схему равновесия в растворе аммиака. Объясните изменение цвета раствора, исходя из принципа Ле-Шателье и константы диссоциации. Сделайте вывод о влиянии одноименного иона на степень диссоциации слабого электролита.

## **Опыт 3. Смещение ионного равновесия**

3.1. Равные объемы двух растворов одинаковой концентрации (уксусной кислоты и аммиака) слейте вместе и испытайте электрическую проводимость. Объясните разницу в степени накала лампы в этом случае и в случае прохождения тока через растворы уксусной кислоты и аммиака, взятые отдельно (Опыт 1). Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции.

3.2. Исследуйте отдельно электрическую проводимость 0,02 М раствора серной кислоты и 0,02 М раствора гидроксида бария. Затем исследуйте электрическую проводимость 0,02 М раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в присутствии 0,02 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для этого в прибор для испытания электрической проводимости растворов поместите раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и добавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина. Раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  добавляйте по каплям из пипетки.

Наблюдайте за изменением окраски индикатора и степенью накала лампы. Какова электрическая проводимость раствора в момент исчезновения окраски индикатора (в точке эквивалентности)? Что происходит при добавлении к раствору избытка серной кислоты? Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Сделайте заключение о направлении смещения ионного равновесия.

#### **Опыт 4. Сравнение химической активности сильных и слабых кислот**

В одну пробирку внесите 3–4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты, в другую столько же 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Выберите два приблизительно одинаковых по величине кусочка мрамора, бросьте по одному в каждую пробирку. Какой газ выделяется? В какой пробирке процесс идет с большей скоростью? От концентрации каких ионов зависит скорость выделения газа? В растворе какой кислоты концентрация водородных ионов больше? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Сделайте вывод об относительной химической активности сильных и слабых кислот.

#### **Опыт 5. Приближенное определение рН раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги**

Для приближенного определения рН раствора пользуются универсальными индикаторами, представляющими собой смесь нескольких индикаторов с различными областями перехода окраски, или универсальной индикаторной бумагой. По прилагаемой к ней цветной шкале устанавливают, при каких значениях рН индикаторная бумага окрашивается в тот или иной цвет.

Стеклянной палочкой перенесите 2–3 капли исследуемых 0,1 н. растворов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ) на универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску еще сырого пятна с цветной шкалой. Сделайте вывод о приближенном значении рН растворов сильных и слабых электролитов одинаковой концентрации.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Проводят ли электрический ток следующие системы:  
а) сжиженный хлороводород; б) водопроводная вода; в) дождевая вода; г) расплавленный гидроксид натрия?

2. Увеличится или уменьшится концентрация ионов водорода в растворах кислот при введении в них одноименных анионов:  
а)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; б)  $\text{HCN}$ ; в)  $\text{HNO}_3$ ; г)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

3. Могут ли концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в водных растворах электролитов и неэлектролитов равняться нулю?

4. Присутствие каких анионов наиболее вероятно в растворе ортофосфорной кислоты и чем это объясняется?
5. Покажите, как взаимосвязаны рН, рОН, рК.
6. Вычислите концентрацию  $\text{H}^+$  и рН среды, если концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов равна: 1)  $10^{-8}$  моль / л; 2)  $10^{-2}$  моль / л.
7. Какова концентрация (моль / л)  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ -ионов в растворе, если его рН = 4,3?
8. Вычислите концентрацию  $\text{OH}^-$ -ионов в растворе с рН = 9,4?
9. Как изменяется сила кислот в ряду  $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$  и чем это объясняется? Сравните константы ионизации кислот.
10. Определите значения рН и рОН 0,023 М раствора соляной кислоты.
11. Определите значения рН и рОН 0,002 М раствора хлорноватистой кислоты.

## Лабораторная работа № 2

### ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

*Цель работы:* Изучение реакций гидролиза солей и смещения гидролитического равновесия.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Реакции, протекающие в растворах электролитов, называют ионными. Ионная реакция протекает, если в растворе образуется слабый электролит (в том числе и комплекс), малорастворимое соединение, газ. Ионные реакции могут быть обратимыми и необратимыми. Для определения направления реакции необходимо записать ионно-молекулярное уравнение реакции (слабые электролиты, малорастворимые соединения, газы записываются в уравнениях ионных реакций в молекулярном виде). Равновесие смещается в сторону тех соединений, которые образуют меньше ионов в растворе (с меньшими значениями константы ионизации, ПР, растворимости газов).

В тех случаях, когда малорастворимые вещества, газы, слабые электролиты или комплексы имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, ионное равновесие смещается в сторону наименее растворимых или наименее диссоциированных веществ, т. е. тех соединений, которые образуют меньше ионов в растворе (с меньшими значениями констант ионизации (диссоциации), произведения растворимости, растворимости газов).

К ионным реакциям относятся реакции гидролиза солей.

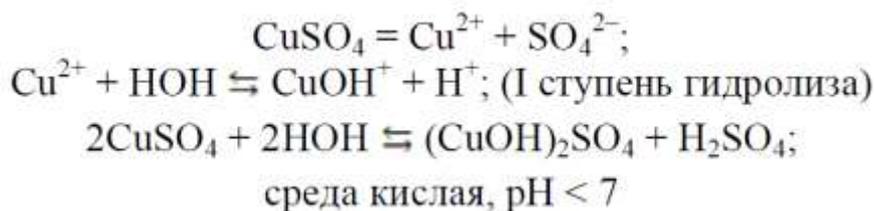
Разложение вещества водой называется гидролизом. Гидролизу подвергаются как ионные, так и ковалентные соединения. Так, ковалентные соединения (карбиды, нитриды, сульфиды и другие) гидролизуются необратимо, соединения, распадающиеся в растворах на ионы (ионные, ковалентные полярные), гидролизуются обратимо. Процесс обменного взаимодействия ионов соли с водой называется **гидролизом солей**. Вследствие связывания ионов соли с ионами воды в малодиссоциирующие соединения (молекулы или ионы) нарушается равновесие диссоциации воды в сторону ее усиления и накопления в растворе ионов  $H^+$  или  $OH^-$ . При этом изменяется рН раствора. Гидролиз солей может быть обратимым и необратимым.

Причиной гидролиза соли является наличие в ней ионов слабого электролита: основания или кислоты. Различают гидролиз соли по:

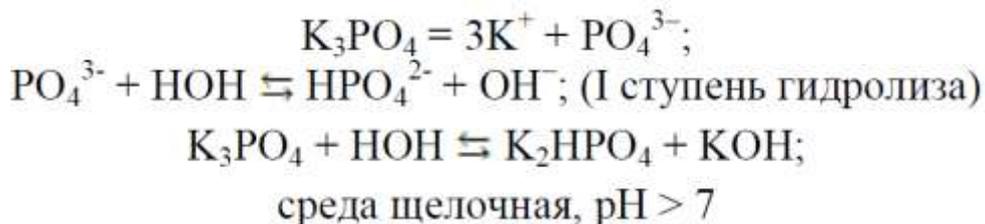
- 1) катиону (катион слабого основания);
- 2) аниону (анион слабой кислоты);
- 3) катиону и аниону (катион и анион слабых электролитов).

Соли, образованные многозарядным катионом или многозарядным анионом, гидролизуются ступенчато с образованием малодиссоциированных гидроксокатионов или гидроанионов. При комнатной температуре, как правило, гидролиз идет по первой ступени. Примеры записи уравнений гидролиза (подчеркнуты ионы, взаимодействующие с водой и являющиеся причиной гидролиза):

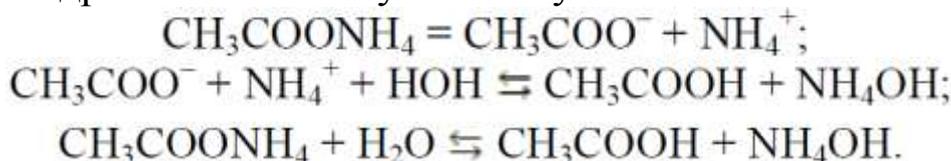
1. Гидролиз по катиону:



2. Гидролиз по аниону:



3. Гидролиз по катиону и аниону:



Соли, образованные катионами слабых оснований и слабыми кислот (оба иона многозарядные), гидролизуются полностью, необратимо.

Количественной характеристикой гидролиза солей являются степень и константа гидролиза.

**Константа гидролиза ( $K_2$ )** – константа равновесия процесса гидролиза.

Например:



$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]}; K_r = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}; K_r = \frac{[\text{HCN}] \cdot K_v}{[\text{CN}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_v}{K_d}$$

Степень гидролиза ( $\alpha$ ) – отношение числа ионов, подвергшихся гидролизу к общему числу ионов в растворе. Для определения реакции среды при гидролизе кислых солей слабых кислот следует иметь в виду, что анион может подвергаться гидролизу и диссоциировать.

Гидролиз по катиону протекает в тем большей степени, чем слабее отвечающее ему основание, т. е. меньше значение константы диссоциации (ионизации) основания.

Гидролиз по аниону протекает в тем большей степени, чем слабее соответствующая аниону кислота, т. е. меньше значение константы диссоциации (ионизации) кислоты. Значения констант диссоциации (ионизации) кислот и оснований приведены в табл. П.1 приложения.

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Оборудование: пробирки, штатив, микрошпатель.

Сухие вещества: ацетат натрия, карбонат натрия, хлорид аммония, сульфат алюминия, хлорид калия, хлорид олова (II).

Растворы: сульфата алюминия (0,05 н.), сульфида натрия (0,05 н.), хлороводородной кислоты (2 н.), гидроксида натрия (2 н.), лорида аммония (0,1 н.), сульфата меди (II) (0,1 н.), сульфата никеля (0,1 н.), хлорида бария (0,1 н.), хлорида цинка (0,1 н.).

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

**Опыт 1. Ионные реакции, протекающие практически необратимо и до конца**

1.1. Получение гидроксидов меди (II) и никеля (II).

Для этого возьмите растворы соответствующих солей и раствор щелочи. Раствор щелочи приливайте по каплям к раствору соли до образования заметного количества осадка. Объясните результат опыта и отметьте цвет осадка. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

1.2. Исходя из соответствующих растворов получите по обменной реакции сульфат бария. Объясните результат опыта и отметьте цвет осадка. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

1.3. Налейте в пробирку 5 капель 0,5 н. раствора хлорида аммония, добавьте 3–5 капель 0,1 н. раствора гидроксида натрия и нагрейте (тяга!). Исследуйте выделившейся газ красной лакмусовой бумагой. Объясните изменение цвета индикатора. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакций.

## **Опыт 2. Амфотерность гидроксида**

Из имеющихся в лаборатории реактивов получите осадок гидроксида цинка, взболтайте полученный осадок и разлейте в две пробирки. В одну из пробирок добавьте раствор соляной кислоты, в другую – раствор гидроксида натрия (избыток). Наблюдайте растворение осадков в обеих пробирках. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций получения гидроксида цинка и его растворения в растворах кислоты и щелочи (в щелочном растворе образуются комплексные ионы  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ).

## **Опыт 3. Реакция среды в растворах солей**

В пяти пробирках растворите в 8–10 каплях дистиллированной воды по 2–3 кристаллика следующих солей: ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и хлорида калия  $\text{KCl}$ . Определите рН растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Сделайте заключение о реакции среды в растворах взятых солей. Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? По какому иону (катиону или аниону) протекает гидролиз? Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. В случае ступенчатого гидролиза напишите уравнение только для первой ступени. Сделайте общие выводы о реакции среды в растворах не гидролизующихся солей и солей, гидролиз которых протекает: а) по катиону; б) по аниону; в) одновременно по катиону и аниону.

## **Опыт 4. Необратимый гидролиз**

По таблице растворимости (табл. П.2 приложения) определите соли, не существующие в растворе, т. е. подвергающиеся полному необратимому гидролизу. К 4–5 каплям раствора сульфата алюминия прибавьте такой же объем соли сульфида натрия. Отметьте выделение сероводорода (по запаху). Как доказать, что выпавший осадок является гидроксидом алюминия? Почему не получился сульфид алюминия? Напишите уравнение реакции с учетом полного гидролиза  $\text{Al}_2\text{S}_3$ .

## **Опыт 5. Смещение гидролитического равновесия**

Внесите в пробирку 8–10 капель дистиллированной воды и один микрошпатель кристаллов хлорида олова (II), перемешайте стеклянной палочкой. Образующийся белый осадок представляет

собой основную соль  $\text{SnOHCl}$ . В результате какого процесса получилась эта соль? Напишите ионно-молекулярное уравнение гидролиза хлорида олова (II). Концентрацию каких ионов в растворе следует увеличить, чтобы подавить гидролиз? Добавьте этих ионов. Растворился ли осадок?

### **Опыт 6. Влияние нагревания на гидролиз ацетата натрия**

К раствору ацетата натрия добавьте 1–2 капли фенолфталеина и нагрейте раствор до кипения. Объясните различие окраски при нагревании и охлаждении раствора.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций между растворами веществ:

- |   |   |
|---|---|
| 1) $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$    | 8) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$                                 |
| 2) $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl}$       | 9) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$                     |
| 3) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HNO}_3$ | 10) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$                             |
| 4) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$     | 11) $\text{K}_2[\text{HgCl}_4] + \text{K}_2\text{S} = \text{HgS} + \dots$ |
| 5) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaI}$  | 12) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$                       |
| 6) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$             | 13) $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$                                |
| 7) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$   | 14) $\text{KHSO}_3 + \text{KOH}$  |

2. Смешивают попарно растворы:

- |  |  |
|--|--|
| 1) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; | 5) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{HCl}$ ;   |
| 2) $\text{BaCl}_2$ и $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;             | 6) $\text{K}_2\text{SO}_3$ и $\text{HCl}$ ;    |
| 3) $\text{KNO}_3$ и $\text{NaCl}$ ;                        | 7) $\text{HCOONa}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; |
| 4) $\text{AgNO}_3$ и $\text{KCl}$ ;                        | 8) $\text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{NaOH}$ .  |

В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих реакций молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

3. Определите реакцию среды растворов, полученных смешиванием 1М растворов следующих реагентов:

- 1)  $\text{HCl} + \text{NaOH}$
- 2)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$
- 3)  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$
- 4)  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- 5)  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}$

4. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HCOONH}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{KHS}$ . Какое значение pH ( $> 7$ ,  $< 7$ ) имеют растворы этих солей?

5. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ .

а) В какую сторону будет смещаться равновесие этих реакций, если к первому раствору прибавить кислоту, а ко второму щелочь?

б) Как влияет на степень гидролиза солей разбавление растворов?

6. Почему при растворении ряда солей в воде, например  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{SnCl}_2$ , раствор подкисляют?

### Лабораторная работа № 3

## ПРОТОЛИТЫ И ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

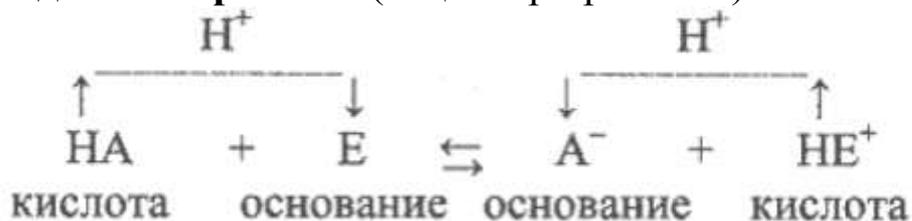
*Цель работы:* Изучение кислотно-основных свойств веществ и протолитических равновесий.

### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Под кислотами и основаниями по теории С. Аррениуса подразумевали растворы электролитов, которые при растворении в воде образуют избыток ионов водорода или гидроксила. Однако в процессе развития химии возникли трудности в определении этих классов соединений. Стало известно, что основные свойства проявляют многие неорганические и органические вещества, не содержащие гидроксильных групп, например аммиак, а также многие органические вещества. Точно также кислотными свойствами обладают многие вещества, не содержащие водорода.

Протонная теория Бренстеда – Лоури объясняет кислотные и основные свойства веществ, происходящими между ними процессами **протолиза** – обмена протонами. Одно из веществ (НА) в функции **кислоты** стремится отдать протоны (донор протонов), вступает в кислотно-основное взаимодействие с другим веще-

ством (Е), выполняющим функцию **основания**, стремящегося **присоединить протоны** (акцептор протонов):



Продукты реакции – новое основание А<sup>-</sup> и новая кислота НЕ<sup>+</sup> (сопряженные с реагентами НА и Е соответственно) также вступают в кислотно-основное взаимодействие между собой. Это делает реакцию обратимой и приводит всю систему в состояние протолитического равновесия.

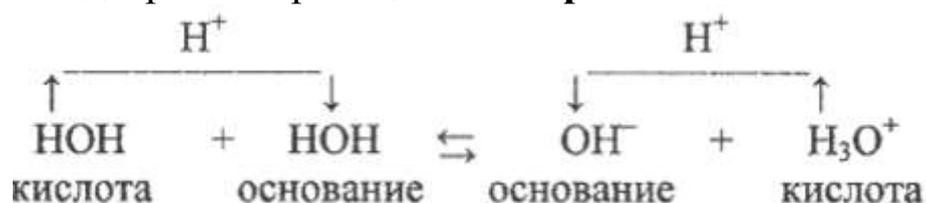
Кислоты и основания, теряющие и приобретающие протоны, азываются **протолитами**.

В протолитическом равновесии всегда принимают участие две сопряженные кислотно-основные пары «кислота-основание». Основной идеей протонной теории кислот и оснований является представление о том, что кислота не выделяет протон самопроизвольно, а участвует в его переносе совместно с основанием, в качестве которого могут выступать и молекулы растворителя.

Примеры сопряжённых пар кислот и оснований (сопряжённая кислота / сопряжённое основание): HCl / Cl<sup>-</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>O / OH<sup>-</sup>; H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sub>2</sub>O; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>; HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> / [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup>.

Все растворители условно можно разделить на две группы: апротонные и протонные (протолиты). Первые не обладают кислотноосновными свойствами (углеводороды, бензол, CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO и др.), а вторые (H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH, HF, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.) являются участниками реакций протолитиза.

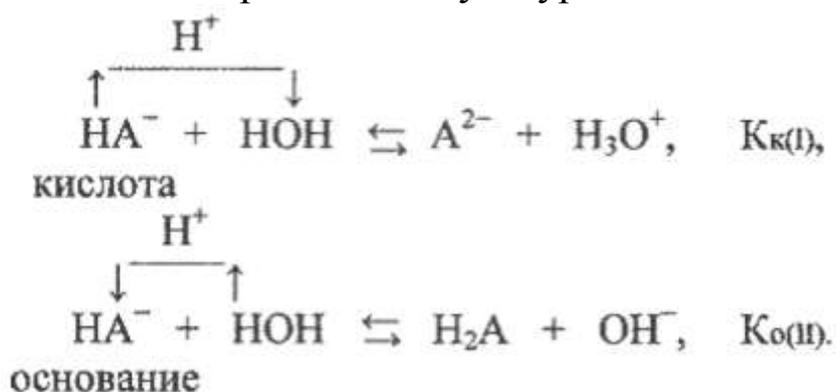
Универсальным жидким растворителем является вода, она способна подвергаться реакции **автопротолитиза**:



Согласно протонной (протолитической) теории, малорастворимые в воде гидроксиды металлов (Cu(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, FeO(OH), CrO(OH) и др.) к слабым основаниям не отно-

сятся. Их водные растворы из-за малой растворимости гидроксидов являются очень разбавленными, и поэтому вещества подвергаются полной электролитической диссоциации, но их растворы содержат ничтожно малое количество ионов  $\text{OH}^-$  в отличие от сильных оснований. Катионы малорастворимых в воде гидроксидов металлов уже при концентрации порядка  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  моль / л образуют в водном растворе сложные аквагидроксокомплексы и коллоидные частицы.

Протолиты, способные к присоединению и отдаче протона, называют **амфолитами** или амфипротонными веществами. Процесс их протолитиза изображается двумя уравнениями:



Все количественные расчёты ведут исходя из предпочтительно протекающей реакции.

Количественной характеристикой обратимых реакций протолитиза является **степень протолитиза**  $\alpha$ , которая является функцией температуры и молярной концентрации протолита  $\alpha = f(T, C_{\text{в}})$ .

$\alpha$  – это отношение равновесной концентрации образовавшихся в протолитической реакции частиц к исходной концентрации протолита:

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{HA}}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_{\text{HA}}}, \\
 \alpha_{\text{A}} = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{A}}} = \frac{10^{\text{pH}-14}}{C_{\text{A}}}$$

В соответствии с законом разбавления Оствальда:

$$K_{\text{к}} = \alpha_{\text{HA}}^2 \cdot C_{\text{HA}},$$

$$K_{\text{о}} = \alpha_{\text{A}}^2 \cdot C_{\text{A}}$$

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Оборудование: спиртовка, пробирки, пипетки, стеклянные палочки.

Индикаторы: универсальная индикаторная бумага, фенолфталеин, дистиллированная вода.

Сухие соли: хлорид железа (III) или сульфат железа (III), хлорид аммония.

Растворы:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 М, конц.),  $\text{HCl}$  (0,1 М, конц.),  $\text{HNO}_3$  (0,1 М),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 М),  $\text{NaOH}$  (0,1 М),  $\text{H}_2\text{S}$  (насыщ.),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (0,1 М),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,01 М),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 М),  $\text{NaHCO}_3$  (0,1 М),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0,1 М),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,1 М),  $\text{ZnSO}_4$  (0,1 М),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 М).

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

### **Опыт 1. Сильные протолиты.**

Выберите в лаборатории водные растворы веществ, подвергающихся необратимому протолизу. К каким классам соединений они относятся? С помощью индикаторов измерьте рН растворов. Запишите уравнения необратимых реакций протолиза веществ.

### **Опыт 2. Слабые кислоты и основания.**

Выберите в лаборатории водные растворы слабых кислот и оснований, измерьте их рН. Запишите уравнения обратимых реакций протолиза этих веществ в водных растворах.

### **Опыт 3. Состояние равновесия при обратимом гидролизе солей.**

На полоски универсальной индикаторной бумаги нанесите по одной капле дистиллированной воды и растворов солей: сульфата натрия, карбоната натрия, сульфата цинка, сульфита натрия. По изменению цвета индикатора сделайте вывод о реакции среды в растворе каждой соли, определите, какие соли подвергаются гидролизу и почему. Запишите уравнения необратимой электролитической диссоциации каждой соли и протолитических реакций катиона или аниона. Укажите, катионы каких солей выполняют функцию слабых кислот, и какие анионы – функцию слабых оснований. Укажите для каждого случая гидролиза сопряженные

пары кислота / основание, приведите значения констант кислотности или основности.

#### **Опыт 4. Степень протолиза в растворах солей.**

На полоски универсальной индикаторной бумаги нанесите по одной капле 0,1 М растворов карбоната и гидрокарбоната натрия. Сопоставьте результаты эксперимента с рассчитанным по справочным данным значением рН, имея в виду, что концентрация солей в растворе равна 0,1 моль / л.

#### **Опыт 5. Смещение протолитического равновесия обратимого гидролиза солей.**

**Опыт 5.1.** Влияние температуры (при постоянной концентрации).

Налейте в пробирку 2–3 капли раствора ацетата натрия и добавьте одну каплю раствора фенолфталеина. Нагрейте раствор до 90–100 °С и наблюдайте появление розовой окраски. Затем охладите пробирку с раствором под струей холодной водопроводной воды до обесцвечивания. Как меняется рН раствора при изменении температуры, если известно, что переход окраски индикатора фенолфталеина происходит в интервале рН 8,2–10,0? Как влияет нагревание и охлаждение на равновесие протолиза? По результатам проведенного опыта сделайте вывод о тепловом эффекте протолиза (эндо- или экзотермический процесс).

**Опыт 5.2.** Влияние концентрации вещества (при постоянной температуре).

В пробирку налейте 3–4 капли 0,01 М раствора хлорида аммония. С помощью универсального индикатора определите значение рН. Затем добавьте немного твердого хлорида аммония и перемешайте раствор. Как изменяется рН раствора? Почему? Каково влияние концентрации вещества на равновесие протолиза?

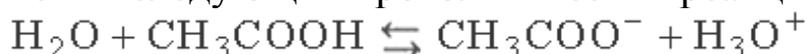
**Опыт 5.3.** Влияние одноимённого иона среды (при постоянной температуре и концентрации).

В пробирке с водой растворите 2–3 кристаллика хлорида железа (III), добавьте по каплям концентрированную серную кислоту (раствор при этом сильно разогревается) и охладите пробирку с раствором под струей холодной водопроводной воды до комнатной температуры. Сделайте вывод о причине обесцвечивания раствора, учитывая, что жёлтый цвет раствора соли желе-

за (III) обусловлен наличием значительного количества ионов  $\text{FeOH}^{2+}$ , гидратированный катион  $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$  почти бесцветен. Будет ли наблюдаться обесцвечивание раствора, если приливать концентрированную соляную кислоту? Проверьте ваш вывод экспериментально.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Покажите стрелками перенос протона в левой и правой частях уравнений следующих протолитических реакций:



Какую функцию выполняет каждая частица в этих реакциях? Составьте сопряженные пары кислота/основание для всех реакций.

2. Составьте в общем виде уравнения протолиза в водном растворе сильной кислоты HA и слабой кислоты HB, сильного основания A и слабого основания B. Какой величиной количественно характеризуются эти реакции? Приведите примеры сильных и слабых кислот и оснований.

3. Составьте уравнения протолитических реакций в водных растворах следующих солей:  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{CsNO}_2$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{Sr}(\text{CN})_2$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ .

Какое значение pH будут иметь эти растворы?

4. Приготовлены водные растворы карбоната, сульфита и нитрита натрия при  $25^\circ\text{C}$ . Оказалось, что для всех растворов pH равно 9. Не проводя расчёта, расположите соли по уменьшению их молярной концентрации в данных растворах.

5. Почему увеличивается pH раствора гидрокарбоната натрия при повышении температуры?

