МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ДЕПАРТАМЕНТ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ И ОБРАЗОВАНИЯ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АЗОВО-ЧЕРНОМОРСКИЙ ИНЖЕНЕРНЫЙ ИНСТИТУТ – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» В Г. ЗЕРНОГРАДЕ
(Азово-Черноморский инженерный институт ФГБОУ ВО Донской ГАУ)

Кафедра агрономии и селекции
сельскохозяйственных культур

Л.А. Кулешова, И.С. Татьянченко, С.Ю. Майборода, С.В. Посохова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Зерноград, 2023

© Л.А. Кулешова, И.С. Татьянченко,
Майборода С.Ю., Посохова С.В. 2023
©Азово-Черноморский инженерный институт -
филиал ФГБОУ ВО ДГАУ, 2023

Об издании - 1,2
Содержание

УДК 543

Издается по решению методической комиссии
по направлению 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья»
Азово-Черноморского инженерного института ФГБОУ ВО
«Донской государственный аграрный университет» в г. Зернограде

Рецензент:
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент Сафиуллина Е.Б.

Аналитическая химия [Электронный ресурс]: практикум для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 19.03.02 - Продукты питания из растительного сырья, профиль «Технология продуктов общественного питания» / Л.А. Кулешова, И.С. Татьянченко, С.Ю. Майборода, С.В. Посохова – Электрон. дан. – Зерноград: Азово-Черноморский инженерный институт ФГБОУ ВО ДГАУ, 2023.– 88с. – Режим доступа: Локальная сеть Библиотеки Азово-Черноморского инженерного института ФГБОУ ВО Донской ГАУ.

Методические указания содержат необходимый теоретический материал по аналитической химии для разделов качественного и количественного анализов веществ. В практикуме приведены подробные методики проведения лабораторных опытов, указания по оформлению отчетов и рекомендации по составлению уравнений химических реакций.

Методическую часть практикума предваряют правила техники безопасной работы в химической лаборатории. В конце каждой лабораторной работы приведены контрольные вопросы.

Данное учебное пособие соответствует ФГОС направления подготовки 19.03.02 - Продукты питания из растительного сырья, профиль «Технология продуктов общественного питания».

Будет полезно для выработки умений и навыков при самостоятельной работе в лаборатории аналитической химии студентов 1-2 курса очной и заочной формы обучения.

Рассмотрено и одобрено на заседании
кафедры агрономии и селекции сельскохозяйственных культур
Протокол №7 от 21.03.23 г.

Рассмотрено и одобрено методической комиссией
по направлению 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья»
Протокол №5 от 31.03.2023 г.

© Л.А.Кулешова, И.С. Татьянченко,
Майборода С.Ю., Посохова С.В. 2023
©Азово-Черноморский инженерный институт -
филиал ФГБОУ ВО ДГАУ, 2023

Содержание

Введение 4
1 Теоретические основы химического анализа в аналитической химии 5
Часть 1 Качественный анализ
Лабораторная работа №1 Правила работы и техника безопасности в аналитической лаборатории. Химическая посуда……... 7
Лабораторная работа №2,3 Скорость химической реакции. Химическое равновесие…….. 17
Лабораторная работа №4 Изучение типов реакций, используемых в качественном анализе…… 27
Лабораторная работа №5 Реакции катионов первой и второй аналитических групп…… 29
Лабораторная работа №6 Реакции катионов третьей аналитической группы …… 32
Лабораторная работа №7 Аналитические реакции некоторых катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп…… 33
Лабораторная работа №8 Реакции анионов первой, второй и третьей аналитических групп…….. 35
Лабораторная работа №9 Идентификация индивидуальных соединений. Качественный анализ неизвестной соли…….. 37
Часть 2 Количественный анализ 40
Лабораторная работа №10 Гравиметрическое определение железа (III) …….. 40
Лабораторная работа №11 Титриметрический анализ. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации). Окислительно-восстановительное титрование…… 49
Лабораторная работа №12 Определение карбонатной жесткости воды. Определение кислотности хлеба и молока ……... 60
Лабораторная работа №13 Комплексонометрическое титрование …... 62
Лабораторная работа №14 Осадительное титрование…… 65
Лабораторная работа №15 Потенциометрическое титрование ……. 68
Лабораторная работа №16 Фотометрический анализ. Определение содержания азота при помощи фотоэлектроколориметра (ФЭК) …… 74
Лабораторная работа №17 Рефрактометрический анализ содержания сахара в растительном и пищевом образце …… 81
Литература ……. 84
Приложения …….. 85

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия является одним из разделов химии, изучаемых студентами направления подготовки 19.03.02 - Продукты питания из растительного сырья, профиль «Технология хранения и переработки зерна», Данный раздел является фундаментальным разделом в системе естественных наук, объединяющим и углубляющим химическое образование студентов.

Практикум составлен в соответствии с государственным стандартом и рабочей программой по аналитической химии для студентов высших учебных заведений. Для успешного усвоения материала студентам необходимы знания высшей математики, физики, биологии, а также навыки использования вычислительной техники.

Задача курса - привить определенные навыки лабораторного эксперимента, выработать навыки выбора наиболее подходящего метода анализа при контроле чистоты анализируемого образа, выполнять основные операции анализа, титровать и проводить обработку результатов опытов, освоить современные представления теории и практики химических методов анализа

Цель курса аналитической химии - обеспечить будущих бакалавров необходимым минимумом знаний, умений и навыков по основным (фундаментальным) разделам аналитической химии с учетом современных тенденций развития химической науки, что обеспечит решение выпускником задач будущей профессиональной деятельности.

Вопросы, изучаемые при освоении данной дисциплины, направлены на формирование следующих компетенций:

ОК-5. Способность к самоорганизации и самообразованию.

ПК-5. Способность использовать в практической деятельности специализированные знания фундаментальных разделов физики, химии, биохимии, математики для освоения физических, химических, биохимических, биотехнологических, микробиологических, теплофизических процессов, происходящих при производстве продуктов питания из растительного сырья.

1 Теоретические основы химического анализа в аналитической химии

Аналитическая химия − это наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры. Она является научной основой химического анализа.

Химический анализ − это получение опытным путем данных о составе и свойствах объектов.

Впервые это понятие научно обосновал Р. Бойль в книге "Химик – скептик" (1661 г.) и ввел термин "анализ".

Аналитическая химия базируется на знаниях, полученных при изучении курсов: неорганической, органической, физической химии, физики и математики.

Цель изучения аналитической химии − освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии. Оствальд В. писал: "Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она дает возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречает постоянную заботу о себе…".

Длительное время в аналитической химии господствовали так называемые "классические" методы анализа. Анализ рассматривался как "искусство" и резко зависел от "рук" экспериментатора. Технический прогресс требовал более быстрых, простых методов анализа. В настоящее время большинство массовых химических анализов выполняется с помощью полуавтоматических и автоматических приборов. При этом цена оборудования окупается его высокой эффективностью. В настоящее время необходимо применять мощные, информативные и чувствительные методы анализа, чтобы контролировать концентрации, меньшие ПДК. В самом деле, что означает нормативное "отсутствие компонента"? Может быть, его концентрация настолько мала, что его традиционным способом не удается определить, но сделать это все равно нужно.

Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК.

На всех стадиях любого производства осуществляется *технический контроль, т.е. проводятся работы по контролю качества продукции в ходе технологического процесса с целью предотвращения брака и выпуска продукции, соответствующей ТУ и ГОСТам.*

Технический анализ делится на *общий* − анализ веществ, встречающийся на всех предприятиях (анализ H_2O , топлива, смазочных материалов) и *специальный* – анализ веществ, встречающихся только на данном предприятии (сырье, полупродукты, отходы производства, конечный продукт). С этой це-

лью ежедневно тысячи химиков-аналитиков выполняют миллионы анализов согласно соответствующему международному ГОСТу.

Методика анализа − подробное описание выполнения аналитических реакций с указанием условий их выполнения. Ее задачей является овладения навыками работы с реактивами, химической посудой и приборами при аналитических исследованиях.

Часть 1 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1
Правила работы и техника безопасности в аналитической лаборатории. Химическая посуда.

Цель работы: *Изучить основные навыки и правила работы в химической лаборатории. Познакомиться с химической посудой.*

1. Правила работы и техника безопасности в аналитической лаборатории.

1.1 Общие положения

Работы, производимые в лабораториях, требуют строгого соблюдения правил техники безопасности, нарушение которых может стать причиной несчастных случаев и повлечь за собой тяжелые последствия.

Все лаборатории должны иметь инструкции по технике безопасности.

- *Студенты не допускаются к работе до тех пор, пока они не пройдут собеседование и инструктаж по правилам техники безопасности.*
- *В помещении лаборатории категорически запрещается курить и принимать пищу.*

1.2 Спецодежда и индивидуальные средства защиты

- В случаях необходимости могут быть использованы и индивидуальные средства защиты органов дыхания, глаз, рук (марлевые противодымные фильтры, очки из органического стекла, резиновые перчатки).
- При работе с едкими веществами (крепкими кислотами и щелочами) и мытье посуды, содержащей едкие вещества, нужно пользоваться перчатками резиновыми, прорезиненным или полиэтиленовым фартуком и защитными очками.