6. Рассчитайте степень протолиза в 0,001 М растворе гидрокарбоната натрия.

7. Определите степень протолиза в 0,002 М раствора хлорноватистой кислоты.

8. Определите степень протолиза азотистой кислоты в разбавленном растворе при 25 °С в присутствии азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль / л.

#### **Лабораторная работа № 4**

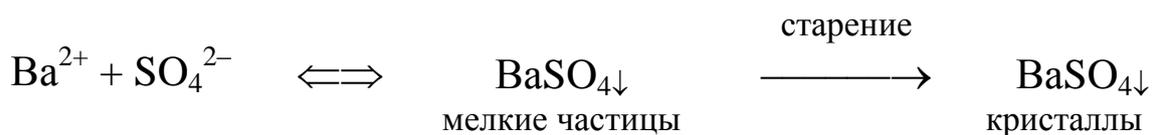
### **ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ**

*Цель работы:* овладение навыками осаждения кристаллических осадков, фильтрования через бумажные фильтры, получения весовой формы прокаливанием, взвешивания на аналитических весах.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Традиционным, непревзойденным по точности методом определения содержания сульфат-ионов является осаждение их хлоридом бария в виде малорастворимого осадка сульфата бария. С определением растворимых сульфатов сталкиваются при анализе многих природных и технических материалов. Сульфат-ион может быть одним из главных компонентов исследуемого вещества, например, в природной воде или в гипсе. В ряде случаев сульфат-ион является примесью, определение которой важно для характеристики технических продуктов – кислот, оснований, солей или минералов. Часто приходится анализировать материалы (например, сульфидные руды, каменный уголь, шлаки, черные и цветные металлы), содержащие сульфидную серу. Для определения общего содержания серы сульфиды окисляют до сульфатов, после чего осаждают и взвешивают в виде сульфата бария.

Первоначально образующийся осадок сульфата бария состоит из частиц слишком маленького размера, в результате такой осадок сложно отделить фильтрованием и промыть. Поэтому важным этапом анализа является старение (созревание) осадка, в процессе которого формируются более крупные кристаллы:



Для увеличения избирательности осаждения сульфат бария осаждают из подкисленных растворов. Однако, если кислотность раствора высокая, то растворимость сульфата бария возрастает настолько, что часть осадка может быть потеряна. Для того чтобы осаждение считалось количественным, потеря массы осадка за счет растворимости не должна превышать абсолютной погрешности взвешивания используемых аналитических весов. Для уменьшения растворимости сульфата бария вводят небольшой избыток осадителя – хлорида бария.

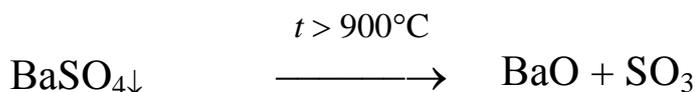
При осаждении сульфата бария роль соосаждения особенно велика. Вместе с ионами бария соосаждаются анионы, что приводит к завышению результатов анализа. Из однозарядных анионов больше всех соосаждаются нитрат-ионы. Соосаждение катионов приводит к занижению результатов, так как у большинства соосажденных сульфатов металлов молярная масса меньше, чем у сульфата бария.

Для получения более крупнозернистого и чистого осадка осаждают сульфат бария следует медленно из горячего разбавленного хорошо подкисленного раствора при постоянном перемешивании. Для лучшего формирования кристаллов и их чистки осадок оставляют для старения.

Мелкокристаллический осадок сульфата бария обычно фильтруют через плотный беззольный бумажный фильтр и промывают несколько раз декантацией. Сульфат бария не пептизируется, поэтому его можно промывать чистой водой. Чтобы потери массы осадка за счет растворимости при промывании были незначимы, следует избегать слишком долгого промывания осадка и прибавления больших объемов промывной жидкости. Для окончательного удаления следов примесей с поверхности осадка, находящегося на фильтре, сульфат бария несколько раз промывают водой до отрицательной реакции на присутствие хлорид-ионов в промывных водах.

Для удаления воды сульфат бария прокаливают при температуре не ниже  $800^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы, при температуре

выше 900 °С может произойти его частичная термическая диссоциация:



Во избежание частичного восстановления сульфата бария углеродом при сжигании фильтра по реакции:



необходим достаточный доступ воздуха.

Описанный метод используют для определения сульфидов, тиосульфатов и других ионов серы в низших степенях окисления, предварительно окисляя их в сульфат-ионы. Персульфат-ионы можно определить в виде сульфата бария после предварительного восстановления до сульфат-ионов.

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Пробирки, штативы.

Растворы: Хлорид бария, 4 %-ный (m / V) раствор, Нитрат серебра, 1 %-ный раствор, подкислен  $\text{HNO}_3$ .

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

### *Методика определения сульфат-ионов*

Рассчитывают объем 4 %-ного раствора хлорида бария, необходимый для осаждения. При этом предполагают, что анализируемый раствор содержит до 0,35 г сульфат-иона.

Вычисленный объем раствора хлорида бария увеличивают в 1,3 раза, так как для достижения полноты осаждения достаточно 30 %-ного избытка осадителя.

### *Подготовка фарфоровых тиглей*

Для выполнения анализа выбирают два фарфоровых тигля. Чистые и сухие маркированные (хлоридом железа) тигли помещают в муфельную печь с помощью тигельных щипцов. Первый раз тигли прокаливают не менее 40 мин при температуре 800 °С. После чего вносят тигельные щипцы в муфельную печь, и, прежде чем взяться ими за тигель, имеющий температуру 800 °С,

нагревают их внутри печи в течение 5–10 с. Тигли достают и ставят сначала в специальную подставку, затем через 10–15 с снимают с эксикатора крышку и с помощью щипцов переставляют в него тигли.

*Тигли охлаждают в эксикаторе до температуры весовой комнаты, затем взвешивают. Результаты взвешивания сразу записывают в лабораторный журнал.*

Для вторичного прокаливания тигли помещают в муфельную печь на 20 мин, после чего охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

*Если вторая масса отличается от первой не более чем на 0,0002 г, то можно считать, что постоянство массы тигля достигнуто, и он готов для выполнения анализа.*

В противном случае, процедуру прокаливания с последующим взвешиванием повторяют еще раз.

*Хранить тигли в открытом эксикаторе недопустимо.*

#### *Осаждение сульфата бария*

Для двух параллельных определений в два подписанных стакана объемом 250–300 мл получают раствор серной кислоты. В каждый стакан помещают стеклянную палочку. Стеклянная палочка – это необходимый инструмент при осаждении, промывании и переносе осадка на фильтр. *Во избежание потери вещества стеклянную палочку не вынимают из стакана до конца анализа.* Анализируемые растворы разбавляют водой до ~100 мл (*воду наливать по палочке*) и нагревают на водяной бане до ~80 °С (появление капель конденсата на стенках стакана).

В два стакана объемом 100–200 мл отмеряют с помощью цилиндра рассчитанный объем 4 %-ного раствора хлорида бария.

Раствор осадителя разбавляют равным объемом воды и нагревают на электрической плитке почти до кипения (*не кипятить*).

Осаждение сульфата бария проводят одновременно в обоих стаканах. Для этого горячий раствор хлорида бария очень медленно, по каплям приливают к горячему раствору серной кислоты, постоянно перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой (*следует избегать касания палочкой стенок и дна стакана*). Во избежание разбрызгивания раствор осадителя следует

приливать по палочке. Не вынимая палочку, стаканы с осадком сульфата бария накрывают листом фильтровальной бумаги и оставляют на горячей водяной бане. Через ~1 час проверяют полноту осаждения сульфат-ионов. Для этого осторожно по стенке стакана или по палочке приливают несколько капель хлорида бария и наблюдают, не появится ли муть в месте соединения капель осадителя с раствором.

Появление мути означает, что полнота осаждения не достигнута и следует добавить еще 2–3 мл осадителя. При достижении полноты осаждения закрытые фильтровальной бумагой стаканы с сульфатом бария оставляют на горячей водяной бане до конца занятия. В конце занятия стаканы с осадком аккуратно переставляют в ящик рабочего стола, желательно на нижнюю полку, чтобы при открывании стола случайно не разлить маточный раствор. Там они будут стоять до следующего занятия.

#### *Фильтрация и промывание сульфата бария*

Плотный беззольный фильтр (синяя лента) складывают соответствующим образом и подгоняют к воронке. Край фильтра должен быть примерно на 1 см ниже верхнего края воронки.

Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива и подставляют под нее чистый стакан. Стакан с осадком подносят к воронке и осторожно, чтобы *ни одна капля раствора не упала мимо фильтра*, достают палочку из стакана, ставят ее почти вертикально над воронкой. Опускают конец палочки в воронку на глубину около 2 см в той части фильтра, где он имеет три слоя. Прислонив носик стакана к палочке, аккуратно декантируют маточный раствор на фильтр, стараясь не взмучивать осадок. Уровень жидкости на фильтре всегда должен быть на ~5 мм ниже его края. Если жидкость проходит через фильтр медленно, то при заполнении фильтра приостанавливают процесс фильтрации. Для этого приводят стакан в вертикальное положение, не убирая его от воронки, осторожно опускают в него палочку, и ставят стакан на стол. По мере освобождения фильтра (*носик воронки всегда должен быть заполнен жидкостью*) процесс фильтрации возобновляют. Во избежание потери осадка следят за тем, чтобы палочка не скатывалась в носик стакана. Когда большая часть прозрачной жидкости пройдет сквозь фильтр, а осадок почти весь останется в стакане, фильтрат из стакана, стоящего под воронкой,

выливают. Осадок сульфата бария промывают в стакане 2–3 раза декантацией.

Для этого добавляют из промывалки 15–20 мл воды, палочкой перемешивают осадок и после его оседания как можно полнее декантируют промывную жидкость на фильтр. Фильтрат из стакана, стоящего под воронкой, выливают.

Взмучивая осадок с помощью небольших порций воды и не давая ему отстаиваться, переносят осадок по палочке на фильтр.

Когда в стакане останется совсем незначительное количество осадка, которое уже не переносится с помощью воды, маленьким кусочком беззольного фильтра обтирают палочку и помещают этот кусочек в фильтр с осадком. Для перенесения частиц осадка, оставшихся на стенках стакана, с помощью палочки протирают стакан внутри другим *маленьким* влажным кусочком беззольного фильтра, после чего переносят этот кусочек в фильтр с осадком.

После перенесения осадка на фильтр следует внимательно осмотреть стенки стакана, чтобы убедиться, что осадок перенесен количественно, т.е. в стакане нет следов осадка.

Осадок на фильтре промывают 3–4 раза водой, направляя струю из промывалки на верхнюю часть фильтра, смывая осадок при этом в конус фильтра. Каждую последующую порцию воды прибавляют после полного стекания предыдущей, так как целью промывания является удаление примесей с промывной жидкостью, а не их разбавление. *Последние промывные воды* проверяют на полноту промывания осадка, т. е. на отсутствие хлорид-ионов в фильтрате.

Для этого в пробирку помещают 2–3 капли фильтрата и 2–3 капли раствора нитрата серебра. Полнота промывания достигнута, если в пробирке не образуется осадок хлорида серебра.

#### *Получение весовой формы сульфата бария*

После того как осадок отмыт от примесей, промывной жидкости дают полностью стечь, и фильтр с осадком слегка подсушивают. Для этого воронку с осадком накрывают листом фильтровальной бумаги, на котором написана фамилия студента, и на несколько минут помещают в сушильный шкаф с температурой 100–120 °С.

Фильтр после подсушивания должен оставаться слегка влажным. Пересохший фильтр становится ломким, его тяжело перенести в тигель без потерь осадка. Края подсушенного фильтра осторожно отделяют от стенок воронки, соединяют друг с другом и загибают к центру, полностью закрывая осадок. Фильтр с осадком помещают в тигель, доведенный до постоянной массы. Для озоления фильтра тигель с осадком берут с помощью тигельных щипцов и вносят в открытую муфельную печь. Для предотвращения потери осадка нельзя сразу же помещать его в зону с высокой температурой. Чтобы потери осадка не произошло, тигель не ставят на дно печи, до тех пор, пока фильтр полностью не озолится. Когда вся влага будет удалена, фильтр постепенно начнет обугливаться. Во избежание восстановления сульфата бария углем следует обеспечить хороший доступ воздуха, для этого тигель держат неглубоко в печи и чуть-чуть наклоненным наружу. В процессе озоления фильтр не должен загораться во избежание выброса частиц осадка. Если же загорание фильтра произойдет, то тигель немедленно достают из муфельной печи в специальную подставку и плотно закрывают крышкой. Когда горение прекратится, крышку убирают и снова вносят тигель в муфельную печь. После того как фильтр полностью обуглится, и дым перестанет выделяться, тигель с осадком помещают в муфельную печь с температурой 800 °С и доводят до постоянной массы так же, как это описано ранее для пустых тиглей (первое прокаливание – 40 мин, повторные – 20 мин).

*Результаты взвешивания сразу записывают в лабораторный журнал.*

#### *Представление результатов анализа*

Результаты измерения массы пустого тигля (доведенного до постоянной массы) и тигля с осадком (также доведенного до постоянной массы) заносят в журнал. Рассчитывают массу осадка ( $m_{\text{BaSO}_4}$ ) и гравиметрический фактор ( $F = M(\text{SO}_4^{2-})$ ). Содержание сульфат-ионов рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{BaSO}_4} \cdot F.$$

Результат двух параллельных определений вместе с кратким отчетом сдают преподавателю для проверки.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сущность гравиметрического анализа. Классификация. Его основные достоинства и недостатки.

2. Кратко охарактеризуйте метод осаждения. Какие вещества можно определять методом осаждения? Приведите пример.

3. Чем отличаются условия осаждения кристаллических осадков от аморфных?

4. Определить процентное содержание серы в образце угля, влажность которого составляет 1,30 %. Для анализа взята воздушно-сухая навеска угля 0,8460 г, после соответствующей обработки получено 0,1025 г  $\text{BaSO}_4$  (гравиметрическая форма).

5. В растворе сульфата железа (III) железо осадили в виде гидроксида железа (III) и прокалили. Масса прокалённого осадка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  оказалась равна 0,3288 г. Написать уравнения реакций и вычислить массу ионов железа в растворе.

6. Для анализа раствора сульфата алюминия взяли 50 см<sup>3</sup> и осадили сульфат-ионы в виде сульфата бария. Масса  $\text{BaSO}_4$  оказалась равной 0,2640 г. Вычислить массовую долю ионов бария в растворе.

7. При анализе навески апатита массой 0,1112 г было получено 0,9926 г осадка  $(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ . Вычислить массовую долю фосфора и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в этой пробе.

8. Для анализа взяли 0,1534 г технического сульфата натрия и после обработки хлоридом бария получили 0,2233 г сульфата бария. Рассчитать массовую долю сульфата натрия во влажной и сухой навеске соли, если влажность составляет 4,25 %.

## Лабораторная работа № 5

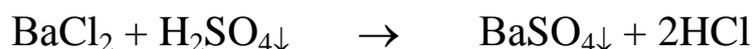
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДА БАРИЯ В ОБРАЗЦАХ

*Цель работы:* изучить методику определения содержания бария в соли хлорида бария, научиться получать кристаллические осадки и определять содержание бария в соли хлорида бария.

Рассчитывать ошибку определения содержания бария в растворе его соли.

### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

При гравиметрическом определении бария в растворах его солей барий осаждают в виде сульфата разбавленной серной кислотой:



Сульфат бария хорошо соответствует требованиям, предъявляемым к осадкам. Его произведение растворимости равно  $1,1 \cdot 10^{-10}$ . Он практически нерастворим в кислотах, имеет строго определенный состав, соответствующий молекулярной формуле  $\text{BaSO}_4$ . Так как при прокаливании состав сульфата бария не меняется, то это соединение является и весовой формой, т.е. в данном определении весовая форма совпадает с осаждаемой. Осаждение  $\text{BaSO}_4$  затрудняют следующие его свойства: кристаллы его очень мелкие и при фильтровании могут проходить через поры фильтра, поэтому при осаждении  $\text{BaSO}_4$  надо заботиться об укрупнении кристаллов, кроме того, кристаллы  $\text{BaSO}_4$  легко загрязняются посторонними ионами из раствора.

Важным условием укрупнения кристаллов и их чистоты является медленное прибавление осадителя. Кроме того, осаждение  $\text{BaSO}_4$  проводят в присутствии небольшого количества  $\text{HCl}$ , препятствующей загрязнению осадка. Укрупнению кристаллов способствует также нагревание. Однако в конце осаждения некоторое повышение растворимости  $\text{BaSO}_4$  за счет нагревания и подкисления надо устранить, поэтому осаждение заканчивают на холоду.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Весы аналитические, печь муфельная, эксикатор, плитка электрическая, бюкс, щипцы тигельные, стакан химический, палочка стеклянная, воронка, цилиндр, тигель, фильтр «синяя лента».

Растворы:  $\text{HCl}$  (2 моль /  $\text{дм}^3$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 моль /  $\text{дм}^3$ ), соль  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Навеску хлорида бария массой 0,4–0,5 г отвешивают в бюкс на аналитических весах, количественно переносят в стакан вместимостью 400  $\text{см}^3$  (ополаскивание бюкса 2–3 раза дистиллированной водой). Разбавляют раствор до объема 100  $\text{см}^3$  дистиллированной водой.

К полученному раствору добавляют цилиндром 3–4  $\text{см}^3$  раствора  $\text{HCl}$  (2 моль /  $\text{дм}^3$ ) и нагревают до 80–90 °С (запотевание стенок стакана). Снимают раствор и очень медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании приливают к нему 25  $\text{см}^3$  горячего раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 моль /  $\text{дм}^3$ ). Дают осадку осесть и проверяют полноту осаждения. Для этого добавляют несколько капель раствора серной кислоты и наблюдают – не появятся ли муть. В случае появления мути прибавляют еще 5  $\text{см}^3$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снова проверяют на полноту осаждения. Накрывают стакан с осадком чистым листом бумаги и оставляют стоять на некоторое время.

Фильтрование производят через плотный беззольный фильтр («голубая лента»). Осторожно по стеклянной палочке сливают раствор на фильтр, не взмучивая осадка. Когда из стакана будет слит весь раствор, начинают промывать осадок декантацией. Для этого наливают в стакан 20–30  $\text{см}^3$  холодной дистиллированной воды, слегка подкисленной  $\text{HCl}$ . Размешивают осадок стеклянной палочкой и дают отстояться. Прозрачный раствор сливают на фильтр. Промывание декантацией повторяют 2 раза, после чего осадок количественно переносят на фильтр. На фильтре осадок промывают холодной водой для удаления иона  $\text{Cl}^-$ .

Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают, обугливают и прокаливают до постоянной массы, при температуре 800 °С. Рассчитывают процентное содержание бария в соли  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Весовой формой является сульфат бария  $\text{BaSO}_4$ .

## Технологическая карта

№ п/п	Порядок работы	Инструктивные указания и технические требования	Оборудование, посуда и реактивы
1	Подготовка тигля (90 мин)	Помыть и высушить тигель. Затем поставить тигель в муфельную печь на 60 мин при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Охладить тигель в эксикаторе. После этого взвешивают тигель на аналитических весах.	Печь муфельная, весы аналитические, тигель, щипцы, эксикатор
2	Взятие и растворение навески (30 мин)	Поместить в бюкс около 0,5 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , взвесив соль сначала на весах теххимических, затем на аналитических. Навеску количественно перенести в стакан на $400\text{ см}^3$ , разбавить раствор до $100\text{ см}^3$ дистиллированной водой	Весы аналитические, бюкс, химический стакан, стеклянная палочка, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дистиллированная вода
3	Осаждение (40 мин)	К полученному раствору добавить цилиндром $3\text{--}4\text{ см}^3$ раствора $\text{HCl}$ , нагреть, не доводя до кипения. В стакан цилиндром отобрать $25\text{ см}^3$ раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тоже нагреть. Снять с плитки раствор $\text{BaCl}_2$ и очень медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании прилить горячий раствор $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Дать осадку осесть и проверить полноту осаждения. Для этого по стенке стакана с осадком добавить несколько капель $\text{H}_2\text{SO}_4$ и посмотреть – не появится ли муть. В случае появления мути прибавить еще $5\text{ см}^3$ кислоты и снова проверить на полноту осаждения. Накрыть стакан чистым листом бумаги и оставить до следующего дня.	Химический стакан – 2 шт., стеклянная палочка, мерный цилиндр – 2 шт., плитка электрическая, раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , раствор соляной кислоты $\text{HCl}$ с $(2\text{ моль} / \text{дм}^3)$ раствор серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4$ $(0,5\text{ моль} / \text{дм}^3)$
4	Фильтрация	Фильтрация производить через	Химический ста-

	и промывание осадка (90 мин)	плотный беззольный фильтр «синяя лента». Нужно хорошо вставить фильтр в воронку, плотно прижав его к стеклу. Затем осторожно слить раствор на фильтр, не взмучивая осадка. Когда из стакана будет слит весь раствор, промыть осадок декантацией. Для этого налить в стакан 20–30 см <sup>3</sup> дистиллированной воды, добавить 3–4 капли HCl. Размешать осадок стеклянной палочкой, дать отстояться. Прозрачный раствор слить на фильтр. Промывание повторить 2–3 раза, после чего осадок количественно перенести на фильтр. На фильтре осадок промыть 30 мл воды для удаления ионов Cl <sup>-</sup> .	кан, стеклянная палочка, мерный цилиндр, пипетка, воронка, коническая колба, фильтр обеззоленный «синяя лента» Раствор соляной кислоты (HCl) с (2 моль / дм <sup>3</sup> ) дистиллированная вода
5	Высушивание и прокаливание (40 мин)	Поместить фильтр с осадком в подготовленный тигель, поставить в муфельную печь при температуре 600 °С на 20 мин. Затем поместить тигель в эксикатор. После охлаждения взвесить тигель на аналитических весах. Записать массу тигля и снова поставить в муфельную печь на 10 мин, охладить и снова взвесить. Если разность между взвешиваниями не превышает 0,0002 г, можно считать, что осадок доведен до постоянной массы. Если разность больше, то операцию по прокаливанию повторяют до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса.	Аналитические весы, тигель, осадок BaSO <sub>4</sub>
6	Расчет результатов анализа (30 мин)	Вычислить содержание бария в соли хлорида бария (%). Рассчитать ошибку, оформить отчет	

## Форма записи результатов

Проба № 1	Проба № 2
Взятие навески $g_1 =$	Взятие навески $g_2 =$
Доведение тигля до постоянной массы $m_{1T} =$	Доведение тигля до постоянной массы $m_{2T} =$
Сушка и прокалывание тигля с осадком $m_{1oc} =$	Сушка и прокалывание тигля с осадком $m_{2oc} =$
Расчет массы осадка $m_1 = m_{1oc} - m_{1T} =$	Расчет массы осадка $m_2 = m_{2oc} - m_{2T} =$
Расчет процентного содержания вещества $F_{BaSO_4/Ba} = \frac{A(Ba)}{M(BaSO_4)} =$ $X_1 = \frac{m_1 \cdot F \cdot 100\%}{g_1} =$	Расчет процентного содержания вещества $F_{BaSO_4/Ba} = \frac{A(Ba)}{M(BaSO_4)} =$ $X_2 = \frac{m_2 \cdot F \cdot 100\%}{g_2} =$
Расчет среднего содержания вещества	
$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2} =$	
Расчет теоретического содержания бария в соли	
$M(BaCl_2 \cdot 2H_2O) - 100\%$	
$A(Ba) - X_T$	$X_T = \frac{A(Ba) \cdot 100\%}{M(BaCl_2 \cdot 2H_2O)} =$
Расчет ошибок	
Абсолютная $D_a =  X_{\text{ср}} - X_m  =$	
Относительная $D_o = \frac{D_a \cdot 100\%}{X_m} =$	
Вывод:	

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называют гравиметрическим методом анализа?
2. Перечислите основные операции метода осаждения?
3. Какие законы лежат в основе гравиметрического метода анализа?
4. Перечислите достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа?

5. Какие химические реакции могут лежать в основе гравиметрического метода анализа?
6. Где применяется гравиметрический метод анализа?
7. Какие методы гравиметрического анализа Вы знаете?
8. Перечислите требования, предъявляемые к весовой форме?
9. Какие виды осадков Вы знаете?
10. С какой точностью взвешиваются бюксы и тигли в гравиметрическом методе анализа?

## **Лабораторная работа № 6**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) В РАСТВОРЕ**

*Цель работы:* Освоить методику гравиметрического метода анализа. Определить содержание железа в исследуемом растворе

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

*Гравиметрическим* анализом называют метод количественного анализа, основанный на определении количественного состава анализируемого вещества путем прямого измерения массы взвешиванием.

Гравиметрические определения можно разделить на три *основных типа*.

К *первому типу* относят такие гравиметрические определения, при выполнении которых определяемую *составную часть* количественно *выделяют* из анализируемого раствора и *взвешивают*.

Например, так определяют *массовую долю золы* в каменном угле. Для выполнения этого анализа навеску угля сжигают в тигле, остаток прокаливают и взвешивают образовавшуюся *золу*. Зная массу навески угля и массу золы, составляют пропорцию и определяют зольность ко *второму типу* определений относят такие, при выполнении которых *определяемую составную часть*

полностью удаляют, а остаток взвешивают. Таким способом определяют влажность материалов.

При выполнении определений *третьего типа* составную часть количественно связывают в такое химическое соединение, в виде которого она может быть выделена и взвешена. Состав этого соединения должен быть строго определенным, т.е. точно выражаться химической формулой, быть устойчивым и чистым. Соединение, в виде которого определяемую часть взвешивают, называют *гравиметрической формой*.

Перед определением какой-либо составной части анализируемого вещества из навески взятого образца должны быть тщательно удалены другие составные части, ведущие себя в процессе данного анализа так же, как и определяемая, или приняты меры, не допускающие выделения этих сопутствующих составных частей вместе с определяемой.

В гравиметрическом анализе характерной для гравиметрических определений *третьего типа* является операция *осаждения*. Цель *осаждения* – количественно перевести определяемую составную часть в определенное малорастворимое химическое соединение в *осаждаемую форму*. Достичь абсолютной полноты осаждения невозможно, но возможно настолько снизить потери осадка, чтобы они составляли не больше нескольких сотых долей процента, поэтому к осаждаемой форме предъявляются следующие требования:

- растворимость не должна превышать  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  моль / л, т. е. в растворе после осаждения не должно оставаться более 0,1 мг определяемого элемента;

- осадок должен быть по возможности крупнокристаллическим. Он должен быть в форме, удобной для отделения его от раствора;

- осадок не должен поглощать из раствора различные примеси;

- осадок должен иметь постоянный состав;

- осаждаемая форма должна легко и полно превращаться в гравиметрическую форму.

Приведенные требования являются определяющими при выборе *осадителя*, т. е. того вещества, добавление которого переводит в осадок определяемую составную часть.

При выборе *осадителя* необходимо учитывать, что осадок должен иметь как можно *меньшую растворимость*.

Образование осадка происходит тогда, когда *произведение концентраций превысит величину ПР* осаждаемого соединения при данной температуре. Прибавление избытка осадителя вызывает значительное понижение растворимости и способствует полноте осаждения.

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Реактивы, посуда, инструменты: раствор гидроксида аммония 10 %; раствор 2 М  $\text{HNO}_3$ ; 2 % раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; стакан вместимостью 250 мл; воронка; мерный цилиндр, промывалка; бумажные фильтры, тигель фарфоровый; эксикатор; муфельная печь; аналитические весы.

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

1. В стаканчик с анализируемым раствором мерным цилиндром прибавляют 10 мл дистиллированной воды, раствор нагревают почти до кипения (но не кипятят).

2. Добавляют по каплям при перемешивании 1–2 мл 6 н. раствора азотной кислоты и продолжают нагревание ещё 3–5 мин.

3. Добавляют в раствор 50 мл горячей воды и осадитель  $\text{NH}_4\text{OH}$  10 % до появления в растворе явного запаха аммиака. Осадитель прибавляют быстро, и раствор перемешивают стеклянной палочкой.

4. Содержимое стакана ещё раз тщательно перемешивают, прибавляют 100 мл горячей дистиллированной воды и дают ему отстояться 5 мин. Проверяют полноту осаждения, осторожно добавляя 1–2 капли  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Если осаждение полное, *муть* при добавлении аммиака *не появляется*. При появлении мути добавляют ещё 10 % раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ , затем приступают к фильтрованию.

5. Проверяют полноту осаждения, осторожно добавляя 1–2 капли  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Если осаждение полное, *муть* при добавлении аммиака *не появляется*. При появлении мути добавляют ещё 10 % раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ , затем приступают к фильтрованию.

6. Вставляют в воронку фильтр средней плотности (белая лента) диаметром 9 мм, смачивают его водой и проверяют, чтобы он плотно прилегал к поверхности воронки в верхней её части.

7. Сливают осторожно по стеклянной палочке жидкость над осадком, не взмучивая осадок.

8. Промывают, оставшийся в стаканчике осадок, *декантацией*. Для этого приливают к нему около 10 мл горячей воды, взбалтывают осадок с жидкостью, дают осадку отстояться и снова сливают жидкость над осадком.

9. Повторяют промывание ещё 2–3 раза.

10. Приливают к оставшемуся в стаканчике осадку 5–7 мл воды и, взболтав его, переливают жидкость с осадком в фильтр. Частицы, осадка, оставшиеся на стакане и палочке, снимают кусочками беззольного фильтра и переносят также в воронку.

11. Промывают осадок на фильтре. Для этого из промывалки наливают горячую воду так, чтобы её уровень был ниже края фильтра на 5–7 мм.

12. Промывают осадок на фильтре 2–3 раза, каждый раз после полного стекания промывной жидкости.

13. Промытый осадок с фильтром переносят в, предварительно прокаленный и взвешенный, фарфоровый тигель и ставят на плитку для подсушивания и обугливания фильтра.

14. Переносят тигель с осадком в муфельную печь, где при температуре 800–1000 °С, он прокаливается.

15. Прокаленный осадок в тигле переносят в эксикатор и оставляют до охлаждения. Охлажденный до комнатной температуры тигель с осадком взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. По разности масс тигля с осадком и чистого тигля находят массу осадка.

16. Записывают в рабочий журнал результаты взвешивания. Рассчитывают массу осадка  $Fe_2O_3$ :

$$m_{\text{осадка}} = m_{\text{тигля с осадком}} - m_{\text{тигля}},$$

массу железа (г) рассчитывают по формуле:

$$m_{Fe} = m_{Fe_2O_3} \cdot F, \text{ где } F = \frac{2 \cdot M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}},$$

Найденное значение сравнивают с теоретическим (у преподавателя) и находят абсолютную и относительную погрешность определения:

абсолютная погрешность  $\Delta = m_{\text{Fe}_{\text{нст}}} - m_{\text{Fe}_{\text{получ}}}$

относительная погрешность  $\bar{\Delta} = \frac{\Delta \cdot 100\%}{m_{\text{теор}}}$

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. На чем основано гравиметрическое определение железа (III)?
2. Какова структура осадка гидроксида железа?
3. Какие требования соблюдают при осаждении гидроксида железа?
4. Почему осаждение ведется из нагретых растворов?
5. Какой электролит-коагулятор добавляется при осаждении железа?
6. Почему осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  необходимо отфильтровывать сразу после осаждения?
7. Какой фильтр выбирается для фильтрования осадка? Почему?
8. Что такое декантация?
9. Почему перед прокаливанием осадка необходимо его высушивание?
10. Для каких целей используется эксикатор?
11. Какое соединение получается после прокалывания гидроксида железа?

### **Лабораторная работа № 7**

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ**

*Цель работы:* освоить методику гравиметрического анализа. Определить содержание алюминия в растворе.

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Метод определения алюминия в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — один из наиболее распространенных при определении содержания алюминия в почвенной вытяжке. Сущность его состоит в том, что к горячему исследуемому раствору прибавляют хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и осаждают ион  $\text{Al}^{3+}$  аммиаком. Учитывая протолит соли алюминия, происходящие при этом процессы можно изобразить уравнениями:



Большой избыток аммиака может частично растворить осадок амфотерного гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Поэтому  $\text{Al}^{3+}$  осаждают очень разбавленным раствором аммиака с массовой долей  $\text{NH}_3$  2 %, прибавляя его по каплям и только до очень слабого запаха. К тому же диссоциацию основания подавляют введением в раствор хлорида аммония. Чтобы избежать избытка аммиака, иногда к раствору приливают индикатор метиловый красный и заканчивают прибавление аммиака при переходе окраски из красной в желтую (рН 6,2).

Присутствие в растворе хлорида аммония и нагревание необходимы для того, чтобы осадок не пептизировался. Промывают его также горячим раствором электролита-коагулятора, иначе  $\text{Al}(\text{OH})_3$  будет пептизироваться и проходить через фильтр.

Гравиметрической формой является оксид алюминия:



Прокаливание ведут при температуре 1000—1200 °С. При более низких температурах образуется оксид алюминия, обладающий заметной гигроскопичностью и изменяющий свою массу при хранении и взвешивании.

## ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Приборы: плитка, водяная баня, термический стакан, муфельная печь, тигли, сушильный шкаф, аналитические весы.

Растворы: хлорид алюминия,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10%),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2%), метиловый красный, рыхлый беззольный фильтр (черная или красная лента),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (3%),  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

**Ход определения.** 1. *Осаждение.* В химический стакан вместимостью 250 мл переносят для анализа некоторое количество раствора хлорида алюминия. Разбавляют раствор водой приблизительно до 125 мл, приливают 5 мл раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с массовой долей 10 % и нагревают на асбестированной сетке почти до кипения (примерно до  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ). Затем осторожно осаждают ион  $\text{Al}^{3+}$  раствором аммиака с массовой долей 2 %, прибавляя его по каплям до едва ощутимого запаха и хорошо перемешивая раствор. Чтобы исключить растворение амфотерного гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , добавляют к раствору 1—2 капли метилового красного и приливают раствор аммиака с массовой долей 2 % до изменения окраски в желтую от одной его капли. Закончив осаждение, дают осадку отстояться 2—3 мин при слабом нагревании.

2. *Фильтрация и промывание.* Поскольку осадок гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  может пептизироваться, фильтрация и промывание проводят при температуре, близкой к  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Для этого стакан с осадком постоянно держат на горячей водяной бане.

Для фильтрации используют рыхлый беззольный фильтр (черная или красная лента) диаметром 9 см, смочив его на воронке горячей водой. Когда жидкость над осадком осветлится, осторожно декантируют ее на фильтр, не взмучивая осадка. Промывают осадок в стакане путем декантации, используя в качестве промывной жидкости разбавленный раствор электролита-коагулятора (к 500 мл воды прибавляют 15 мл раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с массовой долей 3 % и 10—15 капель раствора аммиака с массовой долей 2 %). Промывание повторяют 4—5 раз, наливая в стакан приблизительно по 50 мл кипящей промывной жидкости. Затем количественно переносят осадок на фильтр и продолжают промывать горячей промывной жидкостью до отрицательной реакции фильтрата на ион  $\text{Cl}^-$  с нитратом серебра (в присутствии  $\text{HNO}_3$ ).

Для проверки полноты осаждения  $\text{Al}^{3+}$  используют фильтрат после декантации раствора с осадка на фильтр. Приливают к нему 5 капель 2 н. соляной кислоты, нагревают до кипения и прибавляют по каплям раствор аммиака с массовой долей 2 % до слабого запаха. Если через 5 мин после этого осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не появится, то раствор отбрасывают, так как полнота осаждения  $\text{Al}^{3+}$  достигнута. В противном случае осадок отфильтровывают, промывают и присоединяют к осадку на фильтре.

Операции осаждения, фильтрации и промывания нужно выполнить в одно занятие.

3. *Высушивание и прокаливание.* Фильтр с осадком высушивают в шкафу и озоляют в тигле, доведенном до постоянной массы. Сжигание проводят на электроплитке. Затем переносят тигель в муфельную печь и прокаливают при 1200 °С или выше. Получающийся при этом оксид алюминия не должен быть гигроскопичным. Однако, доводя тигель с осадком до постоянной массы, старайтесь все взвешивания делать возможно быстрее.

4. *Вычисления.* Зная массу полученного осадка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вычисляют содержание алюминия:

$$x = m_{\text{ос}}(2A_{\text{rAl}} / M_{\text{rAl}_2\text{O}_3}) = m_{\text{ос}}(2 \cdot 26,98 / 101,96) = m_{\text{ос}} \cdot 0,5292 \text{ г Al},$$

где  $m_{\text{ос}}$  — масса  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , г; 0,5292 — фактор пересчета  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на Al.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в гравиметрическом анализе?
2. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных веществ. Что такое форма осаждения и гравиметрическая форма?
3. Чем следует осаждать ионы  $\text{Ca}^{2+}$  — раствором  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ? Почему ионы  $\text{Ba}^{2+}$  осаждают серной кислотой, а не раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?
4. Что такое соосаждение? Каковы его причины?
5. Какими свойствами осадков руководствуются при выборе промывной жидкости?
6. Что значит прокалывать тигель до постоянной массы?
7. Какую навеску сульфата железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  следует взять для определения в нем железа в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (считая норму осадка равной ~0,2 г)?  
*Ответ:* 0,7 г.
8. Какой объем 1 н. раствора  $\text{BaCl}_2$  потребуется для осаждения иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , если растворено 2 г медного купороса с массовой долей примесей 5 %? Учтите избыток осадителя.  
*Ответ:* 23 мл.
9. Какой объем 0,1 н.  $\text{HCl}$  потребуется для осаждения серебра из навески  $\text{AgNO}_3$  массой 0,6 г?  
*Ответ:* ~53 мл (с полуторным избытком).
10. Какой объем 0,5 н. раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  потребуется для осаждения иона  $\text{Ca}^{2+}$  из раствора, полученного при растворении 0,7 г  $\text{CaCO}_3$ ?  
*Ответ:* ~42 мл (с полуторным избытком).
11. Вычислите массовую долю (%) гигроскопической воды в хлориде натрия по следующим данным: масса бюкса 0,1282 г; масса бюкса с навеской 6,7698 г; масса бюкса с навеской после высушивания 6,7506 г.  
*Ответ:* 3,01 %.

## Лабораторная работа № 8

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ 0,1 н РАСТВОРА NaOH И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО ТИТРА

*Цель работы:* изучить титриметрический метод анализа. Приготовить раствор NaOH точно заданной концентрации.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Приготовить раствор NaOH точно заданной концентрации путем растворения навески твердой щелочи в воде невозможно. Это объясняется тем, что щелочь (даже марки ч.д.а. или х.ч.) содержит примеси, а при хранении щелочь дополнительно загрязняется карбонатами, так как реагирует с углекислым газом воздуха. Поэтому для приготовления титрованного раствора предварительно рассчитывается навеска щелочи, необходимая для приготовления определенного объема раствора заданной концентрации. Принимая во внимание наличие примесей в щелочи, рассчитанную навеску увеличивают на 10 %.

Навеску щелочи ( $g$ ), необходимую для приготовления раствора, рассчитывают по формуле:

$$g = \frac{N \cdot V \cdot M_f}{1000}$$

где  $N$  – нормальная концентрация раствора щелочи, моль экв / л;

$V$  – объем раствора щелочи заданной концентрации, мл;

$M_f$  – молярная масса эквивалента NaOH.

Молярная масса эквивалента NaOH равна его молярной массе:  $M_f = M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г / моль}$ .

#### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

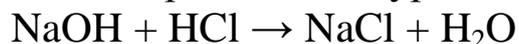
NaOH марки ч.д.а. или х.ч.; 0,1 %-ный раствор индикатора метилового оранжевого; 0,1 н. раствор HCl; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 200 мл; воронка; коническая колба вместимостью 250 мл; палочка стеклянная; стакан химический ( $V = 200 \text{ мл}$ ); фильтр беззольный «синяя лента»; теххимические весы.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Навеску щелочи, рассчитанную по формуле, увеличивают а 10 % и взвешивают на технoхимических весах с точностью до 0,1 г.

Навеску количественно переносят в стакан и растворяют в Прокипяченной дистиллированной воде. Воду кипятят для освобождения от углекислого газа. Поскольку раствор щелочи содержит карбонат натрия, его удаляют, добавляя при перемешивании 5 мл 10 %-ного раствора  $\text{BaCl}_2$ . Через 10 мин раствор фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента» в мерную колбу. Осадок а фильтре промывают 2–3 раза водой и отбрасывают. Воронку омывают водой из промывалки и вынимают из колбы. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

С помощью пипетки отбирают аликвотную часть приготовленного раствора щелочи, переносят в коническую колбу, прибавляют 2 – 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют одержимое колбы из бюретки 0,1 н. раствором соляной кислоты о перехода желтой окраски раствора в оранжевую. По бюретке делают точный отсчет объема израсходованного раствора. Нейтрализация щелочи кислотой протекает по уравнению реакции:



Титрование аликвотных порций щелочи повторяют несколько раз до получения не менее трех сходимых результатов. Для расчетов берут среднее значение объема соляной кислоты, израсходованной на титрование порции щелочи.

Полученные и необходимые для расчетов данные (по соляной кислоте) заносятся в лабораторный журнал. Они используются для расчета нормальности ( $N_{\text{NaOH}}$ ), титра ( $T_{\text{NaOH}}$ ) и поправочного коэффициента ( $K_{\text{NaOH}}$ ) раствора щелочи по формулам:

$$N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} / V_{\text{NaOH}}$$

$$T_{\text{NaOH}} = M_{f(\text{NaOH})} \cdot N_{\text{NaOH}} / 1000$$

$$K_{\text{NaOH}} = N_{\text{практ}} / N_{\text{теор}}$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основана методика определений в титриметрическом анализе? Назовите необходимые условия проведения титрования.
2. Приведите методы установления точки эквивалентности.
3. Как производится выбор индикатора?
4. Является ли молярная масса эквивалентов веществ (эквивалентная масса) постоянной величиной? От чего зависит ее значение?
5. Определите число эквивалентности и молярную массу эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакциях
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
6. Дайте определение понятия «титр раствора». Рассчитайте титр 1 н. раствора KOH; 0,5 н. раствора HCl.
7. Рассчитайте массовую долю гидроксида натрия в анализируемом образце, если на титрование навески массой 0,2123 г расходуется 21,2 мл 0,2000 н. раствора соляной кислоты.
8. Рассчитайте концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе, pH которого равен 2,66.

## Лабораторная работа № 9

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

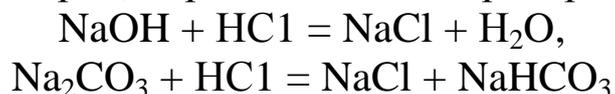
*Цель работы:* определить содержание в воде карбонатов натрия методом титрования.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Водный раствор карбонатов щелочных металлов представляет собой смесь щелочи и карбонатов, растворенных в воде. Щелочь образуется в результате гидролиза карбонатов по уравнению реакции



При совместном присутствии щелочи и карбонатов титрование производят соляной кислотой, устанавливая две точки эквивалентности по двум индикаторам: фенолфталеину и метиловому оранжевому. Сначала кислота нейтрализует щелочь и половину карбоната натрия, переводя его в гидрокарбонат натрия



В первой точке эквивалентности образуются негидролизующийся хлорид натрия и гидрокарбонат натрия, гидролизующийся в водном растворе с образованием слабощелочной среды:



Поэтому первую точку эквивалентности устанавливают по фенолфталеину, отсчитывая по бюретке объем соляной кислоты, расходуемый на титрование всей щелочи и половины карбонатов ( $V_1$ ).

Вторая точка эквивалентности соответствует нейтрализации ей щелочи и всего карбоната, так как объем соляной кислоты бюретке отсчитывается от нулевой отметки. При этом гидрокарбонат натрия нейтрализуется до угольной кислоты:



Раствор во второй точке эквивалентности содержит нейтральную соль и насыщен углекислым газом, вследствие чего имеет слабокислую реакцию. Поэтому для фиксирования второй точки эквивалентности используется метиловый оранжевый, изменяющий окраску в кислой среде.

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Пробирки, штативы.

Растворы: 0,1 %-ный раствор индикатора метилового оранжево; 0,1 %-ный раствор индикатора фенолфталеина; 0,1 н. раствор HCl; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба; коническая колба вместимостью 250 мл.

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Каждой бригаде выдается 100 мл раствора, содержащего карбонат натрия и продукты его гидролиза. В коническую колбу

для титрования переносят пипеткой точно отмеренный объем анализируемого раствора, добавляют 3–4 капли раствора фенолфталеина и титруют из бюретки 0,1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора. По бюретке отсчитывают точный объем ( $V_1$ ) соляной кислоты, израсходованный на титрование анализируемого раствора с фенолфталеином.

Затем в эту же колбу прибавляют 2–3 капли метилового оранжевого и продолжают медленно титровать раствор соляной кислотой из той же бюретки до изменения окраски раствора из той в оранжевую. Перед титрованием с метиловым оранжевым нельзя доводить объем кислоты в бюретке до нуля! Отсчитывают по бюретке объем соляной кислоты ( $V_2$ ), израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым.

Анализ выполняют несколько раз до получения сходимых результатов в трех параллельных пробах.

Рассчитывают содержание карбонатов натрия ( $g_1$ ) и свободной щелочи ( $g_2$ ) в граммах по формулам:

$$g_1 = \frac{N_{HCl} \cdot K_{HCl} \cdot 2(V_2 - V_1) \cdot M_{f(Na_2CO_3)} \cdot V_k \cdot V_a}{1000} \cdot V_a$$
$$g_2 = \frac{N_{HCl} \cdot K_{HCl} \cdot 2(V_2 - V_1) \cdot M_{f(NaOH)} \cdot V_k \cdot V_a}{1000} \cdot V_a$$

где  $N_{HCl}$  – нормальность рабочего раствора соляной кислоты, моль экв / л;

$K_{HCl}$  – поправка к нормальности рабочего раствора соляной кислоты;

$V_k$  – 100 мл – объем раствора, выданный для анализа;

$V_a$  – объем аликвоты, т. е. вместимость пипетки, выданной для анализа, мл;

$M_{f(NaOH)}$  – молярная масса эквивалента NaOH, г / моль;

$M_{f(Na_2CO_3)}$  – молярная масса эквивалента  $Na_2CO_3$ , г / моль.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему в водном растворе карбоната натрия присутствует щелочь? Какие условия способствуют увеличению содержания щелочи в растворе?

2. С какой целью для титрования применяют в данном анализе два индикатора? В какой среде фиксируется первая точка эквивалентности? Какой индикатор при этом используется? В какой среде фиксируется вторая точка эквивалентности? Какой индикатор при этом используется?

3. Чему равны эквивалентные массы соды при титровании по фенолфталеину и по метиловому оранжевому?

4. Какие химические реакции протекают при титровании анализируемого раствора соляной кислотой?

5. По каким формулам рассчитывают содержание NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>?

6. Какую навеску соды надо взять для анализа, чтобы на титрование раствора расходовалось 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты?

7. Рассчитайте массовую долю карбоната натрия в смеси гидроксида и карбоната натрия, если навеска массой 0,7331 г растворена в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого расходуется 22,25 мл, а в присутствии фенолфталеина – 20,05 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты.

## Лабораторная работа № 10

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> В ТЕХНИЧЕСКОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

*Цель работы:*

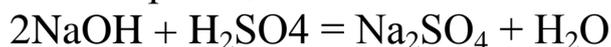
#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Серная кислота является одним из основных продуктов химической промышленности. Высокая химическая активность и относительно небольшая стоимость ее производства определяют широчайшее применение H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> почти во всех промышленных отраслях: нефтяной, металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и других отраслях производства, используется при получении минеральных удобрений, кислот и солей, пластических масс и для многих других целей.

Сырьевая база производства серной кислоты – это серосодержащие соединения, из которых с помощью обжига можно получить диоксид серы. Около 80 % серной кислоты получают из природной серы. Иногда в качестве сырья используют отходящие газы цветной металлургии, получаемые при обжиге сульфидов цветных металлов и содержащие диоксид серы, а в некоторых производствах применяют сероводород, образуемый при сероочистке в нефтепереработке. Производят серную кислоту двумя способами: контактным и нитрозным (башенным). Благодаря усовершенствованию контактного способа производства, себестоимость более чистой и высококонцентрированной контактной серной кислоты выше, чем башенной (нитрозной).

В соответствии с потребностью серную кислоту разливают и перевозят в различной специальной таре. На дальние расстояния её перевозят в железнодорожных цистернах грузоподъемностью до 50–75 т. Небольшие партии для местных потребителей перевозят автоцистернами, а так же в контейнерах, стальных бочках (100–250 л) и в стеклянных бутылках (емкостью 30–40 л), аккумуляторную и кислоту реактивной квалификации разливают также в стеклянные бутылки емкостью до 1 л.

Техническая серная кислота содержит 92–96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Определяют массовую долю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  методом прямого титрования щелочью по уравнению реакции:



### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Реактивы и оборудование: 0,1 %-ный раствор индикатора метилового оранжевого; 0,1 н. раствор NaOH; бюкс; капельница; воронка; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; промывалка; сушильный шкаф; аналитические весы.

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Техническая серная кислота наливается в капельницу. Для анализа готовят приблизительно 0,1 н. раствор серной кислоты.

Для этого в бюкс, высушенный до постоянной массы, помещают из капельницы близкое к расчетному количество технической серной кислоты, взвешивают на аналитических весах и затем количественно через воронку переносят в мерную колбу, наполовину заполненную дистиллированной водой. Бюкс и воронку несколько раз ополаскивают из промывалки дистиллированной водой, после чего заполняют мерную колбу дистиллированной водой до метки. Мерную колбу закрывают притертой пробкой и тщательно перемешивают ее содержимое. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой точно отмеренный объем анализируемого раствора, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют из бюретки 0,1 н. раствором NaOH до изменения окраски из розово-красной в оранжевую.

Анализ выполняют несколько раз до получения сходимых результатов в трех параллельных пробах. Содержание  $H_2SO_4$  (массовая доля  $H_2SO_4$ , %) в технической серной кислоте рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{N_{NaOH} \cdot K_{NaOH} \cdot M_f \cdot V_k \cdot 100}{1000 \cdot g} \cdot V_a$$

где  $N_{NaOH}$  – нормальность рабочего раствора щелочи, моль экв / л;

$K_{NaOH}$  – поправка к нормальности рабочего раствора щелочи;

$V_k$  – вместимость мерной колбы, мл;

$V_a$  – объем аликвоты, т. е. вместимость пипетки, мл;

$M_{fH_2SO_4}$  – молярная масса эквивалента  $H_2SO_4$  (49 г / моль);

$g$  – навеска технической серной кислоты, г.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Почему в мерную колбу сначала наливают дистиллированную воду, а затем количественно переносят серную кислоту?

2. Обоснуйте выбор в качестве индикатора метилового оранжевого. Каков интервал перехода этого индикатора?

3. Вычислите рН раствора серной кислоты, если массовая доля  $H_2SO_4$  составляет 0,25 %.

4. Постройте кривую титрования сильной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) сильным основанием ( $\text{NaOH}$ ).

5. Титр раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равен 0,0098 г/см. Вычислите массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащуюся в растворе серной кислоты объемом 200 см<sup>3</sup>?

6. Какой объем 0,02 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно нейтрализовать прибавлением 0,5 л 0,01 н. раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ?

## Лабораторная работа № 11

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЯХ

*Цель работы:* изучить метод обратного титрования и определить содержание карбоната кальция в удобрениях.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Содержание карбоната кальция в известковых удобрениях определяют, чтобы правильно вычислить норму расхода их при известковании кислых почв.