1.3 Правила работы с кислотами и щелочами

- Все концентрированные растворы кислот должны храниться в специальных бутылях (склянках) с притертыми пробками, поверх которых необходимо надевать притертый колпачок.
- Посуда, в которой хранятся ядовитые вещества, а также щелочи и кислоты, должна иметь четкие надписи.
- Банки и бутыли с летучими веществами должны открываться только в момент непосредственного использования.
- Открывать сосуды с концентрированными кислотами, щелочами и летучими веществами, а так же готовить растворы из них разрешается только в вытяжных шкафах с включенной принудительной вентиляцией.
- При работе с гранулированными щелочами следует использовать шпатели, а не в коем случае не брать граны руками!
- Определять вещества по запаху не рекомендуется; при необходимости это следует делать крайне осторожно, держа склянку с веществом на рассто-

нии и движением руки направляя к себе пары вещества.

•*При приготовлении растворов из кислот кислоту следует прибавлять в воду, а не наоборот, во избежание разбрызгивания раствора!*

•*При работе с кислотами и растворами щелочей или другими агрессивными жидкостями категорически запрещается насасывать эти жидкости ртом; для этого следует использовать пипетки и резиновые груши.*

•*Пролитую кислоту* необходимо сразу засыпать сухим песком, затем снять его лопаточкой и засыпать гидрокарбонатом натрия на несколько минут (для нейтрализации остатков кислоты). После того как сода будет убрана, участок, на который была пролита кислота, следует промыть большим количеством воды.

•*Если была пролита щелочь*, то ее необходимо сначала засыпать опилками, а затем, после удаления последних, этот участок заливают обильным количеством разбавленной уксусной или хлороводородной кислоты, после чего хорошо промывают водой. Уборку таких аварийных участков следует проводить обязательно в резиновых перчатках, которые после окончания работы тщательно промывают в проточной воде. Растворы, предназначенные для нейтрализации кислот и щелочей, должны находиться всегда вблизи рабочих мест.

•*При работе с кислотами и щелочами особенно следует заботиться о безопасности глаз!*

•Если нечаянно в глаз попали капли кислоты или любой другой агрессивной жидкости, необходимо немедленно, промыть глаза струей воды.

• Если химически активное вещество попадает на незащищенный участок кожи, то ее также необходимо сначала обмыть сильной струей воды из крана в течение 10-15 мин.

•Если на кожу попала *кислота*, то после смыва водой пораженный участок следует промыть дополнительно 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия (одна полная чайная ложка гидрокарбоната натрия на стакан воды).

•При ожоге *щелочью* пораженный участок кожи после смыва проточной водой смачивают 2% раствором борной или уксусной кислоты.

•*При обширных ожогах пострадавшего немедленно направляют к врачу. Во всех случаях, когда на месте ожога появляется краснота, необходимо обратиться к врачу!*

•Следует помнить, что тяжелые ожоги, сопровождающиеся сильным жжением и болями, возникают при попадании на кожу азотной, серной, хлороводородной кислот, брома и оксидов азота.

•Образующиеся при работе отходы (органические растворители, кислые воды, щелочи, кислоты и т. д.) сначала сливают в предназначенные для этих целей склянки (с этикетками «ДЛЯ СЛИВА»), а затем разводят водой и сливают в специальные стоки для отходов химических реактивов. Заведомо известные сильнодействующие яды (бром, метанол, сулема и др.) сначала должны быть нейтрализованы соответствующими химическими веще-

ствами и только после этого слиты в склянки для слива. Эти отходы также подлежат уничтожению.

•*Сливать неразбавленные кислоты и щелочи в канализационные водопроводные трубы категорически запрещается!*

•При работе в химических лабораториях следует помнить, что все химические вещества в той или иной степени ядовиты. Совершенно безвредна только чистая вода.

•Меры предосторожности при работе с химическими веществами должны быть направлены на предотвращение возможности их проникновения в организм человека через легкие, кожу и рот.

1.4 Правила работы с нагревательными приборами и правила противопожарной безопасности

•Согласно правилам по технике безопасности каждый работающий в агрохимической лаборатории обязан знать и беспрекословно выполнять правила внутреннего распорядка, техники безопасности и противопожарной техники.

•*Курить на рабочих местах строго запрещается!*

•Все работы с легковоспламеняющимися и. летучими, ядовитыми газообразными веществами следует выполнять только в вытяжном шкафу.

•Работы, связанные с опасностью воспламенения, взрыва и разбрызгивания жидкостей, следует производить стоя.

•При работе в вытяжном шкафу в целях более эффективного действия вентиляции следует приподнять дверцу шкафа на 1/3 ее подъема, а по окончании работы плотно прикрыть.

•*Работа с легковоспламеняющимися жидкостями должна проводиться в вытяжном шкафу с приспущенными дверцами только при работающей вентиляции и выключенных электронагревательных приборах и горелках!*

•Нельзя оставлять без присмотра действующие (включенные) электронагревательные приборы, горелки и другую аппаратуру. При необходимой отлучке, хотя бы и на непродолжительное время, источники нагрева должны быть выключены.

•*Работать на неисправном и на незаземленном оборудовании категорически запрещается!*

•В случаях воспламенения горючих жидкостей или любых других веществ следует быстро погасить горелку, выключить электронагревательные приборы, отставить сосуды с огнеопасными жидкостями в безопасное место и принять меры к тушению пожара.

•Горящие жидкости надо накрыть асбестовым одеялом, а затем, если это необходимо, засыпать песком. В случаях воспламенения щелочных металлов пламя следует тушить покрывалом из асбеста. *Тушение водой в этом случае не рекомендуется, так как может привести к взрыву*!

•Во всех других случаях нужно пользоваться огнетушителем. При ту-

шении небольшого очага пожара огнетушителем раструб его направляют на пламя, вентиль откручивают до отказа, появившаяся струя жидкого диоксида углерода покрывает горящий предмет в виде «снега», который, быстро испаряясь, охлаждает его и прекращает к нему доступ кислорода воздуха.

При большом очаге пламени необходимо сообщить в пожарную охрану по телефону 01 или по мобильному 101 (112)!

•В случае загорания одежды ни в коем случае *нельзя бежать*.

•Гасить пламя следует обертыванием одеялом, войлоком, пальто, плотной тканью. *Огнетушитель в этом случае применять нельзя!*

•В случае возгорания электрических проводов следует тотчас обесточить линию, выключив рубильник, и принять меры к тушению пожара при помощи песка, воды, асбестового одеяла, огнетушителей.

•В случае возгорания в вытяжном шкафу или лабораторном помещении необходимо немедленно выключить вентиляционные устройства и приступить к тушению пожара всеми имеющимися средствами.

1.5 Начало и окончание работы в химической лаборатории

•Перед началом работы необходимо проветрить помещение, подготовить рабочее место, проверить исправность оборудования, с которым предстоит работать.

•В учебной лаборатории, как правило, назначается ответственный дежурный, который следит за порядком в лаборатории и отчитывается перед ведущим преподавателем.

•По окончании работы участки, где проводились исследовательские работы, должны быть убраны.

• Все реактивы, которые использовались в работе, следует поставить на свои места.

•Краны, подающие воду, должны быть перекрыты, нагревательные приборы отключены.

•Перед уходом из помещения лаборатории освещение отключается. Перед этим следует проверить, все ли выполнено для исключения всякой возможности загораний и аварий.

•Уходя, дежурный должен отчитаться преподавателю об окончании работы.

•*Студенты, не соблюдающие правила техники безопасности, могут быть отстранены от выполнения лабораторных работ!*

2. Химическая посуда в аналитической химии

2.1 Лабораторная посуда общего назначения

Пробирки. Широко используются в лабораторных работах. Представляют собой отрезки стеклянных трубок различных размеров, большего или меньшего диаметра, запаянные с одного конца. Пробирки бывают

специального назначения: центрифужные, градуированные, для полумикро- и микроанализа.

При смешивании растворов в пробирке содержимое не должно занимать больше трети объема пробирки. В противном случае жидкость трудно перемешать.

Нельзя перемешивать содержимое пробирки, закрывая ее отверстие пальцем!

Химические стаканы служат для работы с разным количеством жидкостей и бывают разной вместимости. Их изготовляют из тонкого стекла. Стаканы можно нагревать, но не на открытом пламени, а обязательно на плите с закрытой спиралью. Стаканы и другую тонкостенную посуду нельзя ставить после нагревания на холодную поверхность (кафель или чугунная подставка штатива). Переносить большие стаканы с жидкостями можно только двумя руками.

Колбы. Применяются круглые и конические (колбы Эрленмейера). Круглые колбы бывают *круглодонные* и *плоскодонные*. Горло у таких колб может быть разной ширины и длины.

Круглодонные колбы размещают на специальных подставках – кольцах. Колбы, особенно плоскодонные, следует нагревать на плитках с закрытой спиралью.

Колбы Эрленмейера (рисунок 1) обычно применяют для титрования, так как из них легко извлекать содержимое и размешивать его без опасения расплескать.

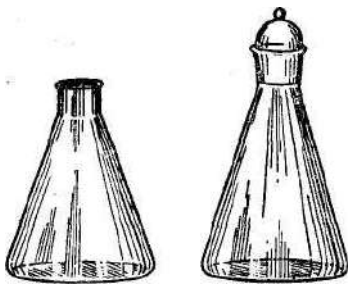


Рисунок 1 – Колбы конические

Воронки. Для переливания жидкости из сосуда с широким горлом в сосуд с узким горлом или фильтрования через бумажный фильтр применяют воронки из стекла или фарфора.