Один из простых методов определения  $\text{CaCO}_3$  состоит в следующем. Навеску известкового удобрения обрабатывают точно отмеренным, но избыточным объемом титрованного раствора хлороводородной кислоты. Остаток  $\text{HCl}$ , не вступивший в реакцию с  $\text{CaCO}_3$ , оттитровывают раствором  $\text{NaOH}$ . Определив объем хлороводородной кислоты, пошедший на разложение известняка, вычисляют массовую долю (%) карбоната кальция в удобрении.

#### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Пробирки, штативы, бюретка, сито.

Растворы:  $\text{HCl}$  1 н.,  $\text{H}_2\text{O}$  дистил., метиловый оранжевый,  $\text{NaOH}$  0,1 н.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

**Ход определения.** Из пробы известкового удобрения, растертого и просеянного через сито ( $d = 0,5$  мм), берут точную навеску около 1 г и переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл. Затем приливают 2—3 мл воды и медленно при перемешивании добавляют 25,00 мл 1 н. раствора хлороводородной кислоты. Когда бурное выделение оксида углерода(IV) прекратится, прибавляют 150 мл воды и кипятят 15—20 мин для полного удаления  $\text{CO}_2$ . Раствору дают остыть, доводят его объем водой до метки, перемешивают и оставляют стоять, чтобы твердые частицы осели на дно. Затем 50 мл совершенно прозрачного раствора переносят в коническую колбу и, прибавив 2—3 капли метилового оранжевого, титруют остаток хлороводородной кислоты 0,1 н. раствором гидроксида натрия до перехода розовой окраски в слабо-желтую.

Массовую долю ( $\omega$ , %)  $\text{CaCO}_3$  в удобрении вычисляют по формуле

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{[V_a \cdot K(\text{HCl}) - V(\text{NaOH}) \cdot K(\text{NaOH})] \cdot 0,005 \cdot 250}{50m} \cdot 100,$$

где  $V_a$  — объем анализируемого раствора, взятый для титрования (т. е. 50 мл);  $V(\text{NaOH})$  — объем 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ , пошедший на титрование остатка  $\text{HCl}$ , мл;  $K(\text{HCl})$  и  $K(\text{NaOH})$  — поправочные коэффициенты к концентрации растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  (см. параграф 16.4); 0,005 — титр 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$  по  $\text{CaCO}_3$ , г/мл;  $m$  — навеска удобрения, г.

Допустим, что навеска составляла 0,9727 г. На обратное титрование остатка хлороводородной кислоты пошло 26,20 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ ,  $K(\text{HCl}) = 1,0420$ ,  $K(\text{NaOH}) = 0,9843$ . Тогда

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{(50 \cdot 1,0420 - 26,20 \cdot 0,9843) \cdot 0,005 \cdot 250}{50 \cdot 0,9727} \cdot 100\% = 67,62\%.$$

Если для известкования почвы необходимо внести 5,0 т  $\text{CaCO}_3$  на 1 га, то данного удобрения придется израсходовать:

$$m = (5,0 \cdot 100) : 67,62 = 7,39 \text{ т.}$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите индикаторы кислотно-основного титрования. В чем сущность хромофорной теории индикаторов? Укажите области перехода и показатели титрования кислотно-основных индикаторов.

2. Как влияет порядок титрования на выбор индикатора? Подберите индикаторы для определения точки эквивалентности при титровании раствора серной кислоты раствором гидроксида натрия.

3. Рассчитайте значения pH при титровании 100 мл 0,1 н. раствора  $\text{HNO}_3$  0,1 н. раствором KOH в моменты титрования: 0)  $V_0(\text{KOH}) = 0$  мл; 1)  $V_1(\text{KOH}) = 5$  мл; 2)  $V_2(\text{KOH}) = 9$  мл; 3)  $V_3(\text{KOH}) = 9,9$  мл; 4)  $V_4(\text{KOH}) = 9,99$  мл; 5)  $V_5(\text{KOH}) = 10,01$  мл.

Постройте кривую титрования, определите скачок титрования и точку эквивалентности.

4. Постройте кривую титрования сернистой кислоты 0,1 н. раствором NaOH по следующим данным:  $c_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,1$  моль/л;  $K_{\text{д.1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,58 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{\text{д.2}} = 6,31 \cdot 10^{-8}$ ;  $V_0(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10$  мл. Моменты титрования:  $V_0(\text{NaOH}) = 0$  мл;  $V_1(\text{NaOH}) = 5$  мл;  $V_2(\text{NaOH}) = 9$  мл;  $V_3(\text{NaOH}) = 9,9$  мл;  $V_4(\text{NaOH}) = 9,99$  мл;  $V_5(\text{NaOH}) = 15$  мл;  $V_6(\text{NaOH}) = 19,9$  мл;  $V_7(\text{NaOH}) = 20$  мл. Определите скачки титрования (1, 2), точки эквивалентности и индикаторы.

5. На нейтрализацию 25 мл раствора серной кислоты израсходовано 22,5 мл 0,152 н. раствора NaOH. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов и титр кислоты.

*Ответ:* 0,137 н; 0,0067 г/мл.

6. Было упарено 1,2 л 0,05 н. раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до объема 0,3 л. Какова молярная концентрация эквивалентов соли в полученном растворе? Укажите титрант и индикаторы, которые можно использовать для определения точной концентрации этого раствора.

7. Рассчитайте титр 0,15 н. раствора: а) азотной кислоты; б) ортофосфорной кислоты; в) гидроксида кальция.

*Ответ:* а) 0,0095 г/мл; б) 0,0049 г/мл; в) 0,0051 г/мл.

## Лабораторная работа № 12

### УСТАНОВКА ТИТРА И НОРМАЛЬНОСТИ РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ ПО ОКСАЛАТУ НАТРИЯ

*Цель работы:* изучить обратное титрование, а также понятия титр и нормальность раствора.

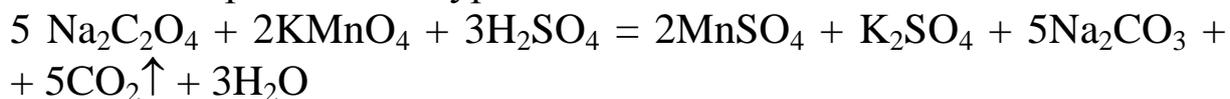
#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Марганцовокислый калий обычно содержит незначительные количества различных примесей, главной из которых является оксид марганца (IV), образующийся при восстановлении перманганата калия.

Концентрация растворов  $\text{KMnO}_4$  в процессе хранения медленно изменяется. Поэтому раствор перманганата калия точно заданной концентрации обычно не готовят непосредственно из точной навески.

Нормальность раствора устанавливают с помощью щавелевой кислоты или оксалата натрия.

Реакция окисления оксалата натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) перманганатом калия протекает по уравнению



Анионы перманганата очень медленно реагируют с оксалат-ионами. Первые капли раствора  $\text{KMnO}_4$  при титровании очень медленно обесцвечиваются, а по мере накопления в растворе  $\text{Mn}^{2+}$  реакция идет значительно быстрее. Это объясняется тем, что перманганат калия быстро реагирует с  $\text{Mn}^{2+}$ , образуя промежуточные оксиды, которые быстро реагируют со щавелевой кислотой, особенно при нагревании.

Реакции, в которых катализаторами выступают продукты реакции (в данном случае ионы  $\text{Mn}^{2+}$ ), называются автокаталитическими.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Пробирки, штативы, мерная колба вместимостью 250 мл; пипетки; бюретка вместимостью 25 мл со стеклянным краном; коническая колба вместимостью 250 мл; водяная баня; технические весы; аналитические весы.

Растворы: анализируемый раствор  $\text{KMnO}_4$  (приблизительно 0,1 н.); оксалат натрия; 25 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Для установления титра и нормальности раствора  $\text{KMnO}_4$  готовится 0,1 н. раствор оксалата натрия. Для этого используется оксалат натрия, полученный перекристаллизацией соли и высушиванием ее при 105–110 °С. Точную навеску оксалата натрия массой около 1,65 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 мл и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования помещают 10 – 15 мл раствора серной кислоты, пипеткой переносят в колбу аликвотную часть оксалата натрия. Раствор нагревают на водяной бане до 85–90 °С.

При нагревании раствора на плитке вода испаряется и на стенках колбы на границе раствора с воздухом образуется пленка сухой щавелевой кислоты, которая может разлагаться вследствие перегрева верхней части колбы горячим воздухом.

Раствор перманганата помещают в бюретку и устанавливают уровень на нулевом делении по верхнему мениску. Титрование ведут, добавляя по капле рабочий раствор к горячему раствору оксалата натрия, причем следующую каплю раствора  $\text{KMnO}_4$  прибавляют лишь после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли.

Сначала обесцвечивание идет довольно медленно. Постепенно скорость реакции возрастает (по мере накопления ионов марганца в растворе). Конец титрования определяют по появлению не исчезающей в течение 30 с светло-розовой окраски. По бюретке отсчитывают объем израсходованного перманганата калия и рассчитывают нормальность ( $N_{\text{KMnO}_4}$ ) и титр ( $T_{\text{KMnO}_4}$ ) раствора  $\text{KMnO}_4$ :

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}$$
$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{f\text{KMnO}_4}}{1000}$$

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Какие химические реакции лежат в основе перманганатометрии?
2. Как готовят рабочий раствор перманганата калия?
3. Как определяется нормальность раствора перманганата калия?
4. Дайте определение понятия «автокаталитическая реакция».
5. Какую навеску перманганата калия надо взять для приготовления 250 мл 0,05 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  при титровании в кислой среде?
6. Рассчитайте массу навески щавелевой кислоты, которую необходимо взять для определения методом отдельных навесок концентрации приблизительно 0,05 н. раствора перманганата ка-

лия, чтобы на титрование затрачивалось не больше 25 мл этого раствора?

7. На титрование раствора перманганата калия объемом 10 мл израсходовано 6,25 мл 0,05 н. раствора щавелевой кислоты. Рассчитать нормальность раствора перманганата калия, его титр и титр по кислороду.

## Лабораторная работа № 13

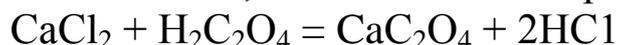
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ПЕРМАНГАНОМЕТРИИ

*Цель работы:* рассмотреть метод перманганатометрии и определить массовую долю оксида кальция в известняке.

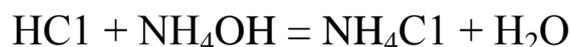
#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Определяемое вещество (CaO) непосредственно не реагирует с титрантом (KMnO<sub>4</sub>), поэтому определение проводят методом косвенного титрования по заместителю H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, обладающему восстановительными свойствами.

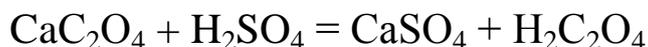
Ионы кальция переводят в раствор, растворяя анализируемую пробу в соляной кислоте. Затем к раствору хлорида кальция прибавляют избыток щавелевой кислоты (или оксалата аммония). Избыток осадителя необходим для уменьшения растворимости CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Обычно берут полуторный избыток осадителя. Растворимость оксалата как соли слабой кислоты увеличивается в кислой среде. Границей кислотности, при которой не происходит еще заметного растворения осадка, является pH = 4. При pH < 4 происходит неполное осаждение оксалата кальция, так как осадок растворим в соляной кислоте, выделяющейся в реакции



Для того чтобы сдвинуть равновесие реакции вправо и добиться количественного осаждения, свободную кислоту нейтрализуют гидроксидом аммония в присутствии индикатора метилового оранжевого, который меняет красную окраску на желтую при pH = 4:

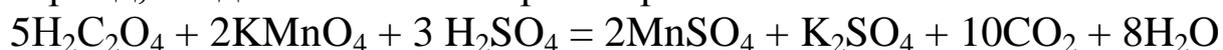


Осадок оксалата кальция отфильтровывают, отмывают от хлорид-ионов (они могут окисляться перманганатом калия) и створяют в серной кислоте



Выделившуюся щавелевую кислоту, количество которой эквивалентно содержанию оксида кальция, титруют раствором  $\text{MnO}_4^-$ .

При титровании поддерживается температура 75–80 °С, как при более низкой температуре скорость реакции взаимодействия оксалат-ионов с ионами  $\text{MnO}_4^-$ ; очень низка, особенно начальный период, когда ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе мало



### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Пробирки, штативы, фильтр беззольный «синяя лента»; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 250 мл; пипетки; колба коническая вместимостью 250 мл; воронка фильтровальная; стакан термостойкий ( $V = 250$  мл); стеклянная палочка; водяная баня; весы аналитические.

Растворы: 0,1 н. раствор  $\text{KMnO}_4$ ; 5 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 10 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 5 %-ный раствор аммиака; соляная кислота (разбавленная, 1:1); 0,1 %-ный раствор метилового оранжевого; 1 %-ный раствор  $\text{AgNO}_3$ ;

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Навеску известняка массой 2 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, переносят при помощи минимального количества дистиллированной воды в мерную колбу вместимостью 250 мл. Туда же небольшими порциями прибавляют разбавленную соляную кислоту до полного растворения осадка. Раствор доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Пипеткой отмеряют 25 мл полученного раствора, переносят его в термостойкий стакан, прибавляют 10 мл 5 %-ного раствора

щавелевой кислоты, 60–70 мл дистиллированной воды и две капли метилового оранжевого. Ставят стакан с раствором на водяную баню, нагревают до 70–80 °С и добавляют по каплям 5 %-ный раствор аммиака до появления желтой окраски.

Раствор с осадком оставляют на водяной бане на 1–2 часа. Если осаждение выполнено правильно, то выпадают довольно крупные кристаллы оксалата кальция и раствор над осадком становится прозрачным. Выпавший осадок отфильтровывают через беззольный фильтр «синяя лента» (фильтрование проводят способом декантации) и промывают холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на ион  $\text{Cl}^-$  (проба с  $\text{AgNO}_3$ ). ПР оксалата кальция в воде равно  $2 \cdot 10^{-9}$ , поэтому промывать осадок надо малыми порциями воды.

Фильтрат и промывную жидкость отбрасывают, а воронку с осадком на фильтре помещают в тот же стакан, где проводилось осаждение. Осадок на фильтре растворяют в горячей 10 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конус фильтра прокалывают стеклянной палочкой), после чего промывают фильтр горячей дистиллированной водой.

Содержимое стакана перемешивают, нагревают до 80 °С и титруют 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления устойчивой розовой окраски раствора. Титрование ведут медленно, по каплям.

Массовую долю оксида кальция ( $\omega_{\text{CaO}}$ ) рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{CaO}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot K_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_f \cdot V_k \cdot V_a}{1000 \cdot g}$$

где  $N_{\text{KMnO}_4}$  – нормальность рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , моль экв/л;

$K_{\text{KMnO}_4}$  – поправка к нормальности рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ ;

$V_{\text{KMnO}_4}$  – объем рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованный на титрование щавелевой кислоты, содержащейся в объеме аликвоты;

$M_f$  – молярная масса эквивалента  $\text{CaO}$ , г / моль;

$V_k$  – вместимость мерной колбы, мл;

$V_a$  – объем аликвоты, мл;

$g$  – навеска вещества, взятого на анализ, г.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как определяют точку эквивалентности в перманганатометрии?
2. Какие реакции лежат в основе определения оксида кальция методом перманганатометрии ?
3. С какой целью при осаждении оксалата кальция добавляется раствор аммиака?
4. Вычислите редокс-потенциал в точке эквивалентности при титровании щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде.
5. Можно ли для растворения осадка оксалата кальция перед определением по перманганатометрическим методом взять соляную или азотную кислоту вместо серной? Ответ обоснуйте.
6. На титрование раствора щавелевой кислоты израсходовано 20,15 мл раствора перманганата калия с титром по щавелевой кислоте, равным 0,003320 г / мл. Рассчитайте массу щавелевой кислоты.
7. Навеску известняка массой 0,2041 г растворили в соляной кислоте и осадили кальций, израсходовав 50 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты. Осадок оксалата кальция отфильтровали. На титрование фильтрата израсходовали 26,50 мл 0,05 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитайте массовую долю кальция в анализируемом известняке.

## Лабораторная работа № 14

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ 0,1 н. РАСТВОРА ЙОДА И УСТАНОВЛЕНИЕ ЕГО ТИТРА

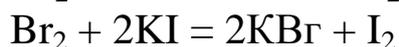
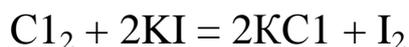
*Цель работы:* изучить метод йодометрии, научиться приготавливать раствор йода заданной концентрации.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Реакции йода с различными восстановителями обладают высокой чувствительностью, поэтому обычно применяют 0,02, 0,05, 1 н. растворы.

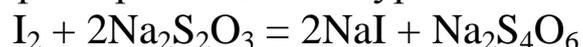
Кристаллический йод загрязнен различными примесями, поэтому для приготовления рабочего раствора йода его предварительно очищают возгонкой. Для очистки йода растирают его кристаллы с небольшим количеством КСl и СаО, чтобы удалить ме- си хлора и брома.

Хлор и бром в результате этой операции ходят в нелетучие соединения КСl и КВг:



Смесь кристаллического йода с Кl и СаО подвергают возгонке. Возогнанный йод сохраняют в эксикаторе.

Для приготовления рабочего раствора йода можно использовать не возогнанный препарат. В этом случае нормальность раствора йода можно установить по серноватистокиислому натрию (тиосульфату натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Реакция между йодом и тиосульфатом натрия происходит по уравнению



Йод очень плохо растворим в воде, поэтому для приготовления рабочего раствора йода пользуются раствором Кl. Иодида калия берется в три раза больше, чем йода. йод растворяют в центрированном растворе Кl, так как он быстро растворяется и летучесть его в растворе значительно меньше, чем в твердом виде. Затем раствор разбавляется водой.

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Реактивы и оборудование: кристаллический йод; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; пипетка; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; бюксы; ступка с пестиком; стакан ( $V = 200$  мл); часовое стекло; шпатель; теххимические весы; аналитические весы; электроплитка.

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

1. Приготовление 0,1 н. рабочего раствора йода из кристаллического йода, очищенного методом возгонки 2 г кристаллического йода взвешивают на теххимических весах, добавляют на кончике ножа Кl и СаО. Смесь помещают в ступку, тщательно

перетирают, а затем переносят в стакан, накрытый сверху часовым стеклом. Стакан ставят на электроплитку и нагревают Чистый йод, который конденсируется на холодной поверхности часового стекла, снимают шпателем, помещают в бюкс и ставят в эксикатор.

KI, взятый в трехкратном количестве по отношению к рассчитанному количеству йода, помещают в бюкс и растворяют в небольшом количестве воды. Закрывают бюкс крышкой и взвешивают на аналитических весах. Отвешивают на технических весах (на часовом стекле) рассчитанное количество возогнанного йода и, приоткрыв крышку, переносят навеску в бюкс с концентрированным раствором иодида калия. Бюкс закрывают крышкой, взбалтывают его содержимое для растворения кристаллов йода и снова взвешивают на аналитических весах. Точную навеску йода находят по разнице двух взвешиваний на аналитических весах. Раствор йода в иодиде калия количественно переносят в мерную колбу, тщательно промывают бюкс дистиллированной водой и доводят объем до метки.

Нормальность раствора йода ( $N_{I_2}$ ) находят по формуле

$$N_{I_2} = \frac{1000 \cdot g}{M_f \cdot V}$$

где  $g$  – навеска йода, г;

$M_f$  – молярная масса эквивалента йода, г / моль;

$V$  – объем раствора йода, мл;

2. Приготовление 0,1 н. рабочего раствора йода из не возогнанного йода, 0,1 н. рабочий раствор йода готовится по вышеприведенной методике, но кристаллический йод не подвергают предварительной возгонке. Рассчитанное количество йода взвешивают не на аналитических, а на теххимических весах.

После перенесения раствора йода в иодиде калия в мерную колбу ее закрывают притертой пробкой и тщательно перемешивают содержимое. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой точно отмеренный объем раствора и титруют раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтого цвета. Добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Нормальность раствора йода ( $N_{I_2}$ ) рассчитывают по формуле

$$N_{I_2} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}}$$

где  $N_{Na_2S_2O_3}$  – нормальность раствора тиосульфата натрия, моль экв / л;

$V_{Na_2S_2O_3}$  – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл;

$V_{I_2}$  – объем раствора йода, взятый на титрование, мл.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Какие реакции лежат в основе иодометрии? Какие рабочие растворы используют в иодометрии?
2. Как определяют точку эквивалентности? Какое вещество служит индикатором?
3. Как готовят рабочий раствор йода? Как устанавливают его титр? Как устанавливают титр тиосульфата натрия?
4. Назовите особенности приготовления стандартного раствора тиосульфата натрия и условия его хранения.
5. Рассчитайте константу равновесия реакции перманганата калия и йодида калия в кислой среде.
6. Какую массу  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  следует взять для приготовления 250,0 мл 0,02 н. раствора ( $f_{экв}, Na_2S_2O_3 = 1$ ).
7. Навеска кристаллического йода 1,2287 г, очищенного возгонкой, раствора в колбе вместимостью 250 мл. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора и его титр по тиосульфату натрия.

## **Лабораторная работа № 15**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДНОГО ЧИСЛА ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА**

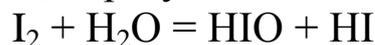
*Цель работы:* познакомиться с понятием «йодное число», определить йодное число подсолнечного масла.

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

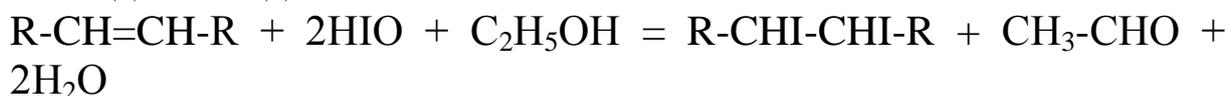
Йодное число (И.Ч.) показывает, какая масса (г) галогена в пересчете на йод может присоединиться к 100 г данного вещества.

Определение йодного числа основано на том, что ненасыщенные соединения алифатического ряда легко присоединяют по месту разрыва двойной связи молекулу галогена. При этом хлор и бром частично вступают в реакцию замещения. Йод вступает в реакцию присоединения очень медленно. Поэтому для определения двойных связей в непредельных соединениях применяют смесь галогенов: хлор – йод, бром – йод или иодноватистую кислоту.

Йод, реагируя с водой, образует иодноватистую кислоту.



Так как йод плохо растворяется в воде, обычно для получения иодноватистой кислоты используют его спиртовой раствор, которому приливают дистиллированную воду. Иодноватистая кислота реагирует с непредельными соединениями активнее, чем свободный йод:



Спиртовой раствор йода прибавляют в избытке, который затем оттитровывают раствором тиосульфата натрия. По количеству йода, затраченного на иодирование, вычисляют содержание непредельного соединения.

## ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Пробирки, штативы, бюретка вместимостью 25 мл; стеклянная или резиновая пробка; коническая ба вместимостью 500 мл; аналитические весы.

Растворы: спирто-эфирная смесь (1:1); 0,2 н. спиртовой раствор йода; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 1 %-ный раствор крахмала

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Навеску подсолнечного масла массой 0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в сухую коническую колбу с притертой стеклянной или хорошо подогнанной резиновой пробкой.

В колбу вносят 10 мл спирто-эфирной смеси и перемешивают до полного растворения масла. После растворения масла добавляют 20 мл 0,2 н. спиртового раствора йода, перемешивают и быстро вливают 250 мл дистиллированной воды. Колбу плотно закрывают пробкой и, придерживая ее рукой, энергично встряхивают. Затем сразу же титруют избыточный йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Первые 10–15 мл тиосульфата приливают быстро, а затем с обычной для тиосульфата скоростью. При достижении соломенно-желтой окраски раствора прибавляют 1–2 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют при энергичном перемешивании до полного исчезновения синей окраски.

Параллельно ставят контрольный (холостой) опыт с теми же активными веществами и в тех же условиях, что и основной опыт, но без подсолнечного масла. Йодное число подсолнечного масла рассчитывают по формуле

$$\text{И. Ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,01269 \cdot 100}{g}$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольного опыта, мл;

$V_2$  – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование опыта с навеской подсолнечного масла, мл;

$K$  – поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору тиосульфата натрия;

0,01269 – масса йода, соответствующая 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г;

100 – пересчет результатов опыта на 100 г подсолнечного масла;

$g$  – навеска подсолнечного масла, г

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятия «йодное число». Что характеризует йодное число?
2. Какие реакции лежат в основе метода определения йодного числа?
3. По какой формуле рассчитывается йодное число?
4. Почему при определении йодного числа подсолнечного масла используется спиртовой, а не водный раствор йода?
5. С какой целью при определении йодного числа подсолнечного масла проводится контрольный (холостой) опыт?
6. Рассчитайте теоретическое йодное число триглицерида, в состав которого входят остатки только олеиновой кислоты.
7. Экспериментально найденное йодное число пробы равно 34,50 г I / 100 г. Определите массовую долю триглицерида в пробе, если в состав триглицерида входят остатки только олеиновой кислоты

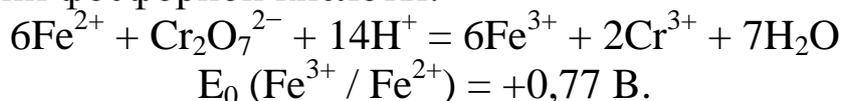
## Лабораторная работа № 16

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (II) ДИХРОМАТОМ КАЛИЯ

*Цель работы:* изучить хроматометрический метод анализа и определить содержание железа (II).

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

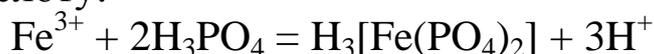
Определение железа (II) хроматометрическим методом основано на прямом титровании ионов железа (II) стандартным раствором дихромата в сернокислой или солянокислой среде в присутствии фосфорной кислоты:



В качестве индикатора применяют дифениламин, который окисляется избытком  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с образованием окрашенных в бу-

ро-фиолетовый цвет продуктов. Основным условием применения дифениламина является сильноокислая среда.