Кристаллизаторы. Бывают разных диаметров и представляют собой плоскодонные стеклянные толстостенные чашки, которые нельзя нагревать. Используются для разнообразных целей (сбор газа над водой, охлаждение сосуда водой, кристаллизация, очистка веществ перекристаллизацией).

2.2 Мерная посуда

Мерная посуда служит для измерения объема жидкостей. Это разного рода мензурки, мерные колбы, бюретки, пипетки Мора, градуированные пипетки и т. д.

Мерные цилиндры (рисунок 2). Мерные цилиндры бывают различной вместимости, которую измеряют в миллилитрах (мл). Наиболее часто применяют цилиндры вместимостью 10; 25; 50; 100; 200;250;300; 500; 1000 мл. При работе с летучими веществами часто используют мерные цилиндры с притертыми пробками.

Мерные цилиндры служат для грубого отмеривания жидкостей; если жидкость, например вода, смачивает стекло, то ее поверхность (*мениск*) будет вогнутой, а если жидкость, например масло, не смачивает стекло, то ее мениск будет выпуклым. Объем воды измеряют по нижнему уровню мениска, а масла – по верхнему. При измерении мениск устанавливается на уровне глаз, а мерная посуда должна стоять на неподвижной горизонтальной поверхности.

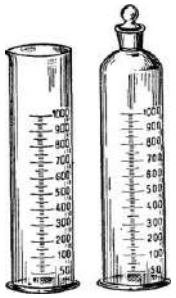
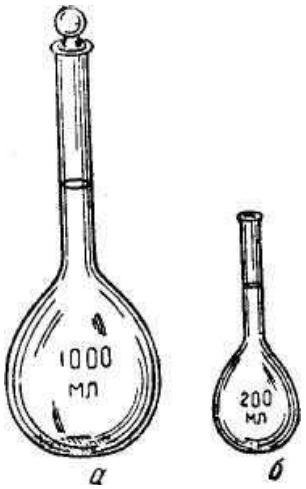


Рисунок 2 – Мерный цилиндр

Мерные колбы (рисунок 3) – это колбы с длинным узким горлом, на котором примерно в середине нанесена метка, ограничивающая точно измеренный объем.



а – с притертой пробкой; *б* – без пробки

Рисунок 3 – Мерные колбы

Такое узкое и длинное горло способствует большей точности измерения. На колбе указан ее объем – 5; 15, 50; 100; 250; 500; 1000 и 2000 мл. Колбы часто имеют притертые стеклянные или полипропиленовые пробки. Мерные колбы особенно широко используют для приготовления точных растворов определенной концентрации. *Мерные колбы нельзя нагревать, а также долго хранить в них растворы!*

Для точного отмеривания жидкостей служат пипетки Мора и градуированные пипетки.

Пипетка Мора представляет собой длинную стеклянную трубку с расширением в середине и оттянутым внизу концом. Такая пипетка рассчитана *на строго определенную вместимость*, величина которой отмечена горизонтальной кольцевой меткой, нанесенной несколько выше расширения. Надпись на расширении указывает вместимость пипетки – 10; 20; 25; 50 мл. Используются и пипетки вместимостью 1; 2; 5 мл.

Градуированные пипетки имеют деления по всей длине и позволяют выпускать жидкость строго отмеренными частями.

Бюретки. Для титрования раствора, используемого в объемном анализе, в лаборатории применяют бюретки. Бюретки бывают с краном или резиновой пипеткой. На пипетку надевают зажим Мора или вкладывают внутрь маленькую стеклянную бусинку. Если на бусинку нажать, то жидкость вытекает.

Микробюретки. Для отсчета малых объемов жидкости используют микробюретки. Принцип работы с микробюреткой такой же, как и с бюреткой, имеющей кран.

Определение цены деления мерной посуды.

При пользовании градуированной мерной посудой важно знать так называемую «цену деления», т. е. скольким миллилитрам или долям миллилитра жидкости соответствует каждое деление. Цену деления определяют до начала работы следующим образом:

- Находят на шкале нулевое деление, а затем, внимательно рассматривая шкалу, находят следующее деление, обозначенное цифрой, например, это цифра 1). Следовательно, объем от 0 до 1 составляет 1 мл;
- отсчитывают число мелких делений между 0 и первой значащей цифрой (обычно таких делений 10);
- непосредственно определяют цену одного мелкого деления. Для этого объем от 0 до значащей цифры (в нашем примере 1) делят на число делений (1 мл:10=0,1 мл). Следовательно, цена деления равна 0,1 мл.
- Если нулевой отметки на посуде нет (мерные цилиндры или мензурки), то берут разность между двумя любыми соседними цифровыми обозначениями.

Следует обратить внимание, что на пипетках и бюретках отсчет начинается сверху (нулевая отметка вверху), так как жидкость извлекается снизу. На цилиндрах и мензурках шкала градуирована снизу вверх. Так же существуют пипетки на полный слив и неполный, где жидкость выливается не полностью, а до крайней отметки деления.

2.3. Стеклянная посуда специального назначения

Большое применение в лабораториях имеют так называемые *капельницы* (рисунок 4). Капельницы могут иметь вид небольшого шаровидного стеклянного баллончика с небольшим отростком в верхней части, сильно суженным к отверстию. В такую капельницу вместимостью обычно 25-50

мл жидкость наливают через специальное отверстие, закрываемое маленькой пробкой. Очень удобна капельница в виде сосудика с притертой стеклянной пипеткой, вставленной через верхнее отверстие и снабженной маленьким резиновым баллончиком.

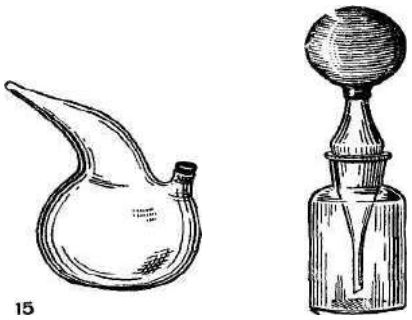


Рисунок 4 – Капельницы

2.4 Фарфоровая и прочая посуда

Для сильного нагревания и прокаливания веществ, выпаривания растворов или получения сплавов применяют фарфоровую посуду, которая более устойчива к действию высоких температур.

Фарфоровые чашки представляют собой неглубокие фарфоровые сосуды с круглым дном, глазурованные внутри. Эти чашки называются также *выпаривательными*, так как в них производят выпаривание растворов. Нагревают фарфоровые чашки на открытом пламени, укрепив на кольце штатива соответствующего диаметра или фарфоровом треугольнике, если они очень малы.

Фарфоровые тигли представляют собой более или менее глубокие сосуды разных размеров и форм с узким основанием, напоминающие по форме горшочки. Номера тиглей соответствуют их размерам. Тигли служат для прокаливания веществ при температуре до 1200 °С. Фарфоровые тигли можно помещать в муфельные печи и на открытое пламя горелки. В тиглях прокаливают любые вещества, кроме тех, которые вступают в реакцию с глазурью (щелочи и фториды). Перед работой тигли хорошо промывают, цвет внутренней поверхности их должен быть неизменным. Тигли могут иметь крышки соответствующего размера.

Фарфоровые ступки представляют собой тяжелые толстостенные сосуды, глазурованные снаружи. Внутренняя поверхность стенок неглазурованная.

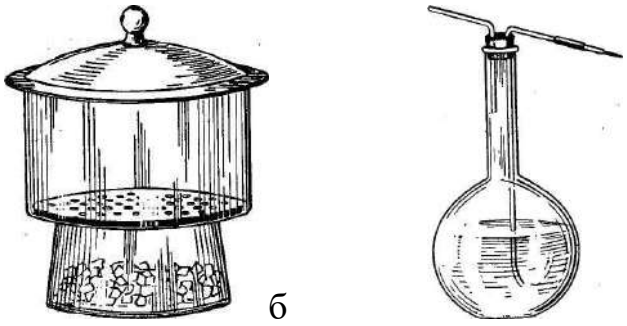
Вещества в ступке растирают с помощью фарфорового пестика, нижняя поверхность которого не покрыта глазурью. *В фарфоровой ступке вещества можно только растирать, но не толочь!* Ступку нужно заполнять измельчаемым веществом не более чем на треть.

2.5 Простейшие стеклянные приборы

Для промывания и смывания осадков со стенок сосудов применяют *промывалки* (рисунок 5 б). Промывалки представляют собой небольшую, плоскодонную круглую колбу, в которую наливают дистиллированную воду или какую-либо жидкость. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, через которые пропущены две изогнутые стеклянные трубки. Конец одной из

трубок немного выступает внутрь колбы. Эта трубка служит для создания в колбе избыточного давления. Вторая трубка доходит почти до дна колбы, через нее выводится наружу жидкость, находящаяся в колбе. На наружный конец этой трубки надета короткая резиновая трубка, к которой присоединен короткий стеклянный наконечник. Трубка обеспечивает наконечнику подвижность, благодаря чему струю жидкости можно направлять в любую сторону. Работают с промывалкой следующим образом. Конец короткой трубки берут в рот и вдувают в колбу воздух, создавая тем самым давление, под действием которого жидкость из колбы по длинной трубке выходит наружу. Воздух можно вдувать и с помощью резиновой груши. Если в промывалке находится горячая вода, то прежде, чем вдувать в нее воздух, нужно взболтать промывалку во избежание выбрасывания из нее воды.

Промывалку можно изготовить и из полиэтиленового флакона с упругими стенками. Жидкость из такой промывалки извлекают, надавливая на стенки флакона. Полиэтиленовый флакон удобен тем, что отпадает надобность во второй трубке и резиновой груше. Однако нагревать такую промывалку нельзя.



а б

Рисунок 5 . а) эксикатор; б) промывалка

Эксикатор (рисунок 1.5 а) служит для предохранения веществ от увлажнения и представляет собой тяжелый толстостенный стеклянный сосуд, закрывающийся притертой стеклянной крышкой. Он состоит из двух частей: верхней, более широкой, цилиндрической или слегка расширяющейся кверху, и нижней, кверху суживающейся в виде усеченного конуса.

На дно верхней части эксикатора помещают вкладыш, чаще фарфоровую пластинку с отверстиями, служащий для размещения тиглей и других сосудов с препаратами. На дно нижней части эксикатора наливают концентрированную серную кислоту или кладут хорошо прокаленный хлорид кальция.

Притертые поверхности эксикатора и его крышки смазывают вазелином. При закрывании эксикатора крышку нужно надвигать сбоку, а не накладывать сверху, причем следует как можно лучше притереть поверхности, поворачивая крышку. Открывать эксикатор следует так же, как и закрывать, т. е. осторожно сдвигать крышку в сторону, а не поднимать ее. Эксикатором без крышки пользоваться нельзя. Если в эксикатор помещают горячие тигли, то их следует ставить ближе к центру, чтобы не лопнули стенки эксикатора, и несколько раз сдвинуть крышку и опять задвинуть, чтобы мог выйти расширившийся от нагревания воздух.

Для тех же целей служит вакуумный эксикатор, который устроен так же, как обычный, но имеет в крышке отверстие, к которому посредством трубки с краном присоединяют вакуум-насос. При понижении давления испарение воды из вещества внутри эксикатора идет значительно быстрее. Если нужно открыть такой эксикатор, то вакуум-насос отсоединяют, открывают кран для впуска воздуха внутрь и сдвигают крышку.

3 Уход за посудой

Стеклянная посуда требует специального хранения. Хранить ее следует в стеллажах, где каждая полка соответствует высоте размещаемой посуды. Посуду, которая не может стоять, имеет круглое дно или сложную форму и должна храниться в лежачем положении, можно хранить в ящиках, выстланных поролоном, в котором вырезаны гнезда по форме посуды.

Круглодонные колбы хранят на полках с невысокими бортиками, чтобы колбы не скатывались. Бюретки и пипетки можно хранить в ящиках, дно которых выстлано ватой или поролоном.

Пробирки, находящиеся в употреблении, после мытья надо аккуратно рядами складывать в ящик, имеющий отделения для хранения пробирок. *Нельзя хранить стеклянную посуду вместе с металлическими деталями, так как она неминуемо разобьется!*

Стеклянная посуда должна быть всегда хорошо промыта. Хорошо промытой считается посуда, со стенок которой вода стекает равномерно. Моют посуду разными способами. Сначала ее механически очищают от загрязнений с помощью щеток, называемых в быту ершами. При этом надо следить, чтобы ерш не царапал стенки и не пробивал дно у пробирок, для чего на конец ерша надевают кусочек резиновой трубки или поролона. Можно мыть посуду без ерша водой, подавая ее сильной струей. Лучше мыть посуду горячей водой. После механической обработки посуду обрабатывают химически. Для этого посуду погружают в мыльный раствор, смешанный с раствором соды или тринатрийфосфата. Однако предварительно нужно установить, не вступают ли вещества, оставшиеся в посуде, в реакцию с мылом и не образуется ли при этом нерастворимых, оседающих на стенках соединений, которые очень трудно отмыть. В этом случае нужно внимательно следить, чтобы посуда была предварительно хорошо вымыта водой. Моющий раствор должен быть горячим.

Очень распространенный способ мытья посуды – мытье *хромовой смесью.* Хромовую смесь готовят из бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной серной кислоты H_2SO_4 (96–98%). Бихромата калия должно быть столько, чтобы на дне оставался избыток этого вещества в виде кристаллов. Хорошо приготовленная хромовая смесь имеет темно-коричневый цвет и сиропообразную консистенцию. Хромовая смесь считается отработанной, когда она в процессе работы сильно разбавляется или (после мытья посуды, загрязненной органическими веществами) приобретает зеленый цвет.

Правила работы с хромовой смесью

1. Обращать особое внимание на технику безопасности при работе с хромовой смесью, так как она вызывает сильные ожоги.
2. Вымыть предварительно посуду водой со щеткой.
3. Заполнить посуду доверху хромовой смесью; пробирки или другую мелкую посуду можно погрузить в кристаллизатор с хромовой смесью; после этого хромовую смесь не следует выливать – она пригодна для мытья следующих порций посуды; если посуда загрязнена органическими веществами, ее выдерживают в хромовой смеси 30–60 мин.
4. Ополоснуть посуду после обработки хромовой смесью 10 раз водопроводной водой полным объемом, а затем 2–3 раза дистиллированной водой.

Сушат стеклянную посуду различными способами, чаще на деревянных колышках и в сушильных шкафах. Для сушки посуду (колбы, пробирки, стаканы) надевают на колышки, укрепленные на вертикально установленной доске.

В сушильный шкаф стеклянную посуду ставят, а пробирки укладывают рядами на разложенную фильтровальную бумагу и доводят температуру в шкафу примерно до 100 °С. После высыхания посуду вынимают из шкафа и ставят или кладут на листы чистой фильтровальной бумаги.

Контрольные вопросы

1. Назовите особенности техники безопасности при работе в агрохимической лаборатории.
2. В каких случаях лабораторные работы следует проводить под тягой в вытяжных шкафах?
3. Перечислите особенности работы с крепкими кислотами и щелочами.
4. Перечислите средства противопожарной безопасности и правила пользования ими.
5. Какие меры первой помощи следует оказать при ожогах кислотами и щелочами?
6. Перечислите действия при возгорании одежды.
7. Перечислите действия при возгорании электрических приборов, проводов.
8. Как делится химическая посуда по назначению?
9. Правила ухода за химической посудой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2-3

Скорость химических реакций. Химическое равновесие.

Цель работы:

- *изучить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химических реакций.*
- *сделать вывод о действии данных факторов*
- *ознакомиться с понятием химического равновесия;*

• *изучить свойства реакций, находящихся в состоянии химического равновесия;*

• *изучить основные свойства химического равновесия*

Оборудование и реактивы:

1. Три штатива с лапками для бюреток;
2. Три бюретки на 25-50 мл;
3. Секундомер;
4. Три термостата, отрегулированные на 20^0, 30^0 и 40^0С;
5. Штатив с пробирками –13 шт;
6. Деревянные лучинки;
7. Спиртовка;
8. Спички;
9. Дистиллированная вода;
10. Разбавленные растворы $Na_2S_2O_3$, H_2SO_4, H_2O_2

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Гомогенные и гетерогенные реакции

Гомогенными называются реакции, в которых исходные вещества находятся в одной фазе – газовой или жидкой.

Примеры гомогенных реакций:

$$2SO_2\ (г.) + O_2\ (г.) = 2SO_3\ (г.)$$

$$H_2SO_4(ж.) + 2NaOH(ж.) = Na_2SO_4\ (ж.) + 2H_2O(ж.)$$

Гетерогенными называются реакции, компоненты которых находятся в разных фазах (газовой, жидкой, твердой). Например:

$$CO_2\ (г.) + C(тв.) \rightarrow 2CO\ (г.)$$

$$Zn(тв.) + 2HC1(ж.) = ZnCl_2(ж.) + H_2\ (г.)$$

1.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Для гомогенных замкнутых систем при постоянном объеме скорость реакции определяется как первая производная от концентрации продукта реакции по времени и поделенная на соответствующий стехиометрический коэффициент, или как взятая со знаком минус первая производная от концентрации исходного вещества, так же поделенная на соответствующий стехиометрический коэффициент. Для записанной в общем виде реакции

$$\sum a_i A_i \leftrightarrow \sum b_j B_j$$

имеем:

$$\text{скорость реакции} = -\frac{1}{a_i}\frac{d\,C_{Ai}}{d\tau} = \frac{1}{bj}\frac{dC_{Bi}}{d\tau},$$

где A_i, B_j – исходные вещества и продукты, соответственно;

a_i, b_j – стехиометрические коэффициенты;

τ – время.

Скорость химической реакции между данными веществами при данной температуре зависит от концентраций реагирующих веществ. Чем выше концентрация, тем больше частиц вещества находится в единице объема, тем выше вероятность соударений молекул реагирующих веществ. В результате этого скорость реакции также повышается. *Для элементарных (простых) реакций скорость пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ.*

Для простой реакции вида aA + bB → cC математическое выражение закона действия масс будет иметь вид:

$$V_p = k \cdot (CA)^a \cdot (CB)^в ,$$

где V_p – скорость химической реакции, моль· л/ с;

C_A, C_B – молярные концентрации реагирующих веществ А и В, моль/л;

а, в – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

k – константа скорости реакции, численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

1.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости реакции от температуры выражается эмпирическим *правилом Вант-Гоффа:*

•*При повышении температуры на каждые 10^o скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза.*

Математическое выражение правила Вант-Гоффа имеет вид:

$$Vt_2 = Vt_1 \cdot \gamma^{\frac{t2 - t1}{10}},$$

где $V\ t_1$ – скорость реакции при температуре t_1;

$V\ t_2$ – скорость реакции при температуре t_2;

γ – температурный коэффициент скорости, равный 2÷4, для разных реакций.