Окислительный потенциал железа (III) при переходе в железо (II) близок к потенциалу перехода дифениламина ( $E_{I2} = 0,76 \text{ В}$ ). Поэтому дифениламин частично окисляется ионами трехвалентного железа, и окраска дифениламина возникает еще до точки эквивалентности, т. е. когда дихромат калия еще не был добавлен к титруемому раствору в избытке. Для связывания ионов железа (III) в комплекс к раствору перед титрованием приливают фосфорную кислоту:



### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Пробирки, штативы, коническая колба вместимостью 250 мл; бюретка вместимостью 25 мл; аналитические весы.

Растворы: 2 н. раствор серной кислоты; фосфорная кислота, концентрированная; 0,1 н. раствор дихромата калия; индикатор – дифениламин; мерная колба вместимостью 100 мл;

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Рассчитанную навеску соли железа (II) количественно переносят в мерную колбу и растворяют в 40 мл воды, к которой добавлено 40 мл 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 20 мл концентрированной фосфорной кислоты.

Содержимое колбы тщательно перемешивают (раствор при этом нагревается), охлаждают до комнатной температуры и затем доводят фосфорной кислотой или дистиллированной водой до метки.

Пипеткой отмеряют 10 мл раствора, переносят в коническую колбу, добавляют индикатор и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до изменения окраски индикатора. Массовую долю ( $\omega$ ) железа (II) в навеске рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{N \cdot K \cdot M_f}{1000 \cdot g}$$

где  $N$  – нормальность раствора дихромата калия, моль-экв / л;

$K$  – поправка к нормальности раствора дихромата калия;  
 $M_f$  – молярная масса эквивалента железа, г / моль;  
 $g$  – навеска, г.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Какая реакция лежит в основе хроматометрии?
2. С какой целью в мерную колбу с солью железа (II) добавляется концентрированная фосфорная кислота?
3. Какие редокс-индикаторы используются в хроматометрии?
4. Какие продукты образует дифениламин при окислении? Как они окрашены?
5. Какую навеску дихромата калия надо взять для приготовления 500 мл 0,1 н. раствора?
6. Рассчитайте нормальность раствора дихромата калия, если его титр по железу равен 0,001648 г / мл.
7. Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности при дихроматометрическом титровании железа (II).

**3 курс / 5 семестр**

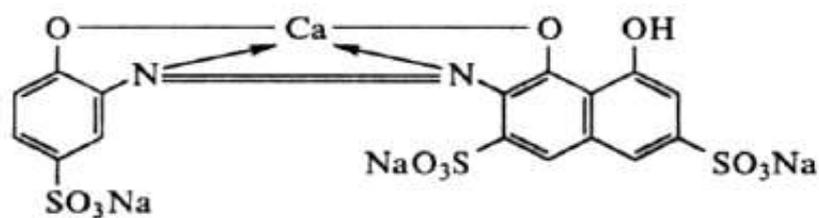
### **Лабораторная работа № 17**

#### **ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ С КИСЛЫМ ХРОМ СИНИМ К**

*Цель работы:* ознакомление с методом фотометрического определения кальция при помощи градуировочной кривой.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Кальций образует с металлоиндикатором кислотным хром синим К при pH 10–12 комплексное окрашенное соединение:



Щелочная среда устраняет влияние ионов магния на результаты анализа. Линейная зависимость между концентрацией кальция и оптической плотностью окрашенного раствора сохраняется при содержании кальция 1–30 мкг в объеме 25 мл. В указанном интервале концентраций, используя метод градуировочного графика, можно определять содержание кальция в исследуемом растворе. Максимум поглощения раствора кислотного хром синего К – 550 нм, его соединения с кальцием – 480 нм. Максимальная окраска раствора возникает сразу после добавления к соли кальция металлоиндикатора и сохраняется в течение 2–3 ч.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Фотоколориметр «ФЭК-М» (или прибор аналогичной конструкции); кюветы; весы аналитические; мерная колба вместимостью 1 л; мерная колба вместимостью 100 мл; мерные колбы вместимостью 25 мл, пипетки вместимостью 5 мл; кислотный хром синий К;  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , марки х.ч.; аммиачно-хлоридная буферная смесь; анализируемый раствор соли кальция.

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Для проведения спектрофотометрического анализа используют фотоэлектроколориметр «ФЭК-М» (или прибор аналогичной конструкции). Фотоколориметр «ФЭК-М» (рис. 1) является двухлучевым прибором. Отразившиеся лучи проходят через парные светофильтры и кюветы. Затем правый световой пучок проходит щелевую диафрагму, жестко связанную с измерительным барабаном, и оба пучка света при помощи преломляющих призм отклоняются под углом  $90^\circ$ . На пути левого светового пучка после призмы располагается узел нейтральных фотометрических клиньев, позволяющий плавно регулировать световой поток.

Интенсивность световых потоков измеряют при помощи селеновых фотоэлементов, включенных в цепь с нуль-гальванометром по дифференциальной схеме, т. е. таким образом, чтобы при равенстве световых потоков, падающих на фотоэлементы, возникающие фототоки взаимно компенсировались. Оптическую плотность измеряют при помощи правого или левого барабана. На них нанесены две шкалы: оптической плотности (красные цифры) и коэффициента светопропускания (черные цифры). Шкала оптической плотности левого барабана проградуирована от 0 до 2, а правого барабана от 0,00 до 0,52. При выполнении работ, предусмотренных настоящим практикумом, необходимо брать отсчет по красной шкале левого барабана. За 20 мин до начала измерения включают стабилизатор СТН-35 М. После прогрева стабилизатора включают при помощи переключателя необходимые светофильтры и на пути обоих световых пучков помещают кюветы с раствором сравнения. Вращением правого отсчетного барабана полностью открывают щелевую диафрагму. Это соответствует установке красной шкалы на нуль. Затем переключатель чувствительности ставят в положение «1» и с помощью большого фотометрического клина выводят стрелку гальваномера на нуль. Затем переключатель ставят на положение «2» и вновь устанавливают стрелку гальванометра на нуль вращением малого фотометрического клина. После этого переключатель чувствительности устанавливают в положение «0» и в правый световой пучок поворотом кюветодержателя вводят кювету с окрашенным анализируемым раствором.

***Внимание! Смену кювет, во избежание неоправимой порчи дорогостоящего прибора, нужно производить только при нулевом положении переключателя чувствительности.***

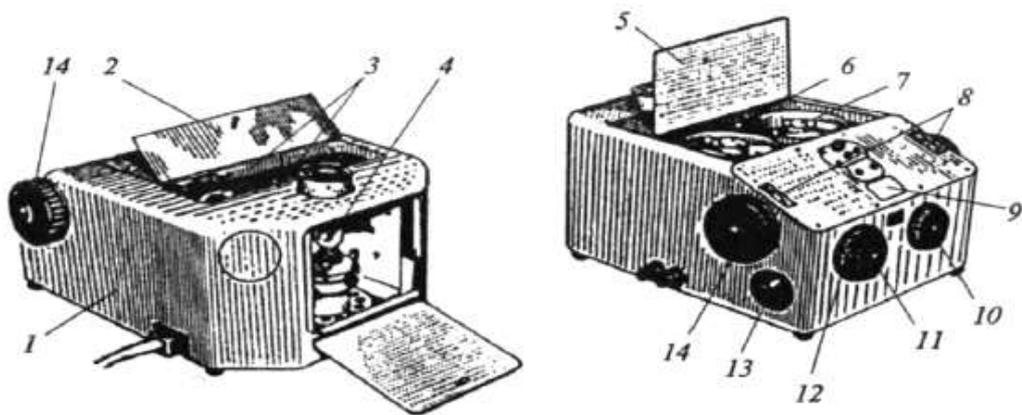


Рис. 1. Внешний вид фотоэлектроколориметра «ФЭК-М»:  
 1 – корпус, 2 – крышка отделения светофильтра, 3 – секторы со светофильтрами, 4 – лампа, 5 – крышка кюветного отделения, 6 – рукоятка шторки, 7 – кюветосодержатель, 8 – шкала, 9 – гальванометр, 10 – лимб смены светофильтров, 11 – оптический клин тонкой настройки, 12 – оптический клин грубой настройки, 13 – переключатель чувствительности отсчетный барабан

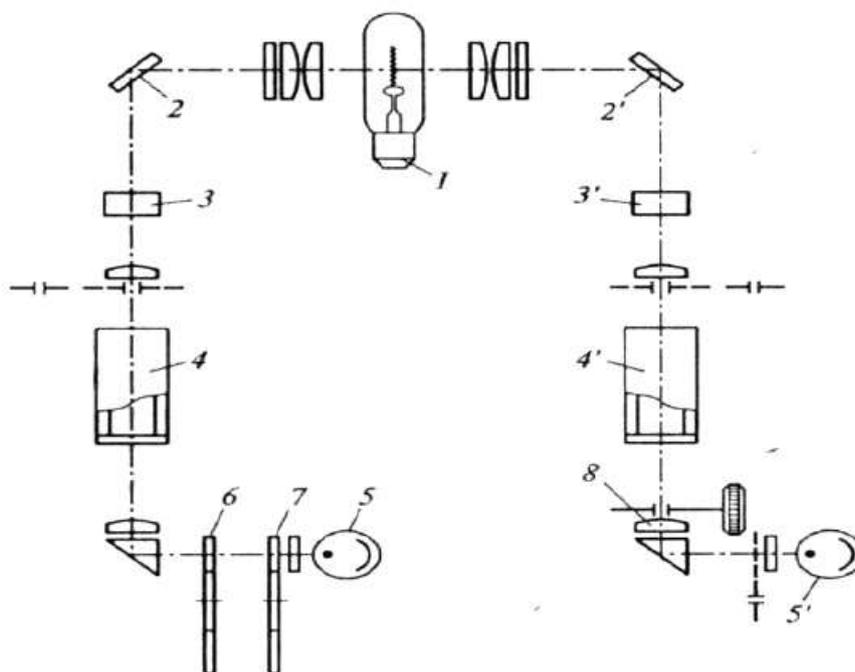


Рис. 2. Оптическая схема фотоэлектроколориметра «ФЭК-М»:  
 1 – источник света, 2, 2' – зеркала, 3, 3' – светофильтры, 4, 4' – кюветы, 5, 5' – селеновые фотоэлементы, 6, 7 – нейтральные клинья (их вводят для ослабления светового потока), 8 – диафрагма, связанная с барабаном

После этого переключатель ставят в положение «1» и вращением левого измерительного барабана выводят стрелку гальванометра на нуль. Затем эту же операцию повторяют при переключателе, установленном в положении «2», и снимают отсчет по красной шкале левого барабана.

После ознакомления с принципом действия фотоколориметра и инструкцией по его эксплуатации можно приступать к выполнению работы. Для приготовления стандартного раствора соли кальция, содержащего 2 мкг кальция в 1 мл, навеску 0,45466 г х.ч.  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

Перемешивают, отбирают 2 мл раствора в мерную колбу на 100 мл, доводят раствор до метки и перемешивают.

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы вместимостью 25 мл пипеткой вводят рассчитанные объемы растворов, содержащие 2, 5, 10, 20 и 25 мкг кальция. В каждую колбу добавляют 2 мл аммиачно-хлоридного буфера, 1 мл 0,1 %-ного раствора металлоиндикатора – кислотного хром синего К, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре в кювете с толщиной слоя 2 см со светофильтром № 3. В качестве нулевого используют раствор, содержащий все реактивы, кроме металлоиндикатора.

По полученным данным строят калибровочный график откладывая по оси ординат оптическую плотность, а по оси абсцисс – содержание кальция (мкг). Анализируемый раствор содержит 5–30 мкг кальция.

Аликвоту анализируемого раствора отмеряют пипеткой и помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавляют те же реагенты и тщательно перемешивают. Проводят фотометрирование в тех же условиях, как описано выше.

Определив оптическую плотность исследуемого раствора, находят ее значение на оси ординат калибровочного графика, а на оси абсцисс – соответствующее значение концентрации анализируемого раствора ( $c_x$ , мкг / мл). Массу кальция  $g$  (мкг) в исследуемом растворе определяют по формуле

$$g = c_x \frac{V_x}{V_1} V_{\text{общ}},$$

где  $V_x$  – объем окрашенного исследуемого раствора, мл;

$V_1$  – объем аликвотной части исследуемого раствора, взятой для приготовления окрашенного раствора, мл;

$V_{\text{общ}}$  – общий объем исследуемого раствора, мл.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Правила работы на фотоэлектрориметре.
2. На чем основан фотоколориметрический метод исследования?
3. Напишите объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера.
4. Как измеряют интенсивность световых потоков?

## **Лабораторная работа № 18**

### **ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА И ХРОМА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ**

*Цель работы:* ознакомление с фотометрическим определением элементов при их совместном присутствии методом калибровочного графика.

### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Одновременное определение концентрации двух веществ (хрома и марганца) при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных растворов перманганат- и дихромат-ионов. Спектры поглощения определяемых ионов частично накладываются друг на друга (рис. 3). В этом случае при фотометрировании с разными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением лишь одного из компонентов окрашенной смеси. При  $550 \pm 20$  нм поглощает преимущественно перманганат-ион и оптическая плотность  $A_{550}$  обусловлена только перманганат-ионом (незначительным светопоглощением ди-

хромат-иона пренебрегаем). При  $430 \pm 20$  нм поглощают оба аниона и оптическая плотность раствора  $A_{430}$  аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной перманганат-ионом, и оптической плотности, обусловленной дихромат-ионом.

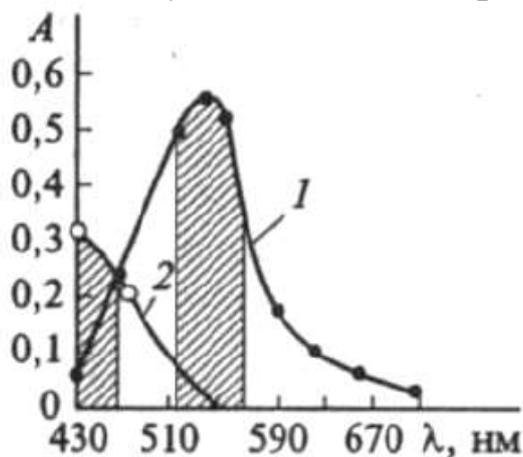


Рис. 3: Спектры поглощения  $\text{KMnO}_4$  (1) и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (2), частично накладывающиеся друг на друга

Измеряют оптическую плотность стандартных растворов  $\text{KMnO}_4$  при 550 и 430 нм и оптическую плотность стандартных растворов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при 430 нм. Строятся три калибровочных графика (рис. 4).

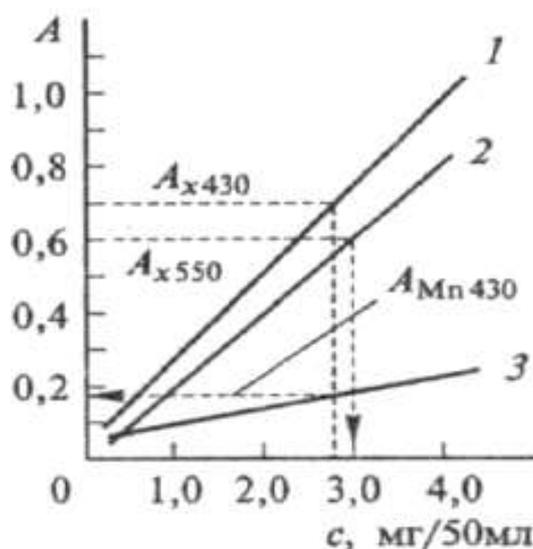


Рис. 4: Калибровочный график для определения марганца и хрома при их совместном присутствии: 1 – кривая для определения хрома при 430 нм, 2 – кривая для определения марганца при 550 нм, 3 – кривая для определения оптической плотности раствора перманганата калия при 430 нм.

По величине оптической плотности анализируемого раствора, измеренного в области 550 нм, и калибровочной кривой 2 сразу определяют неизвестную концентрацию марганца. Одновременно при помощи калибровочной кривой 3 определяют оптическую плотность раствора перманганат-иона при 430 нм. Затем по разности оптических плотностей исследуемого раствора и раствора  $\text{KMnO}_4$ , измеренных при 430 нм ( $\Delta A_x = A_{x(430)} - A_{\text{Mn}(430)}$ ), определяют концентрацию хрома.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Фотоэлектроколориметр «ФЭК-М»; кюветы; пипетка вместимостью 1 мл; пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; мерная колба вместимостью 1 л; мерные колбы вместимостью 50 мл; полумикробюретка вместимостью 5 мл; 50 %-ная серная кислота; 0,1 н. стандартный раствор  $\text{KMnO}_4$ .

Перед применением 9,1 мл стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$  помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл.

Стандартный раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : навеску 0,2818 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Раствор содержит 0,1 мг хрома в 1 мл; исследуемый раствор, содержащий  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (по указанию преподавателя).

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Для построения калибровочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают с помощью микробюретки 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10 мл подготовленного стандартного раствора перманганата калия. Затем добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты. Содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученной серии в кювете толщиной 1 см при длинах волн 550 и 430 нм. Полученные данные помещают в таблицу.

Концентрация  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  мг / 50 мл, оптическая плотность

Стандартный набор	Номер эталона	Объем эталона в растворе, мл	с, мг/50 мл		А	
			Mn	Cr	При 550 нм	При 430 нм
$\text{KMnO}_4$	1	1,0	0,1		$A_1 A_2$	$A_1 A_2 A_3$
	2	2,5	0,25		$A_3$	
	3	5,0	0,50			
	4	7,5	0,75			
	5	10	1,00			
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1	1,0		0,1		
	2	2,5		0,25		
	3	5,0		0,50		
	4	7,5		0,75		
	5	10		1,00		

По данным строят калибровочный график (см. рис. 4, кривые 2, 3): найденные величины оптической плотности откладывают по оси ординат, а соответствующие им концентрации (мг/50 мл) – по оси абсцисс. Затем в колбы той же вместимости помещают такие же количества стандартного раствора дихромата калия. Добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора серной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность в тех же кюветах при длине волны 430 нм.

Полученные данные помещают в таблицу. По полученным данным строят калибровочный график для дихромата калия (см. рис. 4, кривая 1).

Аликвотную порцию анализируемого раствора (5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл серной кислоты.

Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при 430 и 550 нм в кювете толщиной 1 см. В качестве нулевого раствора используют дистиллированную воду.

Содержание марганца в растворе определяют по кривой 2 (см. рис. 4). По найденной концентрации марганца при помощи кривой 3 (см. рис. 4) определяют его оптическую плотность при длине волны 430 нм –  $A_{Mn(430)}$ . Затем находят разность оптической плотности смеси и перманганат-иона при 430 нм по формуле

$$\Delta A_{x(430)} = A_{см(430)} - A_{Mn(430)}$$

где  $A_{см(430)}$  – оптическая плотность смеси, найденная при длине волны 430 нм. По найденной величине  $\Delta A_{x(430)}$  при помощи кривой 1 вычисляют содержание хрома в исследуемом растворе.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Какие методы анализа относятся к физико-химическим (инструментальным)? Назовите их преимущества и недостатки по сравнению с классическими химическими методами анализа.

2. Охарактеризуйте основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа: метод градуировочного графика; метод молярного свойства. Раскройте сущность методов титрования.

3. Как определяют содержание марганца в растворах?

4. Дайте определение спектру поглощения вещества.

5. Почему оптическую плотность раствора, содержащего марганец и хром измеряют при 430 и 550 нм?

## Лабораторная работа № 19

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В РАСТВОРЕ ВИЗУАЛЬНО-КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

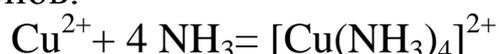
*Цель работы:* приобрести навыки исследования растворов визуальным колориметрическим методом.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Сравнение световых потоков в колориметрическом анализе осуществляется визуально (невооруженным глазом). Приборы, предназначенные для сравнения и измерения световых потоков (интенсивности окраски растворов) визуальным методом, называют колориметрами.

Метод визуальной колориметрии основан на сравнении интенсивностей окраски растворов с известной концентрацией и окрашенного раствора с неизвестной концентрацией. Для определения концентрации меди используют серию стандартных растворов.

При действии избытка аммиака на раствор соли меди появляется интенсивное синее окрашивание, вызываемое образованием комплексных ионов:



#### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Штатив с набором пробирок; стандартный раствор сульфата меди, содержащий 5 мг меди в 1 см<sup>3</sup>; аммиак, раствор 10 % (масс); мерные колбы вместимостью 100, 250 см<sup>3</sup>; мерные цилиндры, градуированные пипетки.

#### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

*Приготовление серии стандартных растворов.* В мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> навеску соли меди 0,9826 г CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O растворяют в 0,5 см<sup>3</sup> разбавленной 1 : 4 серной кислоте, добавляют 20 – 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 25 см<sup>3</sup> рас-

твора 10 % (масс) аммиака. Доводят дистиллированной водой до метки.

Подбирают 8 пробирок одинаковых по диаметру, цвету стекла, размеру.

В 6 пробирок вместимостью 10 см<sup>3</sup> наливают из градуированной пипетки соответственно 1, 3, 5, 7, 9, 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора тетрааммиаката меди. В каждую пробирку добавляют до 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Пробирки помещают в штатив, располагая в определенном порядке, начиная с меньшей концентрации, предварительно прикрепив к каждой этикетку с указанием титра полученного раствора.

*Определение содержания меди в растворе неизвестной концентрации.* Навеску соли меди получают у преподавателя, обрабатывают его как описано выше. В 2 пробирки отбирают по 5 см<sup>3</sup> подготовленной пробы, добавляют до 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Сравнивают интенсивность окраски исследуемого раствора с окраской стандартных растворов, помещая исследуемый раствор между двумя стандартными на фоне листа белой бумаги, определяют титр раствора, рассчитывают навеску CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

*Определение содержания меди в растворе неизвестной концентрации методом разбавления.*

Выбирают два одинаковых мерных цилиндра. В один помещают 50 см<sup>3</sup> стандартного раствора тетрааммиаката меди с титром по меди равным 1 мг / см<sup>3</sup>. В другой помещают аликвоту анализируемого раствора, подбирая её объём опытным путем таким образом, чтобы при разбавлении до 50 см<sup>3</sup>, интенсивности окраски анализируемого раствора и раствора сравнения были равны.

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot V_a}{50} \text{ (мг/см}^3\text{)}$$

Рассчитывают концентрацию навески соли меди для приготовления анализируемого раствора по формуле

$$m = \frac{T_x \cdot V_a}{V_c^k} \cdot 1000 \text{ (мг)}$$

Рассчитать погрешность, сделать выводы: почему полученный результат может отличаться от реального. Погрешность определяют по формуле:

$$x = (G_{\text{преп}} - G_{\text{расчит}}) / G_{\text{преп}} \cdot 100\%.$$

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Сущность метода исследования растворов визуальным колориметрическим методом?
2. Есть ли зависимость между интенсивностью окрашивания раствора и его концентрацией?
3. Как определяют содержание меди в растворе неизвестной концентрацией методом разбавления?
4. Рассчитать навеску ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) стандартного раствора тетрааммиаката меди, приготовленного в мерной колбе вместимостью  $250 \text{ см}^3$ , если известно, что концентрация ионов меди в приготовленном рабочем растворе в пробирке вместимостью  $7 \text{ см}^3$  равна  $C_x = 0,00025 \text{ г / см}^3$ , с объемом аликвоты  $5 \text{ см}^3$ ;
5. Рассчитать навеску ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) стандартного раствора тетрааммиаката меди, приготовленного в мерной колбе вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , если известно, что концентрация ионов меди в приготовленном рабочем растворе в пробирке вместимостью  $5 \text{ см}^3$  равна  $C_x = 0,00175 \text{ г / см}^3$ , с объемом аликвоты  $3 \text{ см}^3$ ;

### **Лабораторная работа № 20**

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-ИОНОВ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*Цель работы:* ознакомление с турбидиметрическим методом анализа суспензий

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Световой поток, проходя через дисперсную систему, например, взвесь мельчайших частиц твердого вещества в жидкости, часть света рассеивает твердыми частицами и в результате становится менее интенсивным (ослабляется). На этом явлении основаны *нефелометрический и турбидиметрический* методы анализа.

При нефелометрическом методе анализе измеряется интенсивность потока рассеянного света ( $I_p$ ). Измерение ведут под углом  $90^\circ$  по отношению к падающему световому потоку (рис. 5).

Турбидиметрическим называют метод оптического анализа, основанный – на измерении ослабления интенсивности светового потока, прошедшего через суспензию, вследствие поглощения и рассеивания светового потока суспензией.

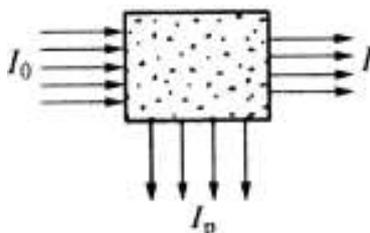


Рис. 5 Схема прохождения светового потока через суспензию

Если какой-либо ион можно выделить в виде устойчивой суспензии труднорастворимого вещества, то для его количественного определения можно использовать турбидиметрический метод.

Турбидиметрический анализ менее точен, чем фотоколориметрический. Это связано с тем, что рассеивание света обусловлено не столько концентрацией рассеивающих частиц в суспензии, сколько формой, размером и характером поверхности частиц твердой фазы. Поэтому турбидиметрический анализ используют только для определения тех ионов, для которых не существует удовлетворительных колориметрических методов. Это относится главным образом к сульфат- и хлорид-ионам. Оптическая плотность раствора пропорциональна среднему диаметру частицы суспензии. На существовании подобного рода зависимости основан широко применяемый в настоящее время метод определения дисперсности частиц в суспензии.