1.4. Влияние катализатора на скорость реакции

Катализаторы – это вещества, изменяющие скорость реакции за счет участия в химическом взаимодействии с компонентами реакции, но восстанавливающие химический состав после каждого цикла промежуточного взаимодействия.

Катализ – это явление ускорения реакции, идущее с участием катализатора. Различают виды катализа – гомогенный и гетерогенный. Если реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе – это гомогенный катализ, в разных фазах – гетерогенный.

В присутствии катализатора изменяется путь, по которому проходит суммарная реакция, а потому изменяется ее скорость. Действие катализатора объясняется тем, что при его участии возникают нестойкие промежуточные соединения, при этом свободная энергия активации реакции понижается. В результате общее число активных молекул возрастает, и скорость реакции увеличивается. Даже небольшое уменьшение энергии активации приводит к значительному возрастанию скорости реакции.

1.5. Обратимые реакции. Химическое равновесие

Если в замкнутой системе реакции протекают до полного израсходования одного из реагирующих веществ, то их называют *необратимыми.* Например, взаимодействие цинка с соляной кислотой идет необратимо согласно уравнению

$$Zn + 2HC1 = ZnC1_2 + H_2$$

При достаточном количестве HCl реакция завершится тогда, когда весь цинк растворится.

Однако многие химические реакций протекают не до конца, когда исходные вещества не расходуются полностью. Такие реакции обычно (но не всегда!) являются обратимыми. В уравнениях обратимых реакций обычно ставят две стрелки, которые характеризуют одновременное протекание процессов в двух взаимно противоположных направлениях.

Рассмотрим в качестве примера образование йодоводорода из газообразных H_2 и I_2:

$$H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$$

В начальный момент времени скорость синтеза HI максимальна (ибо максимальна концентрация H_2 и I_2), а скорость диссоциации равна нулю (в системе нацело отсутствует HI). По мере расходования водорода и йода скорость прямой реакции постепенно уменьшается, а скорость обратной, напротив, возрастает в соответствии с накоплением в реакционном объеме HI. Неминуемо наступит такой момент, когда эти скорости станут одинаковыми: $v_1 = v_2$. Подобное состояние системы называется *химическим равновесием*. В рассматриваемом примере устанавливается равновесие между H_2, I_2 и HI.

Начиная с этого момента времени, скорости v_1, и v_2 остаются неизменными. Условие равенства скоростей прямого и обратного процессов можно записать в виде:

$$\frac{[HI]}{[H_2]\cdot[I_2]} = Kp,$$

где *Кр* – константа равновесия.

В состоянии химического равновесия химический состав системы остается постоянным, хотя взаимодействие исходных H_2 и I_2 , и диссоциация HI продолжаются. Такое равновесие является динамическим.

При данной температуре Кр есть постоянная величина. Она характеризует предел, до которого будет изменяться состав системы H_2, I_2 и HI в ходе самопроизвольного синтеза HI или диссоциации HI на йод и водород. В том и другом случае соотношение концентраций $[H_2]$ $[I_2]$[HI] будет одинаковым.

Для реакции общего вида: aA + bB ↔ cC + dD константа равновесия определяется равенством

$$Кр = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

где A,B,C,D – формулы веществ;

a,b,c,d – соответствующие коэффициенты в уравнении реакции.

Состояние химического равновесия и количественный критерий его – константа Кр – зависят только от природы реагентов и от температуры. От наличия или отсутствия катализатора они не зависят.

1.6. Смещение химического равновесия

Химическое равновесие при постоянных условиях (концентрации веществ, температуре) сохраняется как угодно долго. При изменении хотя бы одного из условий равновесие нарушается. В системе происходят изменения до тех пор, пока вновь не установится состояние равновесия, отвечающее новым условиям.

Влияние различных факторов на состояние химического равновесия качественно описывается принципом Ле-Шателье:

- *внешнее воздействие, нарушающее равновесие в равновесной системе, вызывает в ней изменения, направленные в сторону ослабления этого воздействия.*

Рассмотрим применение этого принципа на примере синтеза аммиака:

$$N_2 + H_2 \leftrightarrow 2\ NH_3 + Q$$

Влияние изменения концентрации реагирующих веществ. Предположим, что в данную систему, находящуюся в состоянии равновесия, введено дополнительное количество азота. По принципу Ле-Шателье, это вызовет сдвиг равновесия в сторону уменьшения концентрации азота, т.е. в сторону прямой реакции (вправо). При этом увеличивается выход аммиака. Наоборот, уменьшение концентрации азота в равновесной системе приведет к смещению равновесия в сторону увеличения концентрации азота, т. е. в сторону обратной реакции – реакции разложения аммиака на азот и водород (влево).

Таким образом, при увеличении концентрации исходных веществ и уменьшении концентрации продуктов реакции, равновесие смещается вправо, в сторону прямого процесса. При уменьшении концентрации исходных веществ и увеличении концентрации продуктов реакции, равновесие смещается влево, в сторону обратной реакции.

Влияние изменения температуры. Если равновесие в системе установилось при определенной температуре, то изменение температуры приведет к смещению равновесия. Большинство химических реакций сопровождаются либо выделением теплоты (экзотермические реакции), либо поглощением теплоты (эндотермические реакции). При этом, если прямая реакция идет с выделением теплоты, то обратная сопровождается поглощением тепла.

В рассматриваемом примере прямой процесс – образования аммиака происходит с выделением тепла. Согласно принципу Ле-Шателье, при повышении температуры равновесие будет смещаться в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты (влево) и выход аммиака будет уменьшаться.

- *Итак, при повышении температуры равновесие всегда смещается в сторону эндотермической реакции. А при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции.*

Влияние изменения давления. Изменение внешнего давления приводит к заметному нарушению равновесия лишь в тех случаях, когда в реакции участвуют газообразные вещества. Исходя из принципа Ле-Шателье:

- *при увеличении внешнего давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением количества газообразных веществ, т. е. приводит к уменьшению давления в системе*.

Наоборот,

- *при понижении внешнего давления равновесие смещается в сторону увеличения количества газообразных веществ.*

В рассматриваемом примере прямая реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ (из трех моль водорода и одного моль азота образуется два моль аммиака). Поэтому увеличение внешнего давления приведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

Из сказанного следует, что применение принципа Ле-Шателье к обратимым химическим реакциям позволяет управлять химическими процессами, осуществляемыми в лаборатории и в промышленности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт № 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции в гомогенной среде

- Приготовьте три раствора тиосульфата натрия различной концентрации в соответствии с таблицей 2.1

Таблица 2.1 – Приготовление растворов

	Колбочка № 1	Колбочка № 2	Колбочка № 3
Объем тиосульфата натрия – $Na_2S_2O_3$	8 мл	4 мл	2 мл
Объем воды	–	4 мл	6 мл

Таким образом, при одинаковом общем объеме растворов концентрации тиосульфата натрия в пробирках относятся: 1 : 0,5 : 0,25.

- В колбочку № 1 влейте 2 мл серной кислоты и одновременно включить секундомер.
- Отмечайте время от момента добавления кислоты до появления в растворе голубой опалесценции.
- Добавьте по 2 мл серной кислоты во вторую и третью колбочку и также отмечайте время появления опалесценции.
- Результаты наблюдений запишите в виде таблицы 2.2.

Таблица 2.2 — Изменение условной скорости реакции в зависимости от концентрации тиосульфата натрия

№ колбочки	Объем в мл			Относительная концентрация (С)	Продолжительность реакции, t, сек.	Условная скорость реакции V = 1/t, сек$^{-1}$
	$Na_2S_2O_3$	H_2O	H_2SO_4			
1	8	–	2	1		
2	4	4	2	0,5		
3	2	6	2	0,25		

• Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации. На оси абсцисс отложите три точки, соответствующие относительным концентрациям тиосульфата натрия, на оси ординат – соответствующие им значения скорости (в условных единицах).

Сделайте *вывод*, ответив на вопрос: как изменяется скорость реакции при изменении концентраций реагирующих веществ?

Опыт № 2. Влияние температуры на скорость химической реакции в гомогенной среде

• Налейте в три пробирки по 1,5 мл раствора $Na_2S_2O_3$ (тиосульфата натрия), а в три другие – по 1,5 мл раствора H_2SO_4 (серной кислоты).

• Опыт проводится при трех различных температурах. Для поддержания соответствующей температуры растворов используется термостаты.

• Сгруппируйте пробирки с растворами $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 попарно, поставьте их на 5 – 7 минут в термостаты для нагревания при температурах 20^o, 30^o, 40^{o}С соответственно.

• С помощью секундомера определите продолжительность реакции между растворами тиосульфата натрия и серной кислоты при каждой температуре (20^o, 30^o, 40^{o}С), для чего, сливая вместе содержимое пробирок, включайте секундомер, а в момент появления голубой опалесценции, выключайте секундомер. Рассчитайте относительную скорость реакции: „$V_{отн.}$” При каждой температуре как 1/t (с), полученные данные занесите в таблицу 2.3.