При применении турбидиметрического анализа необходимо учитывать, что на результаты измерения оказывают влияние следующие факторы: концентрация ионов, образующих осадок; порядок смешивания растворов; скорость смешивания растворов; температура растворов; стабильность суспензии.

Поэтому в процессе выполнения работы необходимо строго выполнять все предписания рабочей методики. Для повышения

стабильности суспензии необходимо вводить в суспензию защитные коллоиды – стабилизаторы суспензии. В качестве последних обычно используют растворы желатина или крахмала.

Турбидиметрическое определение концентрации хлорид-ионов основано на осаждении хлорид-ионов нитратом серебра и образовании малорастворимого соединения  $\text{AgCl}$  (суспензия хлорида серебра). Для повышения устойчивости суспензии в нее добавляют раствор желатина (природный биологический полимер – белок). Для предотвращения гидролиза хлорида серебра в суспензию вводят азотную кислоту. Определение концентрации хлорид-иона проводят методом градуировочного графика.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Фотоэлектроколориметр «КФК-2»; кюветы; аналитические весы; градуированная пипетка вместимостью 10 мл; мерная колба вместимостью 500 мл; мерные колбы вместимостью 50 мл; мерный цилиндр; 0,5 %-ный раствор желатина, не содержащий  $\text{Cl}^-$ ; 0,1 М раствор азотной кислоты; 0,005 М раствор нитрата серебра; стандартный раствор хлорида калия; анализируемый раствор хлорида калия.

Приготовление раствора желатина: 0,5 г желатина растворяют при нагревании в 100 мл воды, раствор отфильтровывают и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление раствора нитрата серебра: 0,8495 г  $\text{AgNO}_3$  (х.ч.) растворяют в 1 л дистиллированной воды (раствор хранят в темной склянке).

Приготовление стандартного раствора хлорида калия: навеску 0,1 г  $\text{KCl}$  (х.ч.), взвешенную на аналитических весах, растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. 1 мл такого раствора соответствует приблизительно 0,1 мг хлора (действительное содержание хлора рассчитывают по массе навески).

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Готовят стандартный раствор хлорида калия. Рассчитывают действительную концентрацию хлора в растворе, исходя из мас-

сы навески. В мерные колбы вместимостью 50 мл пипеткой последовательно помещают 2, 4, 5, 6, 7 мл стандартного раствора КС1, добавляют 10 мл азотной кислоты, 2 мл раствора желатина и 10 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ . Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Через 5 мин (время образования суспензии  $\text{AgCl}$ ) растворы поочередно переносят в кювету фотоэлектроколориметра и не менее трех раз измеряют оптическую плотность. Находят среднее значение оптической плотности каждой суспензии. По полученным данным строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрацию хлорид-ионов (мг / мл), а по оси ординат – соответствующее среднее значение оптической плотности суспензии.

Аналогично готовят суспензию хлорида серебра из анализируемого раствора КС1. Для этого определенное количество анализируемого раствора КС1 (например, 5 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и выполняют аналогичные операции как для стандартного раствора. Оптическую плотность полученной суспензии измеряют после перемешивания через 5 мин. По градуировочному графику определяют содержание хлорид-иона в исследуемом растворе.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. В чем сущность нефелометрического и турбидиметрического методов анализа? Чем различаются эти методы?
2. Приведите основной закон светорассеяния (уравнение Рэлея). Охарактеризуйте величины, входящие в это уравнение.
3. Что характеризует молярный коэффициент мутности?
4. Какой свет рассеивается в наибольшей степени частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии: а) красный; б) желтый; в) зеленый; г) синий?
5. Укажите, какой светофильтр надо использовать для турбидиметрического изучения монодисперсной коллоидной системы с размерами частиц 400 нм, если полоса пропускания светофильтров имеет следующие параметры: фиолетовый 400–450; синий 450 – 480; зеленый 500–560; желтый 575–590; красный 625–700 нм?

6. С какой целью при приготовлении суспензии в рабочие растворы вводят стабилизирующие агенты? Какое вещество используют для стабилизации суспензии AgCl?

7. Для анализа, каких суспензий используют турбидиметрический и нефелометрический методы анализа?

8. Какие приборы используют для проведения нефелометрического и турбидиметрического анализов? Охарактеризуйте принцип их действия.

## Лабораторная работа № 21

### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*Цель работы:* определение железа фотометрическим методом.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Метод основан на образовании интенсивно окрашенных комплексов железа (III) с тиоцианат-ионами. В зависимости от pH и концентрации реагента образуются комплексные соединения с разным количеством лигандов: от  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  до  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , причем их спектральные характеристики различны. Поэтому для получения воспроизводимых и точных результатов следует обеспечить постоянство концентрации (желательно большой) тиоцианат-ионов во всех растворах. При соблюдении этого условия растворы тиоцианатных комплексов железа подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера в широком диапазоне концентраций железа. Выбрав светофильтр и фотометрируя анализируемый раствор, можно точно определить концентрацию ионов железа по предварительно построенному калибровочному графику.



По этим данным строят кривую светопоглощения в координатах оптическая плотность – номер светофильтра (длина волны) и по графику выбирают такой светофильтр, при котором оптическая плотность максимальна.

## **2. Построение калибровочного (градуировочного) графика оптическая плотность – концентрация железа**

*Приготовление растворов тиоцианата железа с различной концентрацией железа*

В три мерные колбы на 50 мл вводят соответственно 5, 8, 10 мл раствора № 1 (концентрация железа (III) в котором 0,4 мг / мл). В каждую из колб добавляют для подкисления по 5 мл 2 М HCl и по 5 мл 10 %-ного раствора тиоцианата аммония (или калия), при перемешивании растворы доводят до метки дистиллированной водой.

Затем проводят измерения оптических плотностей растворов на ФЭК-56М при выбранном светофильтре. Данные измерений заносят в журнал. На основании этих данных строят градуировочный график в осях оптическая плотность (ось ординат) – концентрация железа (ось абсцисс).

В данной работе измерения оптической плотности растворов на ФЭК-56М можно проводить как с пустой кюветой на пути второго луча (луча сравнения), так и с кюветой заполненной растворителем (с добавками). В первом случае градуировочный график не пойдет через начало координат, во втором случае должен проходить через начало координат. Оба способа измерений для данной работы пригодны, но при этом следует применять его как для построения градуировочного графика, так и при измерении оптической плотности исследуемого раствора.

## **3. Определение железа в исследуемом растворе**

Анализируемый раствор (задача) в колбе вместимостью 100 мл ( $V_1$ ) доводят до метки водой. 20 мл ( $V_n$ ) этого раствора вводят в колбу на 50 мл ( $V_2$ ), добавляют 5 мл 2 М HCl, 5 мл 10 % раствора тиоцианата калия (аммония) и доводят до метки дистиллированной водой при перемешивании. Измеряют оптическую плотность этого раствора при выбранной длине волны. С помощью градуировочного графика определяют концентрацию желе-

за. Рассчитывают массу железа в исследуемом растворе, учитывая все произведенные разбавления.

$$g = \frac{C_{(Fe)} \cdot V_2}{1000} \cdot \frac{V_1}{V_n}$$

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Законы светопоглощения используемые в количественном анализе?
2. Способы определения концентрации веществ в фотометрических методах.
3. Как проводили выбор светофильтра?
4. Зачем строили градуировочный график?
5. На чем основан фотометрический метод определение железа?

## **Лабораторная работа № 22**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*Цель работы:* изучить способ нахождения концентраций компонента в растворе – методом градуировочного графика.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Раствор соли меди (II) имеет собственную окраску, однако она недостаточно интенсивна для спектрофотометрического определения. Для перевода вещества в более интенсивно поглощающее соединение проводят фотометрическую реакцию. Определяя содержание меди, на раствор действуют избытком аммиака, в результате чего получается комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  интенсивно-синего цвета ( $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ нм}$ ,  $\varepsilon = 120$ ):



## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Фотоэлектроколориметр, сульфат меди (II), рабочий раствор с содержанием меди 1,5 мг / мл, Аммиак, раствор (1:1), мерные колбы вместимостью 50,0 мл, градуированная пипетка вместимостью 5,0 мл, мерный цилиндр вместимостью 25 мл.

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

### **1. Приготовление стандартных растворов сульфата меди (II) для построения градуировочного графика.**

В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл рабочего раствора сульфата меди. Растворы в каждой колбе нейтрализуют аммиаком до слабой мути и добавляют еще 15 мл раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 50,0 мл помещают 15 мл аммиака (1:1), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

**Все работы с аммиаком проводят в вытяжном шкафу!!!**

Оптическую плотность растворов измеряют не ранее чем через 10 мин.

**2. Построение спектра поглощения.** Для построения спектра поглощения используют раствор, в котором содержится 3,0 мл рабочего раствора сульфата меди. Измеряют его оптическую плотность относительно раствора сравнения в диапазоне длин волн 350–750 нм через каждые 50 нм и строят спектр поглощения в координатах «оптическая плотность – длина волны, нм. По построенному графику выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное светопоглощение раствора. Это значение используют для дальнейшей работы.

### **3. Измерение оптической плотности стандартных растворов и построение градуировочного графика.**

Измерение оптической плотности стандартных растворов, приготовленных в соответствии с п. 1, относительно раствора сравнения начинают с раствора с наименьшим содержанием ме-

ди (II). С выбранным светофильтром измеряют оптическую плотность растворов, приготовленных в соответствии с п. 1, начиная с наиболее разбавленного. Измерения проводят в стеклянных кюветах с толщиной поглощающего слоя 2,0 см относительно раствора сравнения. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – содержание меди, моль / л» (рис. 6).

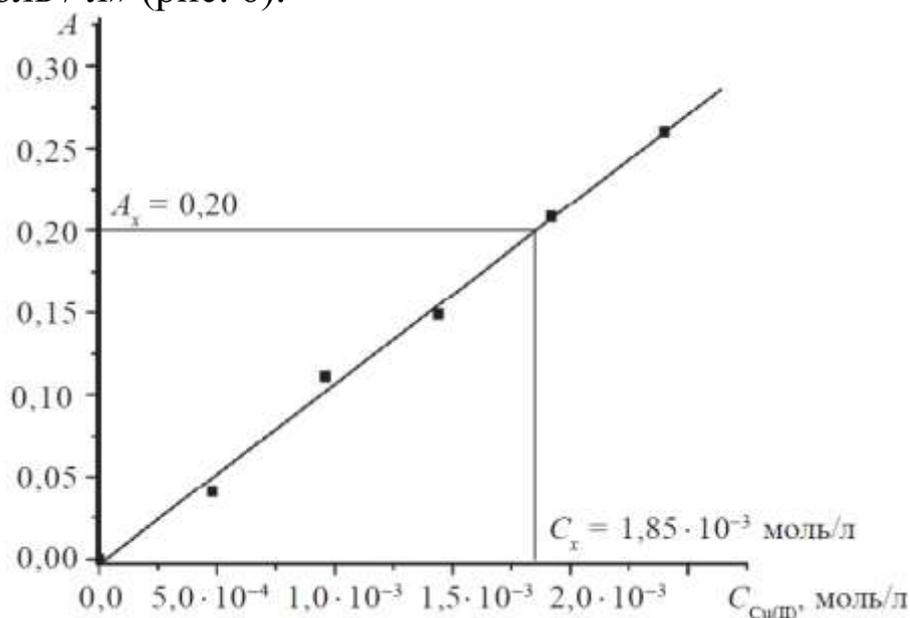


Рис. 6. Градуировочный график для спектрофотометрического определения меди (II)

**4. Определение содержания меди.** В мерной колбе вместимостью 50,0 мл получают раствор задачи, к которому добавляют те же реактивы, что и при приготовлении стандартных растворов для построения градуировочного графика (п. 1), и фотометрируют при тех же условиях. По градуировочному графику находят концентрацию меди (II) в растворе (рис. 6).

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое спектр поглощения вещества?
2. Дайте определение следующим понятиям: пропускание, коэффициент пропускания, оптическая плотность, молярный коэффициент светопоглощения.
3. Дайте формулировку следующих законов: закон Бера, закон Бугера – Ламберта и закон Бугера – Ламберта – Бера. Какой

из этих законов лежит в основе фотометрических методов анализа?

4. Каким образом осуществляется выбор интервала концентраций стандартных растворов при построении калибровочной зависимости?

5. В каких случаях использование калибровочной зависимости для определения концентрации исследуемого раствора недопустимо?

6. Какие преимущества имеет метод градуировочного графика по сравнению с другими фотометрическими методами анализа?

## Лабораторная работа № 23

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В ВИДЕ БИХРОМАТА МЕТОДОМ СРАВНЕНИЯ

*Цель работы:* Научиться фотоколориметрически определять концентрацию растворенного вещества методом сравнения оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Для колориметрирования используется светопоглощение ионами, образованными шестивалентным хромом. Измеряют оптические плотности стандартного раствора известной концентрации и исследуемого раствора. Светопоглощение растворов подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера. Максимальное поглощение светоизлучения растворами бихромата наблюдается при 400–450 нм.

Концентрацию элемента в исследуемом растворе  $C_x$  определяют по формуле:

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{ст}}$$

Чувствительность метода 50 мкг в 50 мл конечного объема при толщине слоя раствора 50 мм.

Метод сравнения особенно удобен для ускоренного однократного анализа и дает удовлетворительные результаты, если концентрация стандартного и исследуемого растворов различаются не более чем в десять раз.

Определению хрома мешает присутствие в растворе ванадия, урана, марганца (II) и восстановителей.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Титрованный раствор бихромата калия содержащий 0,1 мг хрома (VI) в 1 мл (т.е. 0,2818 г  $K_2Cr_2O_7$  в 1 литре воды), 1000 мл; Нитрат серебра – 0,05 н раствор 50 мл; Персульфат аммония 25 % раствор 100 мл; Серная кислота, разбавленная (1:1) 100 мл; Исследуемый раствор 100 мл.

Оборудование: Фотоколориметры; Кюветы  $l = 5$  см; Мерные колбы на 100 мл; Мерная колба на 1000 мл; Пипетка градуированная на 1 мл; Пипетка градуированная на 10 мл.

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

#### **Фотометрирование исследуемого раствора**

В мерную колбу емкостью 50 мл помещают 10 – 15 мл исследуемого раствора, содержащего 50 – 100 мкг хрома (III), прибавляют 5 мл  $AgNO_3$ , 10 мл. персульфата аммония, 5 мл  $H_2SO_4$  и нагревают до кипения. Затем содержимое колбы охлаждают, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. После этого в измерительную кювету отбирают часть раствора и измеряют его оптическую плотность, применяя синий светофильтр.

#### **Фотометрирование стандартного раствора**

Стандартные растворы готовят на дистиллированной воде из стандартных образцов соответствующих материалов, химический состав которых близок к составу анализируемого материала. В тех случаях, когда стандартные образцы отсутствуют, пользуются искусственно составленными растворами, содержащими определяемый элемент и по возможности все остальные компоненты анализируемого раствора и в тех же количествах. Лишь в крайних случаях пользуются растворами чистых солей. Концен-

трации стандартных растворов должны охватывать область возможной концентрации хрома в исследуемом растворе.

В данной работе титрованный раствор приготавливают растворением навески 0,2827 г кристаллического бихромата калия в 1 литре дистиллированной воды.

В мерной колбе емкостью 50 мл приготавливают стандартный раствор, содержащий 100 мкг хрома. Для этого 1 мл титрованного раствора бихромата переносят в мерную колбу на 50 мл. Объем раствора доводят до метки и перемешивают. Стандартным раствором заполняют такую же кювету в которую был помещен исследуемый раствор и измеряют его оптическую плотность применяя также синий светофильтр.

Оптические плотности исследуемого и стандартного растворов измеряют по отношению к нулевому раствору (дистиллированной воде). Измерения проводят несколько раз и результаты заносят в таблицу:

Измерения	1	2	3	Среднее
$D_{ст}$				
$D_x$				

По средним значениям  $D_x$  и  $D_{ст}$  вычисляют  $C_x$ :

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{ст}}$$

По концентрации определяемого элемента, найденной из измеренного значения оптической плотности, и общему объему раствору находят общее содержание хрома.

Общее содержание хрома в растворе:

$$m = C_x V_{p-ра}$$

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как определить концентрацию элемента в исследуемом растворе?
2. На чем основан метод сравнения? Какие вы еще знаете методы фотометрического определения?
3. Как проводят фотометрирование стандартного раствора?
4. Что такое оптическая плотность?

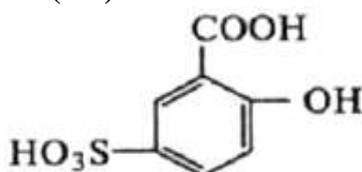
## Лабораторная работа № 24

### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) МЕТОДОМ ДОБАВОК

*Цель работы:* ознакомление с фотометрическим определением железа (III) в строительных материалах методом добавок.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Сульфосалициловая кислота (2-окси-5-сульфо-бензойная) образует с ионами железа (III) ряд комплексных соединений, строение которых зависит от концентрации ионов водорода. При рН 8–11 образуется окрашенное комплексное соединение трисульфосалицилат железа (III)



В качестве объекта исследования берут какой-либо строительный материал, содержащий железо (силикатный кирпич, облицовочная керамическая плитка и т. д.). Строительные материалы изготавливают из природных материалов. В их состав кроме железа входят другие элементы, которые могут образовывать с сульфосалициловой кислотой комплексные соединения.

Поэтому в данной работе при определении железа (III) в форме трисульфосалицилата используется метод добавок, позволяющий исключить влияние других катионов на результат анализа. В этом методе сначала измеряется оптическая плотность исследуемого раствора  $A_x$ , затем в пробу вводится определенный объем стандартного раствора, содержащий известное количество железа (III), и вновь измеряется оптическая плотность  $A_{x+a}$ . Содержание железа (III) определяют по формуле

$$c_x = c_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x}$$

где  $c_x$  – неизвестная концентрация железа (III) в исследуемом окрашенном растворе;  $c_a$  – концентрация добавки в исследуемом

растворе (из расчета только добавленного объема стандартного раствора);  $c_a$  связана с концентрацией стандартного раствора добавки ( $c_{cm}$ ) соотношением

$$c_a = \frac{c_{cm} V_{cm}}{V_{x+a}}.$$

При графическом определении концентрации анализируемого вещества – железа (III) – в три одинаковые мерные колбы помещают аликвотные части исследуемого раствора, во вторую колбу добавляют  $a_1$  стандартного раствора, в третью –  $a_2$  стандартного раствора. Во все колбы вводят необходимые реагенты и измеряют оптические плотности  $A_x$ ;  $A_{x+a_1}$ ;  $A_{x+a_2}$ .

Строят график зависимости оптической плотности от концентрации: через полученные три точки  $A_x$ ;  $A_{x+a_1}$ ;  $A_{x+a_2}$  проводят прямую линию до пересечения ее с продолжением оси абсцисс в точке  $c_x$  (рис.7).

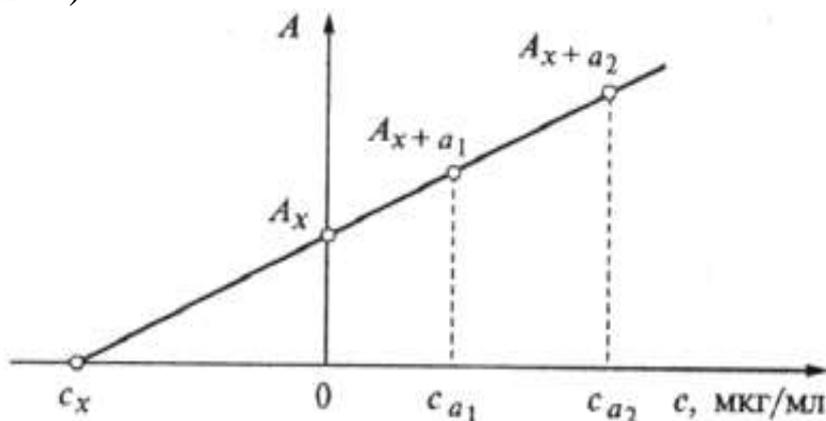


Рис.7 Калибровочный график для определения концентрации вещества методом добавок

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Фотоэлектроколориметр «ФЭК-М»; кюветы; аналитические весы, сушильный шкаф; электроплитка; термостойкий стакан ( $K = 200$  мл); мерная колба вместимостью 250 мл; мерные колбы вместимостью 100 мл; пипетки градуированные вместимостью 5 мл; мерные цилиндры вместимостью 10 мл; воронка; фильтр; стандартный раствор соли железа (0,864 г неветренных железозаммонийных квасцов растворяют в дистиллированной воде, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты, переносят в

мерную колбу вместимостью 1 л и доводят уровень раствора до метки. Раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл); 10 %-ный раствор соляной кислоты; 10 %-ный раствор сульфосалициловой кислоты; 10 %-ный раствор аммиака; тонкоизмельченный образец строительного материала (по указанию преподавателя).

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Навеску силикатного кирпича (или иного строительного материала) массой 1–2 г, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105–110 °С помещают в термостойкий стакан, приливают 30 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты и кипятят 4–5 мин. Содержимое стакана через воронку с фильтром переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл. Фильтр и стакан тщательно промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в мерной колбе. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Пипеткой отбирают по 3 мл анализируемого раствора и помещают в три мерные колбы вместимостью 100 мл. Во вторую колбу приливают 2,5 мл стандартного раствора, в третью – 5 мл стандартного раствора. Затем в каждую из трех колб приливают по 5 мл раствора аммиака и по 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Заполняют колбы дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В четвертую колбу помещают по 5 мл раствора аммиака и сульфосалициловой кислоты. Дистиллированной водой доводят объем раствора в колбе до метки.

С помощью фотоэлектроколориметра определяют оптические плотности первых трех растворов относительно четвертого, используя фиолетовый светофильтр. Количество определяемого железа (III) рассчитывают с учетом разбавления:

$$g_x = c_x \frac{V_x}{V_1} V_{\text{общ}}$$

где  $g_x$  – масса определяемого железа, мкг;

$c_x$  – неизвестная концентрация железа в исследуемом растворе, мкг / мл;

$V_x$  – объем окрашенного исследуемого раствора без добавки, мл;

$V_1$  – объем аликвотной части исследуемого раствора, взятого для приготовления окрашенного раствора, мл;

$V_{общ}$  – общий объем исследуемого раствора, мл.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. В чем заключается метод добавок?
2. Как определяли концентрацию вещества?
3. Какие методы анализа входят в группу спектральных методов? Кратко охарактеризуйте их.
4. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейный характер?
5. Метод пламенной фотометрии. Качественный и количественный анализ. Устройство пламенного фотометра.

## **Лабораторная работа № 25**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Цель работы:* провести фотометрическое определение содержания железа (II), (III) в пробах воды. Приобрести навыки построения калибровочных графиков на железо (II), (III) при различных длинах волн.

### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Фотометрические методы анализа благодаря низкому пределу обнаружения используются для определения низких значений концентраций примесей в природных, питьевых, сточных водах. Например, в питьевой воде фотометрическим методом определяют содержание алюминия, никеля, свинца, железа, марганца, меди, цинка, нитритов, нормируемых по их влиянию на токсикологические и органолептические свойства воды. В соответствии с ГОСТ 2874-82 содержание железа  $Fe^{+2;+3}$  в питьевой воде не должна превышать 0,3 мг / л.

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Сульфосалициловая кислота, ч.д.а., 20 % раствор; Аммиак, ч.д.а., 10 % раствор; Соляная кислота, ч.д.а., раствор 3:2; Железо-аммонийные квасцы, х.ч., основной стандартный раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл (приготовление основного стандартного раствора соли железа (III): навеску 0,864 г железо-аммонийных квасцов растворяют в воде, предварительно подкисленной 5 мл серной кислоты (1,84 г / см<sup>3</sup>) и доводят объем раствора до 1 л. Концентрация железа (III) 0,1 мг / мл. Рабочий стандартный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 10 раз); Хлорид аммония, ч.д.а, 2 М раствор; Фотоколориметр (КФК-2; КФК-3); кварцевые кюветы на 3 и 5 см; Мерные колбы на 100 мл; Мерные пипетки на 5, 10, 25 мл.

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

### **Определение суммарного содержания ионов железа (II) и железа (III)**

#### *Построение калибровочного графика*

В мерные колбы на 100 мл вводят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора соли железа, доводят рН раствора до 6–8, добавляя 10 % раствор аммиака (контроль рН по универсальной индикаторной бумаге). Затем приливают 2 мл 2 М раствора хлорида аммония, 2 мл 20 % раствора сульфосалициловой кислоты, 2 мл 10 % раствора аммиака.

После добавления каждого реактива содержимое колб перемешивают, затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 15 мин фотометрируют при  $\lambda = 400\text{--}430$  нм в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см по отношению к дистиллированной воде, обработанной как стандартные растворы.

Калибровочный график строят в координатах: оптическая плотность ( $D$ ) – содержание железа ( $C$ ); мг / л.

### *Выполнение анализа*

Из тщательно перемешанной пробы анализируемой воды отбирают 10–25 мл (содержание железа не более 1 мг / л). Если содержание железа выше, пробу необходимо разбавить. Отобранный аликвотный объем переносят в мерную колбу на 100 мл. Далее добавляют реактивы и проводят измерения как описано при построении калибровочного графика. По калибровочному графику находят содержание железа, соответствующее измеренной оптической плотности раствора.

Содержание железа (общего) в исследуемом растворе рассчитывают по формуле

$$C(\text{Fe}_{\text{общ}}) = C_{\text{гр}} V_{\text{кол}} / V_{\text{пр}}, \text{ мг/л}$$

где  $C(\text{Fe}_{\text{общ}})$  – содержание железа (общего) в анализируемом растворе, мг / л;

$C_{\text{гр}}$  – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мг / л;

$V_{\text{пр}}$  – объем раствора, взятый на фотометрирование, мл;

$V_{\text{кол}}$  – объем мерной колбы при разбавлении.