Таблица 2.3 – Относительная скорость реакции при изменении температуры

Номер пробирок	Температура опыта, ^{o}С	Продолжительность реакции τ, сек.	Относительная скорость реакции $V_{отн.}=1/\tau$, сек$^{-1}$
1	20^o		
2	30^o		
3	40^o		

- Определите температурный коэффициент скорости реакции $\gamma_{ср}$, сравнивая значение скоростей при температурах, отличающихся на 10^o (таблица 2.3), по формуле:

$$1)\ \gamma_1 = \frac{V_{30^0}}{V_{20^0}} \qquad 2)\ \gamma_2 = \frac{V_{40^0}}{V_{30^0}} \qquad 3)\ \gamma_{ср} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2};$$

- Что показывает температурный коэффициент?
- Составьте график, иллюстрирующий зависимость скорости реакции от температуры, нанеся в определенном масштабе на ось абсцисс температуру опыта, на ось ординат – условную скорость реакции.
- Сделайте *вывод* о зависимости скорости химической реакции от температуры

Опыт № 3 Влияние катализатора на скорость химической реакции

- В пробирку налейте 2 мл раствора перекиси водорода – H_2O_2.
- Внесите шпателем нерастворимый MnO_2 – оксид марганца (IV). Что наблюдаете?
- Докажите, что в ходе реакции выделяется газ кислород. Для этого в пробирку внесите тлеющую лучинку. Что наблюдаете?
- Запишите уравнение происходящей реакции и укажите вид катализа.

Опыт № 4. Смещение химического равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ

Оборудование и реактивы:

1. Штатив с пробирками (5 шт.);
2. Растворы $FeCl_3$, KCNS концентрированные и разбавленные;
3. Кристаллический KCl.

Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ рассмотрим на примере следующей обратимой химической реакции:

$$FeCl_3 + 3\ KCNS \leftrightarrow Fe(CNS)_3 + 3\ KCl$$

коричневый бесцветный красный бесцветный

- Налейте в пробирку по 5 мл разбавленных растворов $FeCl_3$ и KCNS.
- Полученный раствор перемешайте и разлейте поровну в четыре пробирки.
- Первую пробирку оставьте в качестве контрольной для сравнения результатов опыта.
- Во вторую пробирку добавьте 1–2 капли концентрированного раствора $FeCl_3$.
- Встряхните содержимое пробирки и сравните окраску раствора с окраской контрольного раствора в пробирке (№1).
- По изменению интенсивности красной окраски раствора, т. Е. по изменению концентрации Fe(CNS), определите направление смещения химического равновесия.

- В третью пробирку добавьте 1–2 капли концентрированного раствора KCNS.
- Встряхните содержимое пробирки и сравните окраску раствора с окраской контрольного раствора в пробирке (№1).
- По изменению интенсивности красной окраски раствора, т. Е. по изменению концентрации Fe(CNS), определите направление смещения химического равновесия.
- В четвертую пробирку добавьте немного кристаллического KCl. Встряхнуть содержимое пробирки и сравните окраску в ней с окраской контрольного раствора в пробирке (№1).
- По изменению интенсивности красной окраски раствора, т. Е. по изменению концентрации Fe(CNS), определите направление смещения химического равновесия.
- Результаты опыта запишите в форме таблицы 2.4:

Таблица 2.4 Направление смещения равновесия при изменении концентраций растворов реагирующих веществ

№ пробирки	Добавляемое вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия (влево, вправо)
1	–		
2	$FeCl_3$		
3	KCNS		
4	KCl		

- Напишите выражение для константы равновесия проведенной обратимой химической реакции.
- На основании опыта сделайте *вывод*, ответив на вопросы.
- Смещается ли химическое равновесие при постоянных внешних условиях (пробирка № 1)?
- Укажите направление смещения равновесия при увеличении концентрации исходных веществ (пробирки № 2, 3)?
- Укажите направление смещения равновесия при увеличении концентрации продуктов реакции (пробирка № 4)?

Опыт № 2. Смещение химического равновесия при изменении температуры

Оборудование и реактивы:

1. Штатив с пробирками;
2. Спички;
3. Спиртовка, держатель для пробирок;
4. Растворы крахмала и йода.

При взаимодействии йода с крахмалом протекает обратимая химическая реакция и образуется синее вещество сложного состава – «йодокрахмал». Прямой процесс является экзотермическим, а обратный – эндотермическим.

Описанную обратимую реакцию в общем виде можно представить следующей схемой:

йод	+	крахмал	↔	йодокрахмал	+	Q
коричневый		серо-белый		синий		

- Налейте в пробирку 2 мл раствора крахмала.
- Добавьте 1-2 капли разбавленного раствора йода (до появления синей окраски).
- Осторожно нагрейте пробирку. Отметьте в наблюдениях, как изменилась окраска раствора и почему?
- Укажите, в каком направлении сместилось химическое равновесие реакции?
- Охладите пробирку с исследуемым раствором до появления синего окрашивания. Отметьте в наблюдениях, в каком направлении сместится химическое равновесие в этом случае?
- Сделайте вывод о влиянии изменения температуры на состояние химического равновесия, ответив на вопросы.

В сторону какого процесса (экзотермического или эндотермического смещается равновесие при повышении температуры?

В сторону какого процесса (экзотермического или эндотермического) смещается равновесие при понижении температуры?

3. Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение скорости химической реакции
2. От каких факторов зависит скорость химических реакций?
3. Сформулируйте закон действия масс и напишите кинетическое уравнение закона действия масс. Для каких реакций он действителен?
4. Что показывает константа скорости реакции? От каких факторов она зависит?
5. Как зависит скорость химических реакций от температуры? Сформулируйте правило Вант-Гоффа и напишите его математическое выражение.
6. Что показывает температурный коэффициент скорости реакции?
7. Как влияет на скорость реакции катализатор.
8. Опишите механизм действия гомогенного и гетерогенного катализаторов.
9. Что называют химическим равновесием?
10. Напишите выражение для константы равновесия. От каких факторов зависит константа равновесия?
11. Сформулируйте принцип Ле-Шателье.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Изучение типов реакций, используемых в качественном анализе

Цель работы: *Изучить основные принципы и методы химического анализа в аналитической химии.*

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методы аналитической химии основаны на различных принципах.

1. Классификация методов анализа

1. *По объектам анализа* − неорганический и органический.

2. *По цели* − качественный и количественный.

Основоположником качественного анализа *считают* английского ученого *Роберта Бойля,* который впервые описал методы обнаружения − SO_4^{2-} и Cl^--ионов с помощью Ba^{2+} и Ag^+-ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус).

Однако аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия М.В. Ломоносовым закона сохранения массы веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике.

Таким образом, *М.В. Ломоносов − основоположник количественного анализа.*

Количественный анализ позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ дает возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют *элементным анализом*; функциональных групп – *функциональным анализом*; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определенной молекулярной массой, − *молекулярным анализом.*

Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют *фазовым анализом.*

По способу выполнения − химические, физические и физико-химические методы.

По массе пробы − макро − (0,1 … 1,0 г); полумикро − (0,01 … 0,10 г); микро − (0,001 … 0,010 г); ультрамикроанализ − (< 0,001 г).

2. Способы выполнения аналитической реакции

В основе аналитических методов положено получение и измерение *аналитического сигнала, т.е. любое проявление химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции.*

Аналитические реакции можно проводить "сухим" и "мокрым" путем. Так, реакции окрашивания пламени (Na^+ − желтый; Sr^{2+} − красный; Ba^{2+} − зе-

леный), образование окрашенных "перлов" буры осуществляются "сухим" путем.

Чаще всего аналитические реакции проводят в растворах. Анализируемый объект (индивидуальное вещество или смесь веществ) может находиться в любом агрегатном состоянии (твердом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется *образцом* или *пробой.* Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например: S^0 , S^{-2} , SO, SO_3 и т.д. В зависимости от цели и задачи анализа после переведения в раствор пробы проводят *элементный анализ* (определение общего содержания серы) или *фазовый анализ* (определение содержания серы в каждой фазе или в ее отдельных химических формах).

Выполняя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо строго соблюдать определенные условия ее протекания (температура, pH раствора, концентрация) с тем, чтобы она протекала быстро и имела достаточно низкий предел обнаружения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сигналы методов качественного анализа

1. Образование или растворение осадка.

Опыт 1. К 1мл раствора хлорида калия прибавьте по каплям раствор нитрата серебра. Наблюдайте выпадение осадка. Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. *(Смотри таблицу растворимости! Приложение 1.).*

Опыт 2. Путем обменных реакций получите гидроксид цинка. К полученному осадку добавьте избыток раствора щелочи. Что наблюдаете. Напишите уравнения реакций.

2. Появление, изменение, исчезновение окраски раствора (цветные реакции).

Ионы марганца в зависимости от степени окисления могут иметь различную окраску: так в кислой среде ион $Мп^{+2}$ бесцветен, в щелочной среде ион $Мп^{+6}$ имеет зеленую окраску и в нейтральной в форме $МпO_2$ коричневую, а в растворе перманганата калия $КМпO_4$ – фиолетовую.

Опыт 1. Поместите в пробирку 1мл раствора перманганата калия $КМпO_4$ и добавьте столько же раствора серной кислоты. Затем по каплям прибавьте раствор сульфита натрия до обесцвечивания. Напишите уравнение реакции.

Опыт 2. Поместите в пробирку 1мл раствора перманганата калия $КМпO_4$ и добавьте столько же раствора гидроксида калия. Затем по каплям прибавьте раствор сульфита натрия до появления зеленого окрашивания. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Поместите в пробирку 1мл раствора перманганата калия $КМпO_4$ и добавьте столько же дистиллированной воды. Затем по каплям прибавьте раствор сульфита натрия до выпадения осадка. Напишите уравнение реакции

Составьте уравнения реакций во всех опытах и уравняйте методом электронного баланса.

3. Выделение газа

Опыт 1. Поместите в пробирку кусочек цинка и прилейте 1мл раствора соляной кислоты. Наблюдайте выделение пузырьков газа. Напишите уравнение реакции.

Опыт 2. Производить под тягой!!! Поместите в пробирку кусочек цинка и прилейте 0,5мл конц. азотной кислоты. Наблюдайте выделение газа, обратите внимание на цвет. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Поместите в пробирку 1 микрошпатель карбоната кальция и прилейте 1мл разбавленного раствора соляной кислоты. Наблюдайте выделение газа. Напишите уравнение реакции.

4. Реакции образования кристаллов строго определенной формы (микрокристаллоскопические реакции). Вид кристаллов.

Опыт 1. На предметное стекло поместить по капле исследуемого раствора ($CaC1_2$) и раствора серной кислоты. Слегка упарить над пламенем спиртовки до появления каемки по краям капли. После охлаждения наблюдать под микроскопом характерные собранные в пучки игольчатые кристаллы гипса - $CaSO_4 *2H_2O$.

5. Реакции окрашивания пламени.

Опыт 1. Платиновую или алюминиевую палочку опустить в раствор хлорида бария, а затем обмакнуть в сухую соль. Внести ее в пламя спиртовки и наблюдать окрашивание пламени.

Опыт 2. Платиновую или алюминиевую палочку опустить в раствор хлорида натрия**,** а затем обмакнуть в сухую соль. Внести ее в пламя спиртовки и наблюдать окрашивание пламени.

Опыт 3. Платиновую или алюминиевую палочку опустить в раствор соли стронция, а затем обмакнуть в сухую соль. Внести ее в пламя спиртовки и наблюдать окрашивание пламени.

Контрольные вопросы:

1. Какие различают методы анализы по способу выполнения?
2. Что значит провести анализ «сухим» или «мокрым» методом?
3. Назовите основные сигналы методов качественного анализа.
4. Как проводится реакция окрашивания пламени, приведите примеры.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Реакции катионов первой и второй аналитических групп

Цель работы: *изучить качественные реакции обнаружения различных ионов с целью их последующей идентификации в смеси.*

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, стеклянная палочка с впаянной платиновой проволокой, спиртовка, соли калия, натрия, магния, аммония и другие.

В нашем лабораторном практикуме ***используется кислотно-основная классификация,*** согласно которой к ***1-й аналитической группе катионов*** (растворимая группа) относят катионы**: Na^+, K^+, Mg^{2+}, NH_4^+** и некоторые другие. Большинство солей этих катионов хорошо растворимы в воде. *Поэтому группового реагента осаждающего все четыре катиона не существует!*

Опыт 1. Обнаружение K^+-ионов

а) К нейтральному или уксуснокислому раствору соли калия прибавьте равный объем раствора гексанитрокобальтата натрия и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Если осадок не образуется, содержимое пробирки нагревают на водяной бане. При этом выпадает желтый кристаллический осадок двойной соли гекса-нитрокобальтата натрия-калия:

$$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2NaCl\downarrow;$$

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{-3} \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$$

Реакцию желательно проводить при pH = 3, что соответствует разбавленным растворам уксусной кислоты, ни в коем случае pH не должно быть более 7.

б) Прокалите стеклянную палочку с впаянной в нее платиновой проволокой, опустите ее в раствор хлорида калия или наберите на нее немного твердой соли. Внесите проволоку вместе с каплей раствора или частицами соли калия в бесцветное пламя спиртовки. Пламя окрасится в характерный фиолетовый цвет.

Опыт 2. Обнаружение Na^+-ионов

а) Летучие соединения натрия окрашивают пламя в характерный жёлтый цвет (см. калий).

Опыт 3. Обнаружение Mg^{2+} -ионов

а) *Реакция с сильными основаниями*

Щелочи KOH и NaOH выделяют из растворов солей магния белый аморфный осадок гидроксида магния:

$$MgC1_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2NaC1$$

Выполнение реакции: к 2-3 каплям раствора соли магния прибавьте столько же раствора гидроксида натрия. Обратите внимание на аморфный характер осадка $Mg(OH)_2$.

б) *Реакция с гидрофосфатом натрия*

Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 (двухзамещенный фосфат) в присутствии NH_4OH и NH_4C1 образует с солями магния белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:

$$Mg^{2+} + HPO_4^- + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$$

NH_4C1добавляют для того, чтобы не выпадал осадок $Mg(OH)_2$. Реакцию выполняют в нейтральной или слабощелочной среде.

Выполнение реакции: к 2-3 каплям раствора соли магния добавьте 2 капли раствора NH_4C1 и 4 капли реактива Na_2HPO_4. Затем добавляйте 2н раствор аммиака, перемешивая раствор после каждой капли, т.к. избыток аммиака препятствует выпадению осадка.

Опыт 4 Обнаружение NH_4^+-ионов

а) Щелочи KOH и NaOH разлагают соли аммония с выделением газообразного аммиака:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$$

Выполнение реакции: к 3–4 каплям раствора соли аммония добавляют 2–3 капли концентрированного раствора щелочи.

Пробирку слегка нагревают и к ее отверстию подносят влажную красную лакмусовую бумагу. Бумага синеет. Реакция специфична.

б) Реактив Несслера (смесь комплексной соли $K_2[HgI_4]$ и KOH) образует с катионом NH_4^+ красно-бурый осадок, растворимый в избытке солей аммония и кислой среде:

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 4OH^- = [OHg_2NH_2]I\downarrow + 7I^- + 3H_2O$$

Выполнение реакции: к капле разбавленного раствора соли аммония добавляют 1–2 капли реактива Несслера, при этом выпадает осадок. Проведению реакции мешают катионы тяжелых металлов, удаляемые действием избытка щелочи. Реакция очень чувствительна (0,25 *мкг*), поэтому ее используют для проверки следов аммония в реакционной смеси.

Ко 2-ой аналитической группе катионов (хлоридная) относят $\mathbf{Ag^+}$, $\mathbf{Pb^{2+}}$, $\mathbf{Hg_2^{2+}}$ *групповым реагентом является **2н HCl***. Катионы при взаимодействии с ней образуют труднорастворимые осадки.

Опыт 1. Обнаружение Ag^+-ионов

а) Поместите в пробирку 1–2 $см^3$ раствора нитрата серебра и прилейте несколько капель раствора соляной кислоты или хлорида натрия. При этом выпадает белый творожистый осадок, который темнеет на свету вследствие частичного восстановления ионов серебра до металлического серебра.

С полученным осадком проделайте следующие опыты.

Прибавьте к отдельной порции осадка несколько капель азотной кислоты – осадок не растворяется. К другой порции осадка прибавьте несколько капель гидроксида аммония – осадок растворяется. Напишите уравнение соответствующей реакции.

б) *Реакции с бромидом и йодидом калия (KBr и KI).*

В 2 пробирки поместите по 2-3 капли растворимой соли серебра, в одну добавьте бромид калия, в другую – йодид калия. Сравните цвет полученных осадков, напишите уравнения реакций.

в) *Реакция с хроматом калия K_2CrO_4*

Хромат калия дает с катионом Ag^+ осадок хромата серебра кирпично-красного цвета:

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = AgCrO_4\downarrow + 2KNO_3$$

Поместите в пробирку 2-3 капли нитрата серебра и добавьте 3-4 капли дистиллированной воды и 1-2 капли хромата калия. В аммиачной и сильнокислой среде осадок не образуется, оптимальное pH=6,5-7,5.

Опыт 2. Обнаружение Hg^{2+}-ионов

а) Налейте в пробирку 1–2 $см^3$ раствора нитрата ртути (II) и добавьте несколько капель йодида калия. При этом выпадает красный осадок йодида ртути (II), растворимый в избытке реактива. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

б) В пробирку с раствором нитрата свинца (II) добавьте раствор хромата калия. При этом выпадает жёлтый осадок хромата свинца (II):

$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + KNO_3$

б) В пробирку с 1–2 $см^3$ раствора нитрата свинца (II) добавьте столько же растворов уксусной кислоты и йодида калия. При этом образуется жёлтый осадок йодида свинца (II). Напишите уравнение реакции нитрата свинца с йодидом калия.

Контрольные вопросы:

1. Назовите групповой реагент катионов 1-й аналитической группы.
2. Какие катионы входят в 1-ю аналитическую группу?
3. Назовите по одной характерной реакции для катионов: Na^+, K^+, Mg^{2+}, NH_4^+
4. Назовите групповой реагент катионов 2-й аналитической группы.
5. Какие катионы входят во 2-ю аналитическую группу?
6. Назовите по одной характерной реакции для катионов: Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Реакции катионов третьей аналитической группы

Цель работы: *качественные реакции обнаружения различных ионов с целью их последующей идентификации из смеси.*

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, стеклянная палочка, спиртовка, соли бария, кальция, стронция и другие.

Третью аналитическую группу составляют катионы Ba^{+2}; Ca^{+2}; Sr^{+2}

Групповым реагентом является ***разбавленная серная кислота****, которая дает осадки с этими ионами.*

Опыт 1. Реакции катиона Ba^{+2}

1. Реакция с бихроматом калия.