### **Определение содержания ионов железа (III)**

#### *Построение калибровочного графика*

В мерные колбы на 100 мл вводят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора железа (III), добавляют по каплям 10 % раствор аммиака до pH = 6 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем вводят 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20 % раствора сульфосалициловой кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают содержимое колбы и через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора при  $\lambda = 510$  нм в кювете с толщиной слоя 3 см.

По полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания ионов железа (III).

### *Выполнение анализа*

Аликвотный объем анализируемой воды 25–50 мл помещают в мерную колбу на 100 мл (при содержании железа не более 1 мг / л). Если концентрация железа выше, пробу необходимо

разбавить так, чтобы значение содержания железа укладывалось в калибровочный график.

К объему раствора в мерной колбе добавляют, если необходимо, раствор аммиака или соляной кислоты до  $\text{pH} = 6$  (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20 % раствора сульфосалициловой кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность. По калибровочному графику находят содержание железа (III) в фотометрируемом объеме. Содержание железа (III) в пробе рассчитывают по формуле (см. выше).

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Обоснуйте влияние  $\text{pH}$ -среды на образование комплекса ионов железа (II), (III) с сульфосалициловой кислотой. Как зависит максимум поглощения от состава комплекса?

2. Способы построения калибровочного графика. Какая зависимость должна прослеживаться при построении калибровочного графика?

3. Что называется «холостым» пробом в фотометрическом анализе? Что необходимо сделать, если содержание железа в пробе воды более 1 мг / л, и наоборот, содержание железа менее 0,1 мг / л? Ответ обоснуйте.

4. Как влияет разбавление или концентрирование пробы воды, взятой на анализ, для проведения расчетов по экспериментальным данным?

5. Какое влияние на организм человека могут оказывать ионы железа в питьевой воде, если содержание превышает 0,3 мг / л?

## Лабораторная работа № 26

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

*Цель работы:* Научиться определять водородный показатель воды и пищевых продуктов.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

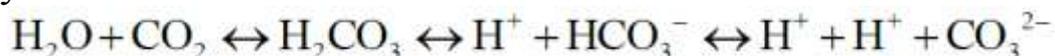
Один из важных параметров воды и водных растворов – водородный показатель pH (лат. pondus Hydrogenii – «вес водорода»). Значение pH характеризует концентрацию ионов водорода  $H^+$  в растворе. При комнатной температуре небольшая часть молекул воды (примерно одна на каждые 10 миллионов ( $10^7$ ) молекул) распадается, образуя ионы: катионы водорода  $H^+$  и гидроксид-ионы  $OH^-$ :



Получается, что концентрация ионов  $H^+$  будет  $10^{-7}$  моль / л:

$$C[H^+] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Если вода абсолютно чистая, то гидроксид-ионов  $OH^-$  будет столько же. Показатель степени в выражении (2), взятый с обратным знаком, и есть значение pH. Таким образом, для абсолютно чистой воды  $pH = 7$ . Однако при растворении многих веществ в воде концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  изменяются. Если увеличивается концентрация катионов водорода, то среда становится кислотной:  $pH < 7$ . Часто pH воды понижается при растворении в ней углекислого газа:



При увеличении концентрации гидроксид-ионов среда становится щелочной и  $pH > 7$ . В речных водах pH обычно находится в пределах 6,5–8,5, в атмосферных осадках 4,6–6,1, в болотах 5,5–6,0, в морских водах 7,9–8,3. Известно, что при низком pH вода обладает высокой коррозионной активностью, а при высоком ( $pH > 11$ ) вода приобретает характерную мылкость, неприятный запах, способна вызывать раздражение глаз и кожи. Именно

поэтому для питьевой и хозяйственно- бытовой воды оптимальным считается уровень рН в диапазоне от 6 до 9.

У здорового человека рН крови равен 7,36–7,45, т. е. кровь имеет слабощелочную реакцию. Сдвиг рН крови на 0,4–0,5 (особенно в кислую сторону) приводит к тяжёлым нарушениям функций организма. В большинстве клеток организма рН чуть больше 7,0. Ткани живого организма также весьма чувствительны к колебаниям показателя рН – за пределами допустимого диапазона разрушаются клетки, ферменты теряют способность выполнять свои функции, возможна гибель организма. Поскольку в пищу мы часто потребляем продукты с низким рН, в организме есть системы (их называют буферными), которые отвечают за поддержание значений рН в необходимых диапазонах.

Параметры рН кожи человека сдвинуты в кислотную сторону: в области кожного покрова головы рН = 4,5–5,5. На подошвах и в области ладоней уровень рН около 6,5. Нормальный кожный покров обладает значением рН в 5,5. Поэтому использование моющих средств (мыло, шампуни и т.п.) с высокими значениями рН (9–11) негативно сказывается на состоянии кожи.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Для определения рН можно использовать специальные индикаторы (например, лакмусовая бумага). Другим методом определения рН является электрохимический метод, основанный на измерении ЭДС электрохимической ячейки, состоящей из пробы воды, стеклянного мембранного электрода и электрода сравнения, как правило – хлорсеребряного. При этом достигается стандартное отклонение измерений  $\Delta\text{pH} = \pm 0,05$  и менее.

С помощью лакмусовой бумаги рН определяется грубо, а с помощью рН-метра более точно.

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

В работе предлагается определить рН питьевой воды из разных источников (водопроводная, минеральная, бутилированная), а также различных напитков (колы, соков, и т. п.) и моющих средств. Результаты занесите в таблицу

Продукт	рН, определённый лакмусовой бумагой	рН, определённый рН-метром	Вывод

Сделайте выводы из сравнения полученных результатов.

**Задание:**

Индикаторную бумагу можно изготовить самостоятельно, используя некоторые пищевые продукты. Попробуйте изготовить индикаторную бумагу, используя краснокочанную капусту. В краснокочанной капусте имеется пигмент под названием антоцианин, именно он и отвечает за чувствительность к рН. Антоцианин придаёт растениям тёмно-синий оттенок.

Нарезаем капусту (достаточно  $\frac{1}{4}$  кочана) на маленькие кусочки. Помещаем в миску и заливаем кипятком до уровня капусты. Даем настояться (20 – 30 минут). Процеживаем. Нарезаем бумагу (лучше фильтровальную) на небольшие полоски и пропитываем её отваром. Высушиваем. И приступаем к исследованиям.

Цвет самодельных индикаторных полосок при нейтральных и щелочных значениях рН будет несколько отличаться от стандартной шкалы. Постройте шкалу рН для своих полосок самостоятельно, заполнив таблицу

Продукт	Цвет индикатора (зарисуйте, подобрав соответствующие цвета)	рН из литературных источников
Раствор уксусной кислоты		
Лимонный сок		
Лимонад		
Вода водопроводная		
Вода минеральная		
Раствор стирального порошка		
Нашатырный спирт		

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сделайте небольшое сообщение о количестве водных ресурсов на нашей планете.
2. Что такое водородные связи? За счёт каких сил они образуются?
3. Что такое кислотно-щелочной баланс организма?
4. На каких космических объектах (кроме нашей планеты) найдена вода?
5. Расскажите о свойствах воды, отличающих ее от других жидкостей.
6. Что такое водородный показатель?

## Лабораторная работа № 27

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ И ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ

*Цель работы:* познакомиться с устройством и принципом работы кондуктометра, научиться определять электропроводность воды методом кондуктометрии, изучить устройство и принцип работы дистиллятора и бидистиллятора, изучить изменение электропроводности воды до и после дистилляции.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

**Электропроводность** – это способность водного раствора проводить электрический ток, выраженная в числовой форме. Электропроводность природной воды зависит от степени минерализации (концентрации растворенных минеральных солей) и температуры. Поэтому по величине электрической проводимости воды можно судить о степени минерализации воды. Природная вода представляет собой раствор смесей сильных и слабых электролитов. Минеральная часть воды состоит из ионов натрия ( $\text{Na}^+$ ), калия ( $\text{K}^+$ ), кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), хлора ( $\text{Cl}^-$ ), сульфата ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), гидрокарбоната ( $\text{HCO}_3^-$ ). Именно эти ионы и обуславливают электропроводность природных вод. Электропроводность зави-

сит от: концентрации ионов, природы ионов, температуры раствора, вязкости раствора.

Чистая вода в результате ее собственной диссоциации имеет удельную электрическую проводимость при 25 °С равную 5,483 мкСм / м.

### **Способы измерения электропроводности воды**

Для определения величины электропроводности воды обычно применяют кондуктометрический метод.

**Кондуктометрия** – (от англ. conductivity – электропроводность и греч. metreo – измеряю), электрохимический метод анализа растворов химических веществ и природных вод, основанный на измерении их электропроводности. Принципом кондуктометрического анализа является изменение химического состава среды или концентрации определённого вещества в межэлектронном пространстве. К достоинствам кондуктометрии относят: высокую чувствительность, достаточно высокую точность, простоту методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных растворов, а также автоматизации анализа. Для измерения электропроводности водных растворов, расплавов, коллоидных систем используется специальный прибор – **кондуктометр**.

### **Области применения кондуктометрии**

**Кондуктометры** применяются для контроля УЭП жидких сред в технологических процессах химических, нефтехимических производств, объектах энергетики (ТЭЦ, АЭС), где электрические свойства жидкостей характеризуют качество продукции.

Оценка качества дистиллированной воды по удельной электропроводности является хрестоматийной операцией. Дистиллированная вода должна обладать электропроводностью не более  $10^{-6}$  См (сименс) ( $\text{Ом}^{-1}$ ).

### **Описание кондуктометра PWT Hanna Instruments**

Кондуктометр PWT Hanna Instruments – прибор, предназначенный для проведения экспресс-определения удельной электропроводности воды. Может быть использован как в лабораториях, так и в полевых условиях. Основные особенности прибора: ручная калибровка по одной точке, автоматическая термокомпенсация. Измерения электропроводности проводится с помощью кон-

дуктометра ОК-102, позволяющего сразу определять величины удельной электропроводности в сименсах.

### **Подготовка дистиллированной воды**

Дистилляция – разделение многокомпонентных жидких смесей на отличающиеся по составу фракции путем частичного испарения смеси и конденсации образующихся паров. Полученный таким образом конденсат обогащен низкокипящими компонентами, остаток жидкой смеси – высококипящими. Дистилляция позволяет получить более чистый, рафинированный и концентрированный продукт. Дистиллированная вода – очищенная вода от растворённых в ней минеральных солей, органических веществ, аммиака, двуокиси углерода и других примесей. Получают перегонкой в специальных аппаратах – дистилляторах.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Кондуктометр, дистиллятор, бидистиллятор, химические стаканы емкостью 150–200 мл.

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Налейте воду из-под крана в химический стакан емкостью 150–200 мл. Включите кондуктометр и поместите его в исследуемый объем, результат измерений занести в протокол.

Налейте воду, полученную с помощью дистиллятора в химический стакан емкостью 150–200 мл. Включите кондуктометр и поместите его в исследуемый объем, результат измерений занести в протокол. Повторите операцию с водой полученной с помощью бидистиллятора.

### **Протокол измерений**

№ опыта	Наименование контролируемой воды	Дата и время измерений	Результаты измерений	Выводы
1.	Начальная вода			
2.	Вода после дистилляции			
3.	Вода после бидистилляции			

## *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. От чего зависит показатель электропроводности воды?
2. Какие методы определения удельной электропроводности воды Вам известны?
3. Какой прибор используется для определения удельной электропроводности воды?
4. Назовите единицу измерения удельной электропроводности.
5. Назовите область применения кондуктометрии.
6. Как получают дистиллированную воду?

**3 курс / 6 семестр**

### **Лабораторная работа № 28**

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В ЦЕМЕНТЕ МЕТОДОМ ИОННООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Цель работы:* ознакомление со стандартным методом определения сульфатов в цементе с помощью ионообменной хроматографии.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов, содержащихся в хроматографируемом растворе, на подвижные ионы веществ, называемых ионитами, или ионообменниками. Разделение смеси содержащихся в растворе ионов основано на различной способности их к обмену с ионами ионита.

Синтетические органические ионообменники по знаку заряда обменивающихся ионов делятся на две группы: на *катиониты* и *аниониты* (существуют также амфотерные иониты – *амфолиты*, способные осуществлять одновременный обмен катионов и анионов).

К первой группе относятся вещества, обладающие свойствами кислот; они представляют собой продукты полимеризации стирола или конденсации фенола и его производных с формальдегидом. Вторую группу образуют вещества, обладающие свойствами оснований, способные к обмену анионов; это свойство определяется присутствием в них аминных или иминных групп.

Ионообменивающие вещества, применяемые в химическом анализе, должны удовлетворять ряду требований: быть химически устойчивыми в различных средах, механически прочными в сухом и особенно в набухшем состоянии, обладать большой поглощательной способностью, обладать полной обратимостью процессов обмена.

Ионообменная способность зависит от рН среды, концентрации хроматографируемого раствора, природы поглощаемых ионов и других факторов. Ионообменный хроматографический анализ не требует сложной аппаратуры и позволяет разделять и анализировать смеси ионов с близкими свойствами.

Цементе сульфаты содержатся в виде солей. При пропуске водной вытяжки цемента через ионообменную колонку катион кальция обменивается на Н-ионы катеонита и выделившаяся в результате ионного обмена серная кислота оттитровывается щелочью. Находящиеся в водной вытяжке кремниевая и борная кислоты не мешают определению сульфатов.

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Ионообменная колонка (можно использовать бюретку для титрования); аналитические весы; воронка; стаканы ( $V = 250$  мл); бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; стеклянная вата; стеклянная палочка; катионит КУ-2; беззольный фильтр «белая лента»; соляная кислота, разбавленная в соотношении 1:3; 5 %-ная борная кислота; 0,1 н. раствор NaOH; метиловый оранжевый; образец цемента.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Подготовка хроматографической колонки к работе. На дно ионообменной колонки помещают кусочек стеклянной ваты и через воронку вносят катионит КУ-2 вместе с водой таким образом, чтобы частицы катеонита плотно прилегали друг к другу. Контакт катеонита с воздухом недопустим. Колонку заполняют катионитом на 2/3 объема и промывают 3–4 раза соляной кислотой. Скорость пропускания кислоты через колонку не должна превышать 1 капли в секунду. Затем колонка промывается водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому (рис. 8).

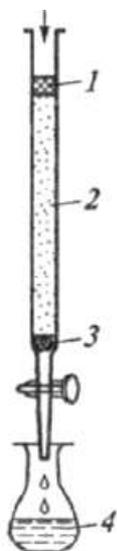


Рис. 8 Хроматографическая колонка с катионом КУ-2: 1 – проба (элюент), 2 – катионит, 3 – стеклянная вата, 4 – элюат

Навеску цемента массой 0,5 г взвешивают с точностью до 0,0001 г и помещают в стакан. Туда же прибавляют 25 мл дистиллированной воды и 1 мл 5 %-ного раствора борной кислоты. Содержимое стакана непрерывно перемешивают палочкой в течение 10 мин. Осадку дают отстояться и фильтруют прозрачный раствор через беззольный фильтр «белая лента» в стакан. Осадок в первом стакане промывают декантацией четыре раза борной кислотой и выбрасывают.

Фильтрат и промывные воды перемешивают и пропускают через хроматографическую колонку со скоростью не более 2–3 мл / мин.

Прошедший через колонку раствор собирают в коническую колбу. По окончании фильтрации колонку промывают три раза дистиллированной водой, собирая фильтрат в ту же коническую колбу. Содержимое колбы перемешивают, добавляют метиловый оранжевый и титруют 0,1 н. раствором едкого натра до изменения окраски раствора из красного в оранжевый.

Массовую долю сульфатов (в пересчете на  $\text{SO}_3$ , в процентах) вычисляют по формуле

$$\omega_{(\text{SO}_3)\%} = \frac{VK \cdot 0,004 \cdot 100}{g},$$

где  $V$  – объем 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ , израсходованный на титрование, мл;

$K$  – поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору щелочи;

$g$  – навеска цемента, г;

0,004 – титр 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$  по  $\text{SO}_3$ , г / мл.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. В чем состоит сущность хроматографического анализа? Как классифицируются методы хроматографического анализа по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения эксперимента?

2. Назовите растворители и адсорбенты, наиболее часто применяемые в хроматографии. Смеси каких веществ анализируют методом ионообменной хроматографии?

3. В чем сущность ионообменной хроматографии? Напишите реакции и стадии ионного обмена.

4. Дайте определение понятиям «катионит» и «анионит». Какие функциональные группы они содержат?

5. Каково строение катионита КУ-2? Как происходят процессы обмена и регенерации катионита КУ-2?

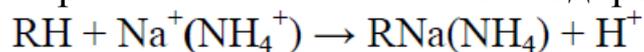
## **Лабораторная работа № 29**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И АММОНИЯ ПРИ ИХ СОВМЕШНОМ ПРИСУТСТВИИ**

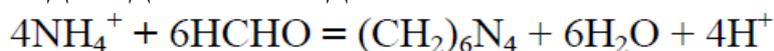
*Цель работы:* разделение и определение ионов при совместном присутствии.

## *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

При пропускании раствора, содержащего ионы натрия и аммония, через катионит КУ-2 в  $H^+$ -форме происходит реакция обмена катионов натрия и аммония на катион водорода



Из хроматографической колонки будет выходить раствор, содержащий вместо ионов натрия и аммония эквивалентное количество ионов водорода. При титровании раствора щелочью находят суммарное количество катионов. Ионы аммония определяют формальдегидным методом:



## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Ионообменная колонка (можно использовать бюретку для титрования); воронка; стакан ( $K = 250$  мл); бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 100 мл; стеклянная вата; пипетка; катионит КУ-2; метиловый оранжевый; фенолфталеин; 0,1 н. раствор NaOH; 20 %-ный раствор формальдегида; анализируемый раствор солей натрия и аммония (по указанию преподавателя).

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Подготовка хроматографической колонки к работе (см. лабораторную работу №28).

В подготовленную колонку пипеткой вносят порциями аликвоту анализируемого раствора. Раствор пропускают со скоростью не более 2–3 мл в минуту, добавление анализируемого раствора должно происходить с такой же скоростью. Выходящий раствор (элюат) собирают в коническую колбу. По окончании фильтрации колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной среды по метиловому оранжевому и промывные воды присоединяют к фильтрату.

Полученный раствор титруют раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина.

В другую коническую колбу помещают аликвоту анализируемого раствора, прибавляют 5 мл раствора формальдегида и через 2–3 мин три капли фенолфталеина. Титруют раствором щелочи до бледно-розовой окраски. Вносят поправку на муравьиную кислоту, которая может содержаться в растворе формальдегида вследствие его окисления. Для этого титруют 10 мл раствора формальдегида 0,1 н. раствором щелочи в тех же условиях. Содержание ионов натрия и аммония рассчитывают по формулам:

$$m_{\text{NH}_4^+} = \frac{V_2 \cdot NM_{\text{NH}_4^+}}{V_a \cdot 1000}; \quad m_{\text{Na}^+} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot NM_{\text{Na}^+}}{V_a \cdot 1000},$$

где  $m_{\text{Na}^+}$  – масса иона натрия, г;

$m_{\text{NH}_4^+}$  – масса иона аммония, г;

$V_a = V_{\text{пилп}}$  – объем аликвоты, мл;

$M_{\text{Na}^+}$  – молярная масса иона натрия, г / моль;

$M_{\text{NH}_4^+}$  – молярная масса иона аммония, г / моль;

$V_1$  – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование раствора, пропущенного через катионит, мл;

$V_2$  – объем щелочи, израсходованный на титрование аликвоты анализируемого раствора с формальдегидом, мл;

$N$  – нормальность раствора NaOH, моль-экв / л;

$k$  – поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору щелочи.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятиям «катионит» и «анионит». Какие функциональные группы они содержат?

2. Каково строение катионита КУ-2? Как происходят процессы обмена и регенерации катионита КУ-2?

3. Что собой представляют амфотерные иониты – амфолиты?

4. От каких факторов зависит ионообменная способность ионитов? Какова цель использования ионообменной хроматографии в аналитической химии?

5. Достоинства и недостатки ионообменной хроматографии?

## Лабораторная работа № 30

### РАЗДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) И МЕДИ (II) МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Цель работы:* познакомиться с разделением катионов методом бумажной хроматографии с последующей идентификацией их с помощью проявителя.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Хроматография на бумаге применяется для разделения макроколичеств смеси веществ. Этот метод приобрел огромное значение в исследовании белков, углеводов, жиров, антибиотиков, гормонов, каротиноидов, алкалоидов и многих других природных соединений.

В качестве носителя неподвижной жидкой фазы в бумажной хроматографии применяется специальная фильтровальная бумага, способная удерживать в своих порах значительные количества жидкости, являющейся неподвижной фазой. Неподвижной фазой обычно служит вода.

Подвижной фазой является органический растворитель или смесь органических жидкостей и воды разных соотношениях, Подвижная и неподвижная фазы не должны смешиваться.

Для водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы применяются органические растворители, насыщенные водой, которая служит неподвижной фазой. Нерастворимые в воде вещества должны хроматографироваться водными растворами органических веществ, а неподвижной фазой в этом случае должны быть неполярные органические соединения.

Следует отметить, что в бумажной хроматографии в одних случаях встречаются признаки распределительного механизма, в других случаях – адсорбционного. Но подавляющее большинство случаев хроматографирования на бумаге основывается на принципе распределительной хроматографии.

Одномерная и двухмерная бумажные хроматографии могут выполняться в двух вариантах: восходящим и нисходящим потоком растворителя. Известна в настоящее время еще и горизон-

тальная, или радиальная, хроматография (рис. 9). С помощью одномерных хроматограмм не всегда удается разделить сложные смеси веществ – в одной зоне может оказаться более одного компонента. В этом случае используют двухмерную хроматографию. Качественный анализ хроматограммы, т. е. идентификацию разделительных веществ, проводят несколькими способами. Наиболее простой – способ «свидетелей». Он заключается в том, что если параллельно с каплей анализируемой смеси на полоску бумаги нанести каплю смеси, содержащую известные вещества, то после проявления хроматограммы можно, сравнивая положение пятен компонентов анализируемой смеси с положением пятен известных соединений, идентифицировать неизвестные вещества.

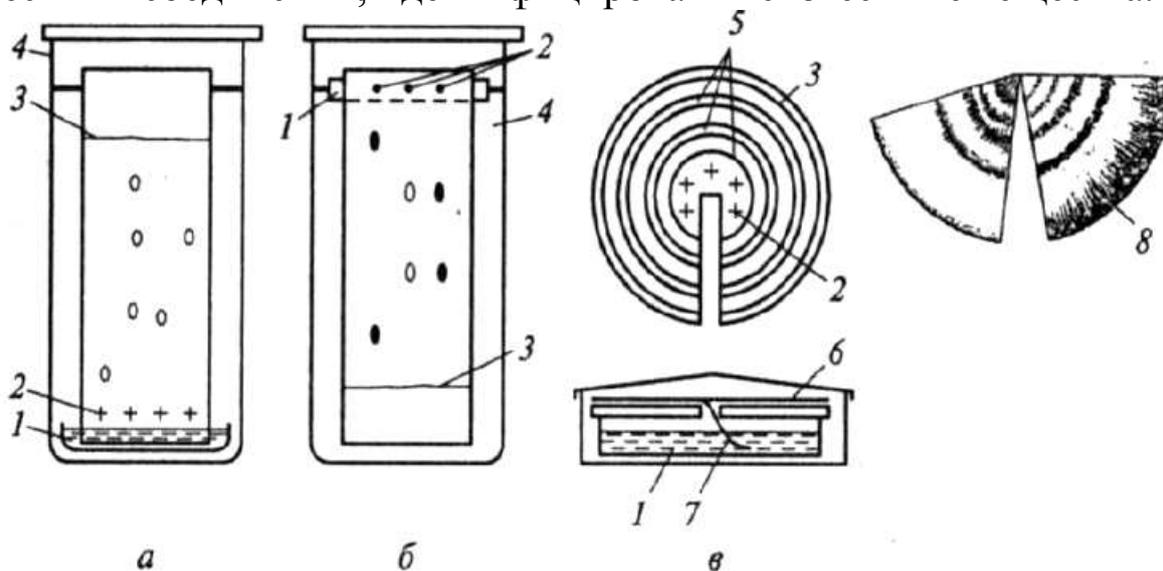


Рис. 9. Техника бумажной хроматографии: а – способ восходящей хроматографии (верхний конец бумаги закреплен на держателе), б – способ нисходящей хроматографии (резервуар с растворителем находится в верхней части установки), в – способ горизонтальной круговой хроматографии, 1 – резервуар с растворителем, 2 – стартовые точки, 3 – фронт растворителя, 4 – сосуд для хроматографирования, 5 – компоненты после разделения, 6 – фильтровальная бумага, 7 – фильтр, 8 – готовая круговая хроматограмма

Недостатком этого метода является его громоздкость, необходимость каждый раз наносить и хроматографировать искусственно приготовленную смесь известных веществ.

## ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Разделительная камера (стеклянный цилиндр с крышкой); хроматографическая бумага; песчаная баня; смесь растворителей; проявители; растворы, содержащие ионы железа (III), кобальта (II), меди (II), кадмия (II), висмута (по 2 мг соответствующего металла в 1 мл раствора или их комбинации).

**Растворители:** а) смесь, содержащая 87 % ацетона, 5 % воды и 8 % концентрированной соляной кислоты; б) смесь, содержащая 10 мл этанола, 90 мл пропанола-2, 20 мл 20 %-ной соляной кислоты.

**Проявители:** 25 %-ный раствор аммиака; гексацианоферрат (II) калия, 10 %-ный раствор роданида аммония; 10 %-ный раствор сульфида натрия. Примеры разделения смесей, состоящих из двух катионов:

Разделяемые пары катионы	Проявитель	Цвет зоны
	<b>Растворитель а</b>	
Fe (III)	$K_4[Fe(CN)_6]$	Синий
Cu (II)	$K_4[Fe(CN)_6]$	Буро-красный
Fe (III)	$NH_4CNS$	Красный
Co (II)	$NH_4CNS$	Голубой
	<b>Растворитель б</b>	
Cd (II)	$Na_2S$	Желтый
Bi (III)	$Na_2S$	Черный
Fe (III)	$NH_4CNS$	Красный
Bi (III)	$Na_2S$	Черный
Cd (II)	$Na_2S$	Желтый
Cu (II)	$K_4[Fe(CN)_6]$	Буро-красный

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

Разделение смеси анионов и их идентификацию проводят на фильтровальной бумаге, пропитанной определенными реагентами. Для получения хроматограмм хорошего качества и успешного выполнения работы знакомятся с техникой получения хроматограмм.

### *Техника получения бумажных хроматограмм*

Для получения первичной хроматограммы каплю исследуемого раствора наносят капиллярной пипеткой на реактивную бумагу. Для этого реактивную бумагу держат в одной руке горизонтально столу (*ни в коем случае нельзя класть на стол*), капиллярную пипетку строго вертикально в другой руке, капле дают свободно падать на поверхность бумаги с высоты ~5 мм. После распространения раствора в радиальном направлении образуется первичная хроматограмма в виде круглого пятна. Промывание хроматограммы осуществляют путем последовательного нанесения капель дистиллированной воды или иной промывной жидкости в центр влажного пятна приемом, описанным выше.

Для окончательного формирования зоны необходимо нанести 5–6 капель промывной жидкости. *Каждую новую каплю наносят лишь после полного впитывания предыдущей.* Промытая хроматограмма является одновременно и проявленной, если образующийся осадок имеет собственную окраску. Если осадок бесцветен, то хроматограмму проявляют. Для этого хроматограмму закрепляют на планшете и обрабатывают проявителем из пульверизатора, нанося его малыми порциями путем тонкого, равномерного опрыскивания.

Следует избегать чрезмерного увлажнения хроматограммы, нанося новую порцию проявителя после полного впитывания предыдущей.

### *ХОД РАБОТЫ*

Вырезают полоску хроматографической бумаги шириной 1,5 см длиной 20 см. На полоске бумаги проводят стартовую линию на расстоянии приблизительно 2 см от края, на которую в центре капилляром наносят каплю исследуемого раствора так, чтобы диаметр пятна не превышал трех миллиметров. Пятно обводят простым карандашом и высушивают.

В разделительную камеру (стеклянный цилиндр) помещают 10–15 мл растворителя. Полоску бумаги с нанесенной на нее каплей анализируемого раствора опускают в цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. Пятно не должно касаться растворителя, а полоска бумаги – стенок цилиндра. Цилиндр закрывают крышкой.

Дают подняться растворителю на 10–15 см. При комнатной температуре это обычно происходит в течение 1,5–2 ч. Затем полоску вынимают, отмечают карандашом фронт растворителя и высушивают над горячей песчаной баней. После этого полоску опрыскивают раствором проявителя и снова высушивают. Окрашенные зоны указывают на присутствие того или иного катиона. Обнаружить катионы можно и иным путем. После проведения хроматографирования и сушки полоски бумаги по известному значению  $R_f$  вычисляют высоту подъема  $x$  зоны каждого катиона:

Катион..	Co (II)	Cu (II)	Cd (II)	Bi (III)	Fe (III)
$R_f$ .....	0,54	0,77	0,1	0,1	0,1

Для обнаружения катиона капилляром с соответствующим проявителем прикасаются к участку хроматограммы на высоте  $x$  размещения зоны данного катиона. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в анализируемом растворе.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. В чем сущность распределительной хроматографии? Охарактеризуйте бумажную хроматографию как разновидность распределительной хроматографии.

2. Какие требования предъявляются к бумаге, используемой в бумажной хроматографии?

3. Как «проявляют» хроматограмму, полученную при хроматографировании смесей неокрашенных веществ?

4. Как количественно оценивают способность различных веществ к разделению на бумаге?

6. Как проводится хроматография на бумаге и какой простейший прибор можно для этого использовать?

8. Каковы достоинства и недостатки бумажной хроматографии?

9. Значения  $R_f$  при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного 2 М раствором HCl составляют: Cd – 0,6; Zn – 0,6; Bi – 0,5; Al – 0,1; Ca – 0,05. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси: а) Zn, Al, Co; б) Cd, Zn, Co; в) Bi, Al, Co?

## Лабораторная работа № 31

### РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ТСХ

*Цель работы:* изучить метод тонкослойной хроматографии, идентифицировать азокрасители.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – распространенный метод) хроматографического анализа небольших количеств веществ самой разнообразной природы. К достоинствам метода следует отнести простоту, наглядность и быстроту.

В ТСХ разделение компонентов осуществляется в тонком слое сорбента, нанесенного на твердую плоскую подложку. Пластины для ТСХ можно изготавливать самостоятельно, либо использовать пластины заводского изготовления, имеющие достаточно широкий ассортимент как по типу сорбента и размерам его зерен, так и по материалу подложки (стекло, алюминиевая фольга или полимерная пленка). Для закрепления сорбента применяют гипс, крахмал, силиказоль и др. вещества, которые способны удерживать зерна сорбента на подложке. Слой сорбента должен быть равномерным по толщине в любом месте хроматографической пластинки.

В основе разделения веществ методом ТСХ лежит различие в степени сорбции-десорбции разделяемых компонентов на неподвижной фазе (сорбенте). Адсорбция компонентов осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил (физическая сорбция) или химического взаимодействия адсорбента и адсорбата (хемосорбция, ионный обмен). Разделение веществ в ТСХ может осуществляться

ся и по распределительному механизму, когда подвижная и неподвижная фазы – несмешивающиеся друг с другом жидкости. Различие в коэффициентах распределения компонентов между фазами приводит к разделению веществ.

Одним из основных показателей в ТСХ является величина  $R_f$ . Этот параметр связан с временем удерживания и зависит как от свойств разделяемых веществ, состава подвижной фазы и сорбента, так и от условий хроматографирования. *Значения  $R_f$  определяют как отношение расстояния, пройденного центром зоны вещества, к расстоянию от линии старта до фронта растворителя.* Если пятно имеет круглую форму и небольшой размер, то величина  $R_f$  – рассчитывается до второго знака после запятой. Если же полученное пятно размыто и имеет неправильную форму, то  $R_f$  такого пятна вычисляют с точностью до первого знака после запятой.

Наиболее распространенным сорбентом является *силикагель* – гидратированная кремневая кислота, образующаяся при действии минеральных кислот на силикат натрия с последующей сушкой полученного золя. После размалывания золя используют фракцию определенной зернистости (обычно 5–20 мкм). Силикагель является полярным сорбентом, у которого в качестве активных центров выступают ОН-группы. Он легко сорбирует на поверхности воду и образует водородные связи. *Оксид алюминия* является слабоосновным сорбентом и используется в основном для разделения соединений слабоосновного и нейтрального характера. Недостатком пластин на основе оксида алюминия является обязательная активация поверхности перед использованием в сушильном шкафу при температуре 100–150 °С и низкая по сравнению с силикагелем, адсорбционная емкость слоя.

*Кизельгур* – сорбент, полученный из природных минералов: диатомовых земель. Сорбент обладает гидрофильными свойствами, но более низкой адсорбционной емкостью слоя по сравнению с силикагелем.

*Целлюлоза* – тонкослойные пластины с нанесенной целлюлозой очень эффективны для разделения сложных органических молекул.

Адсорбент представляет собой в основном шарики целлюлозы диаметром 50 мкм, закрепленные на носителе крахмалом.

В *ионообменных* хроматографических пластинках в качестве адсорбента пользуют ионообменные смолы, содержащие четвертичный аммоний или активные сульфогруппы, участвующие в ионном обмене. Тонкослойная хроматография на такого типа пластинках проводится с подвижными фазами, содержащими сильные кислоты или щелочи. Данные пластинки эффективны для разделения высокомолекулярных и амфотерных соединений.

В качестве *подвижной фазы* используют либо чистые растворители (этилацетат, бензол и т. п.), либо их смеси. Подбор подвижной фазы проводится последующим правилам.

1. Разделяемые компоненты должны иметь сравнительно небольшую растворимость в подвижной фазе (если растворимость вещества высокая, то они будут перемещаться с фронтом, при низкой растворимости – оставаться на старте). В распределительной хроматографии растворимость веществ должна быть выше в подвижной фазе, чем в неподвижной.

2. Состав подвижной фазы должен быть постоянным и легко воспроизводимым.

3. Подвижная фаза не должна вызывать химические изменения разделяемых компонентов.

4. В выбранной подвижной фазе анализируемые вещества должны иметь различные значения  $R_f$  и распределяться по всей длине хроматограммы. Значение  $R_f$  должно быть в пределах 0,05–0,85.

5. При выборе подвижной фазы необходимо учитывать природу разделяемых веществ. Так, при хроматографировании веществ, имеющих основные свойства, подвижная фаза не должна обладать кислотными свойствами, и наоборот.

По направлению движения растворителя различают *восходящую, нисходящую, двумерную и радиальную* ТСХ.

Метод восходящей тонкослойной хроматографии наиболее распространен и основан на том, что фронт растворителя поднимается по пластине под действием капиллярных сил. Для этого метода используется наиболее простое оборудование, так как в качестве хроматографической камеры можно использовать любую емкость с плоским дном и плотно закрывающейся крышкой, в которую свободно помещается хроматографическая пластинка. Метод восходящей ТСХ имеет ряд своих недостатков. Так, под-

нятие фронта растворителя по пластинке происходит неравномерно: в нижней части скорость движения растворителя самая высокая, а по мере поднятия фронта уменьшается. Связано это с тем, что в верхней части камеры насыщенность парами растворителя меньше, поэтому растворитель с хроматографической пластинки испаряется интенсивнее, следовательно, уменьшается его концентрация, и скорость движения замедляется. Для устранения этого недостатка по стенкам хроматографической камеры прикрепляют полоски фильтровальной бумаги, по которым поднимающаяся подвижная фаза насыщает парами камеру по всему объему.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Пластины «*Sorbfil*» (сорбент – силикагель с зернением 5–17 мкм, толщина слоя 100 мкм, связующее – силиказоль, подложка – алюминиевая фольга) с толуолом в качестве подвижной фазы.

Раствор азобензола (2 %), *n*-аминоазобензола (1 %), судана желтого (0,5 %) и судана оранжевого (0,5 %) в хлороформе.

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

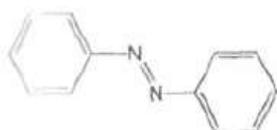
Разделение азокрасителей и их идентификацию проводят на пластинах «*Sorbfil*» (сорбент – силикагель с зернением 5–17 мкм, толщина слоя 100 мкм, связующее – силиказоль, подложка – алюминиевая фольга) с толуолом в качестве подвижной фазы.

В чистые сухие маленькие стаканчики отбирают из капельниц по 3 капли растворов азобензола (2 %), *n*-аминоазобензола (1 %), судана желтого (0,5 %) и судана оранжевого (0,5 %) в хлороформе. В такой же стаканчик получают анализируемую смесь.

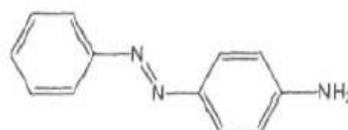
Пластины «*Sorbfil*» размером 10x10 см аккуратно расчерчивают карандашом пополам (*по вертикали, параллельно нанесенному сорбенту*) и разрезают ножницами. На пластине простым карандашом *слегка намечают* стартовую линию на расстоянии 1–2 см от нижнего края. На стартовую линию *осторожным прикосновением* стеклянных капилляров (1–2 раза) наносят азобензол, *n*-аминоазобензол, анализируемую смесь, судан желтый и

судан оранжевый. Важно, чтобы нанесенные пятна компонентов имели одинаковый размер (1–2 мм), а расстояние между ними и от края пластин было не менее 5 мм. После высыхания пластину помещают в камеру для хроматографирования. *Во время разделения камера должна быть герметично закрыта.* После подъема фронта растворителя примерно на 2/3 по высоте пластины, ее достают, отмечают карандашом линию фронта, сушат в вытяжном шкафу.

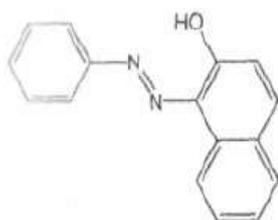
Азобензол



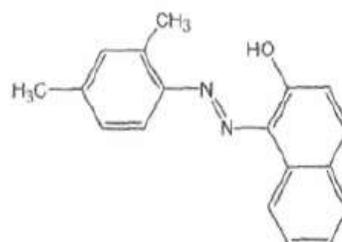
п-Аминоазобензол



Судан желтый (судан I)



Судан оранжевый (судан II)



Для определения значений  $R_f$  измеряют расстояния от стартовой линии до центра каждой зоны и фронта растворителя, отношение этих двух величин и есть  $R_f$  для данного компонента. По значениям  $R_f$ , окраске и форме зон идентифицируют компоненты анализируемой смеси.

#### *Представление результатов*

В рабочий журнал заносят характеристики хроматографических зон «свидетелей» и компонентов смеси ( $R_f$ , окраска, форма) и вывод о качественном составе анализируемой смеси. Хроматограмма прикладывается к отчету.

Объясните порядок расположения хроматографических зон азокрасителей на основании их химического строения и свойств сорбента.

## *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. В чем сущность тонкослойной хроматографии? Каковы преимущества тонкослойной хроматографии перед другими хроматографическими методами?

2. Что представляет собой неподвижная твердая фаза в ТСХ? Как она наносится на стеклянную или металлическую пластинку? Какие требования предъявляются к твердой фазе?

3. Какие растворители используются в ТСХ? Как осуществляется выбор растворителей?

4. Как характеризуются сорбционные свойства системы в ТСХ? Назовите известные виды ТСХ.

5. С какой целью используются в ТСХ «свидетели» (метчики)? Как осуществляется процесс тонкослойного хроматографирования? Как проявляется хроматограмма?

## **Лабораторная работа № 32**

### **РАЗДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*Цель работы:* познакомиться с разделением аминокислот методом тонкослойной хроматографии с последующей идентификацией их с помощью проявителя.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Смесь аминокислот можно разделить, используя силикагель (сорбент) и смесь *n*-бутилового и *n*-пропилового спиртов с водой (растворитель). В качестве камеры, в которой проводят разделение, применяют мелкий стеклянный кристаллизатор с притертой крышкой (рис. 10). Растворитель наливают непосредственно в камеру или в стеклянную кювету. После окончания процесса хроматографирования проявляют хроматограмму с помощью раствора нингидрина (рис. 11).

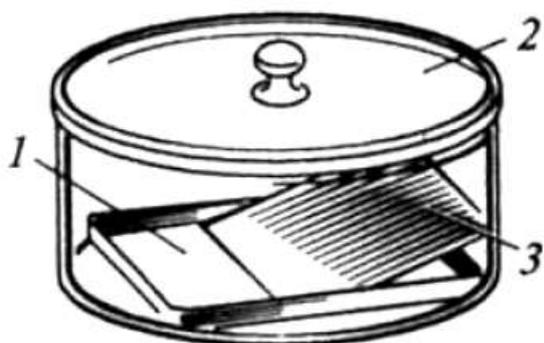


Рис. 10 Тонкослойная хроматография: 1 – кювета, 2 – камера, 3 – пластинка с нанесенным сорбентом

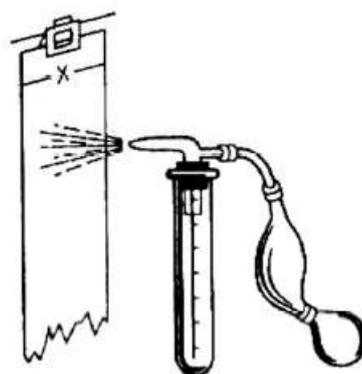
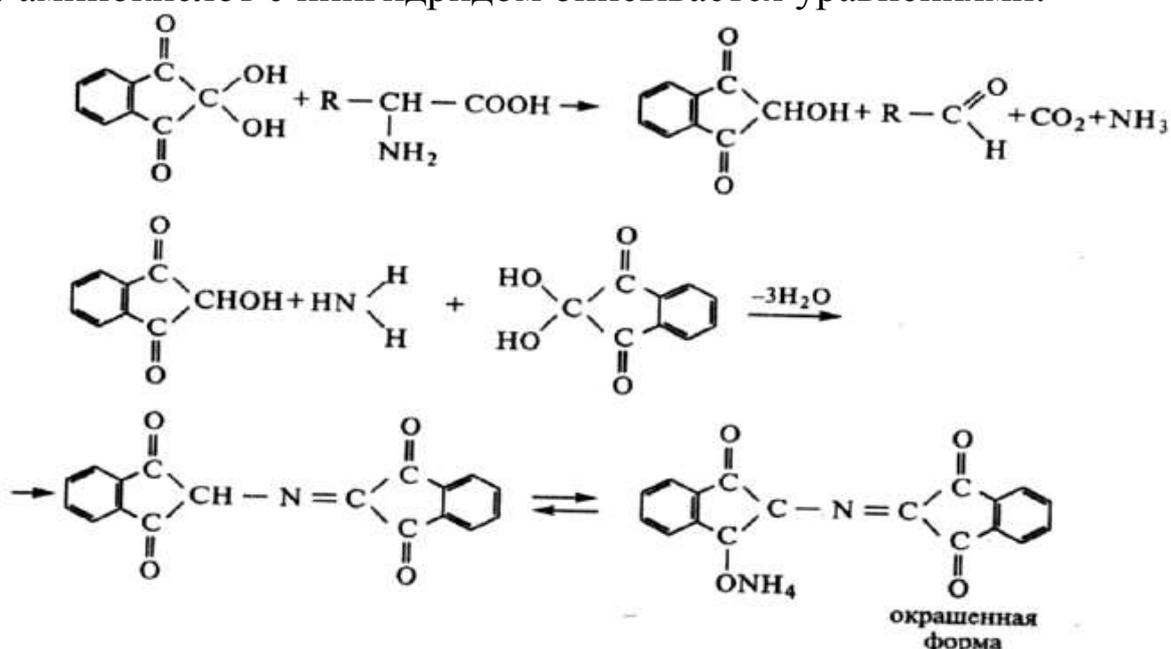


Рис. 11 Техника проявления хроматограммы, полученной методом ТСХ

Образование окрашенного вещества при взаимодействии  $\alpha$ -аминокислот с нингидридом описывается уравнениями:



Образовавшееся соединение благодаря наличию сопряженных двойных связей окрашено в интенсивный сине-фиолетовый цвет.

### ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Пластинки с силикагелем (толщина слоя 0,5 мм); камера с пришлифованной крышкой; кювета; пипетка; пульверизатор; фильтровальная бумага; растворитель (бутанол-1, уксусная кислота, вода в соотношении 4 : 1 : 5 по объему или бутанол-1, пропанол-1, вода в соотношении 12 : 5 : 3 по объему); 0,2 %-ный рас-

твор нингидрина в ацетоне; растворы индивидуальных аминокислот; раствор смеси аминокислот (по указанию преподавателя).

### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

На хроматографической пластинке на расстоянии 1,5 см от нижнего края простым карандашом намечают стартовую линию. Пипеткой осторожным прикосновением, чтобы не нарушить слой адсорбента, наносят анализируемую пробу. Диаметр пятна не должен превышать 5–6 мм. На расстоянии 1,5–2 см от анализируемой пробы наносят пробы индивидуальных аминокислот («свидетели»). Расстояние между пробами должно быть не менее 1 см. После нанесения каждой пробы пластинку подсушивают. При использовании в качестве растворителя смеси бутанола-1, уксусной кислоты и воды компоненты сначала смешивают в указанном соотношении непосредственно перед употреблением, а после расслаивания применяют верхний слой жидкости. Верхний слой – *n*-бутанол, уксусная кислота, вода (47:13:40) наливают в качестве подвижной фазы в кювету и помещают в камеру для хроматографирования. Пластину с нанесенными на нее пробой и «свидетелями» помещают в кювету таким образом, чтобы пластинка была погружена в растворитель не более чем на 5 мм. Растворитель не должен касаться стартовой линии. Для насыщения камеры парами растворителя на задней стенке камеры прикрепляется смоченный растворителем лист фильтровальной бумаги, достигающий до дна кюветы. Через 3 ч процесс хроматографирования заканчивают.

Хроматограмму высушивают и затем для локализации анализируемых аминокислот проявляют, опрыскивая из пульверизатора, раствором нингидрина в ацетоне. Аминокислоты обнаруживаются в виде синих пятен.

Каждая аминокислота характеризуется относительной скоростью перемещения  $R_f$  которая определяется отношением

$$R_f = l_x / l_p,$$

где  $l_x$  – расстояние от линии старта до центра зоны, см;

$l_p$  – расстояние, пройденное растворителем от линии старта до линии фронта, см.

Для количественного определения содержания аминокислот в анализируемой смеси строится калибровочная кривая зависимости площади пятна ( $\text{мм}^2$ ) от количества аминокислоты (г), используемой в качестве «свидетеля». Между количеством аминокислоты и площадью пятна на пластинке должна существовать зависимость, выражаемая прямой, выходящей из начала координат.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. На чем основан метод тонкослойной хроматографии?
2. Как проводится разделение аминокислот методом ТСХ?
3. Какие вы знаете еще методы разделения веществ?
4. Как осуществляются в ТСХ количественные определения компонентов?

5. Для количественного определения аминокислоты в анализируемом образце использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация аминокислоты, мкг/0,01 мл	5,0	10,0	15,0
Площадь пятна, $\text{мм}^2$ .....	14,1	23,6	36,2

Для построения калибровочного графика использована зависимость площади пятна от концентрации аминокислоты. Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Затем 0,01 мл раствора хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью  $18,6 \text{ мм}^2$ . Определите массовую долю аминокислоты в анализируемой навеске.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

### Константы диссоциации (ионизации) воды, кислот и оснований в водных растворах при 298 К

Название кислоты (основания)	Формула	K <sub>д</sub>		
		K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
<b>Кислоты</b>				
Кремниевая	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	1,3·10 <sup>-4</sup>	1,6·10 <sup>-12</sup>	2,0·10 <sup>-14</sup>
Пероксид водорода	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,0·10 <sup>-12</sup>		
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,4·10 <sup>-2</sup>	6,2·10 <sup>-8</sup>	
Сероводородная	H <sub>2</sub> S	1,0·10 <sup>-7</sup>	2,5·10 <sup>-13</sup>	
Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,5·10 <sup>-7</sup>	4,8·10 <sup>-11</sup>	
Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	1,74·10 <sup>-5</sup>		
Фосфорная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,1·10 <sup>-3</sup>	6,2·10 <sup>-8</sup>	5,0·10 <sup>-13</sup>
Фтороводородная	HF	6,2·10 <sup>-4</sup>		
Хлористая	HClO <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-2</sup>		
Хлорноватистая	HClO	2,95·10 <sup>-8</sup>		
Хромовая	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,6·10 <sup>-1</sup>	3,2·10 <sup>-7</sup>	
Циановодородная	HCN	5,0·10 <sup>-10</sup>		
<b>Основания</b>				
Алюминия гидроксид	Al(OH) <sub>3</sub>			1,38·10 <sup>-9</sup>
Аммиака раствор	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	1,76·10 <sup>-5</sup>		
Железа(II) гидроксид	Fe(OH) <sub>2</sub>		1,3·10 <sup>-4</sup>	
Железа(III) гидроксид	Fe(OH) <sub>3</sub>		1,8·10 <sup>-11</sup>	1,3·10 <sup>-12</sup>
Кобальта(II) гидро- ксид	Co(OH) <sub>2</sub>	7,9·10 <sup>-5</sup>		
Кадмия гидроксид	Cd(OH) <sub>2</sub>		5,0·10 <sup>-3</sup>	
Магния гидроксид	Mg(OH) <sub>2</sub>		2,5·10 <sup>-3</sup>	
Марганца(II) гидро- ксид	Mn(OH) <sub>2</sub>		5,0·10 <sup>-4</sup>	
Меди (II) гидроксид	Cu(OH) <sub>2</sub>		3,4·10 <sup>-7</sup>	
Хрома (III) гидроксид	Cr(OH) <sub>3</sub>			1,0·10 <sup>-10</sup>
Цинка гидроксид	Zn(OH) <sub>2</sub>		4,0·10 <sup>-5</sup>	



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова, Э. А. Аналитическая химия: в 2 кн. Книга 1. Химические методы анализа. – 3-е изд., испр. и доп. [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 551 с. – Режим доступа: <https://biblioonline.ru/book/analiticheskaya-himiya-v-2-knigah-kniga-1-himicheskie-metody-analiza-426267>
2. Александрова, Э. А. Аналитическая химия: в 2 кн. Книга 2. Физико-химические методы анализа. – 3-е изд., испр. и доп. [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 355 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/analiticheskaya-himiya-v-2-knigah-kniga-2-fiziko-himicheskie-metody-analiza-426268>
3. Валова (Копылова), В. Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. – Москва: НИЦ ИНФРА-М, 2018. – 200 с. – Режим доступа: <http://znanium.com/go.php?id=430507>
4. Подкорытов, А. Л. Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 60 с. – Режим доступа: <https://biblioonline.ru/book/analiticheskaya-himiya-okislitelno-vosstanovitelnoe-titrovanie-415466>
5. Борисов, А. Н. Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе. – 2-е изд., испр. и доп. [электронный ресурс]. – Москва : Юрайт, 2018. – 119 с. – Режим доступа: <https://biblioonline.ru/book/analiticheskaya-himiya-raschety-v-kolichestvennom-analize-426639>
6. Апарнев, А. И. Аналитическая химия. – 2-е изд., испр. и доп. [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 107 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/analiticheskaya-himiya-423828>
7. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия. – 4-е изд., пер. и доп. [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 394 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/analiticheskaya-himiya-413450>