В пробирку с раствором соли бария прибавьте 2–3 $см^3$ раствора бихромата калия и ацетата натрия. Нагрейте пробирку на водяной бане. При этом выпадает жёлтый кристаллический осадок:

$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 = 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl$

Реакцию следует проводить в слабокислой среде при pH = 3…5. При осаждении в кислой среде раствором бихромата калия рекомендуется добавлять ацетат натрия. Катионы Ag^+, Pb^{2+}, Co^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+} должны отсутствовать, так как они мешают определению.

2. Соли бария окрашивают пламя в жёлто-зелёный цвет.

*3. Реакция с карбонатом аммония***.**

В пробирку с раствором соли бария добавьте раствор карбоната аммония. $BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3 + NH_4C1$. Образуется белый осадок. Прилейте к осадку раствор кислоты. Напишите наблюдения.

Опыт 2. Реакции катиона Ca^{+2}

1. Реакция с оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$.

Налейте в пробирку раствор соли кальция $CaCl_2$ и добавьте уксусной кислоты до кислой реакции (2–3 $см^3$) pH < 7. Реакцию среды проверьте при помощи метилового красного. Добавьте по каплям раствор оксалата аммония. При этом из концентрированного раствора сразу, а из разбавленного постепенно выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция:

$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$;

2. Микрокристаллоскопическая реакция.

На предметное стекло помещают по капле исследуемого раствора (например, $CaC1_2$) и разбавленной серной кислоты и слегка упаривают до появления каемки по краям капли. После охлаждения раствора наблюдают под микроскопом характерные собранные в пучки игольчатые кристаллы гипса – $CaSO_4 * 2H_2O$.

Опыт 3. Реакции катиона Sr^{+2}

Катион стронция не имеет специфических реакций.

1.Реакция с серной кислотой.

Налейте в пробирку 2 – 5 $см^3$ раствора соли стронция и прибавьте по каплям столько же раствора серной кислоты.

При этом выпадет белый осадок сульфата стронция:

$SrCl_2 + (NH_4)_2SO_4 = SrSO_4\downarrow + 2NH_4Cl$;

$SrCl_2 + H_2SO_4 = SrSO_4\downarrow + 2HCl$;

2. Летучие соли стронция окрашивают пламя в карминово-красный цвет.

3. *Микрокристаллоскопическая реакция.*

Поместите на предметное стекло каплю раствора соли стронция, выпарьте, прибавьте каплю 2%-ного раствора нитрата меди $Cu(NO_3)_2$ и снова выпарьте досуха. Дайте остыть, прибавьте 3 капли 0,05н раствора уксусной кислоты и внесите 2-3 кристаллика нитрита калия KNO_2. Наблюдайте под микроскопом мелкие сине-зеленые кубические кристаллы $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$.

Контрольные вопросы:

1. Назовите групповой реагент катионов 3-й аналитической группы.
2. Какие катионы входят в 3-ю аналитическую группу?
3. Назовите по одной характерной реакции для катионов: Ba^{+2}; Ca^{+2}; Sr^{+2}

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

Аналитические реакции некоторых катионов четвертой, пятой и шестой аналитических групп

Цель работы: *качественные реакции обнаружения различных ионов с целью их последующей идентификации из смеси.*

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, стеклянная палочка, спиртовка, соли алюминия, цинка, хрома, висмута и другие.

1. Аналитические реакции катионов IV группы: $A1^{+3}$; Cr^{+3} ; Zn^{+2}

Опыт 1. Реакции катиона $A1^{+3}$

Реакция с ализарином - $C_{14}H_6O_2(OH)_2$

К 1 мл хлорида алюминия добавить 0,5 мл раствора аммиака, затем добавить 1-2 капли ализарина. Напишите наблюдения и уравнение реакции.

$A1C1_3 + 3(NH_4)OH + C_{14}H_6O_2(OH)_2 = A1(OH)_2C_{14}H_6O_2(OH)\downarrow + NH_4C1 + H_2O$

Образуется ярко-красный осадок («ализарин-алюминиевый лак») нерастворимый в разбавленной уксусной кислоте.

Опыт 2. Реакции катиона Cr^{+3}

Реакция с едкими щелочами - NaOH

Осторожно прибавьте щелочь к 1-2 мл соли хрома, наблюдайте выпадение осадка серо-зеленого цвета. Избегайте избытка щелочи, т.к. осадок растворяется с образованием комплексного соединения изумрудно-зеленого цвета - $Na[Cr(OH)_4]$. Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод о свойствах гидроксида хрома $Cr(OH)_3$.

Опыт 3. Реакции катиона Zn^{+2}

Реакция с желтой кровяной солью $K_4[Fe(CN)_6]$

К 1 мл сульфата цинка добавьте по каплям раствор желтой кровяной соли. Напишите наблюдения и уравнение реакции.

$ZnSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn[Fe(CN)_6]\downarrow + K_2SO_4$

В нейтральной среде образуется белый осадок. Ионы алюминия и хрома реакции не мешают.

2. Аналитические реакции катионов V группы: Bi^{+3}; Fe^{+2}; Fe^{+3}

Опыт 1. Реакции катиона Bi^{+3}

Реакция с йодидом калия

Возьмите 1-2 мл соли висмута и по каплям (избегайте избытка) добавьте раствор йодида калия. Напишите наблюдения и уравнение реакции.

$BiC1_3 + 3KJ = BiJ_3\downarrow + 3KC1$

Выпадает черный осадок BiJ_3 ,растворимый в избытке реактива с образованием комплексного соединения, окрашенного в оранжевый цвет.

Опыт 2. Реакции катиона Fe^{+2}

Реакция с красной кровяной солью $K_3[Fe(CN)_6]$

Возьмите 1-2 мл соли железа (11) и несколько капель красной кровяной соли. Наблюдайте выпадение синего осадка турнбулевой сини.

$FeSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] = K[Fe^{+2}Fe^{+3}(CN)_6]\downarrow + K_2SO_4$

Опыт 3. Реакции катиона Fe^{+3}

Реакция с роданидом аммония или калия

Возьмите 1-2 мл соли железа (111) и добавьте несколько капель роданида калия. Раствор приобретает интенсивную кроваво-красную окраску.

$FeC1_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KC1$

3. Аналитические реакции катионов V1 группы: Co^{+2}; Ni^{+2}; Cu^{+2}

Опыт 1. Реакции катиона Co^{+2}

Реакция с нитритом калия KNO_2

Возьмите 1-2 мл соли кобальта прилейте избыток нитрита калия. При этом происходит окисление Co^{+2} до Co^{+3}, с последующим образованием желтого кристаллического осадка комплексного соединения $K_3[Co(NO_2)_6]$:

$$CoC1_2 + 7KNO_2 + CH_3COOH = K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow +$$
$$NO_2\uparrow + 2CH_3COOK + 2KC1 + 6H_2O$$

Опыт 2. Реакции катиона Ni^{+2}

Реакция с едкими щелочами - NaOH

Возьмите 1-2 мл соли никеля и добавьте щелочь до выпадения осадка.

Образуется аморфный зеленый осадок $Ni(OH)_2$

$$NiC1_2 + 2NaOH = Ni(OH)_2\downarrow + 2NaC1$$

Опыт 3. Реакции катиона Cu^{+2}

Реакция с едкими щелочами - NaOH

Возьмите 1-2 мл соли меди и по каплям добавьте щелочи до выпадения голубого осадка $Cu(OH)_2$. *Избегайте избытка щелочи!*

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Контрольные вопросы:

1. Назовите групповой реагент катионов 4,5,6-й аналитических групп.
2. Какие катионы входят в 4,5,6-ю аналитическую группу?
3. Назовите по одной характерной реакции для катионов: $A1^{+3}$; Cr^{+3} ; Zn^{+2} Bi^{+3}; Fe^{+2}; Fe^{+3}; Co^{+2}; Ni^{+2}; Cu^{+2}

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

Реакции анионов первой, второй и третьей аналитических групп

Цель работы: *качественные реакции обнаружения различных анионов с целью их последующей идентификации из смеси.*

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, стеклянная палочка, спиртовка, соли серной, угольной, фосфорной и кремневой кислот

К ***анионам первой аналитической группы*** относят: сульфат-ион –$\mathbf{SO_4^{2-}}$; карбонат-ион –$\mathbf{CO_3^{2-}}$; фосфат-ион –$\mathbf{PO_4^{3-}}$; силикат-ион –$\mathbf{SiO_3^{2-}}$

Они образуют с катионом Ba^{2+} соли, мало растворимые в воде. Выделяют анионы этой *группы* ***групповым реагентом $BaC1_2$*** только в нейтральной или слабощелочной среде.

Опыт 1. Реакции сульфат-иона.

Суть метода: сульфат-ион можно обнаружить с помощью хлорида бария, который образует с анионом SO_4^{2-} белый осадок $BaSO_4^{2-}$, нерастворимый в кислотах. Проверьте!

К 1 мл раствора соли любого сульфата прилейте 0,5 мл раствора хлорида бария. Напишите наблюдения и уравнение реакции.

Опыт 2. Реакции карбонат-иона.

Суть метода: кислоты разлагают соли угольной кислоты с выделением оксида углерода CO_2. При пропускании через известковую воду выпадает осадок карбоната кальция.

Для проведения эксперимента в пробирку с газоотводной трубкой поместите 1-2 микрошпателя карбоната натрия Na_2CO_3 и прилейте 2 н раствор соляной кислоты. Газоотводную трубку поместите в раствор известковой воды. Наблюдайте помутнение раствора. Напишите уравнения реакции.

Опыт 3. Реакция силикат-иона

Суть метода: разбавленные кислоты образуют с концентрированными растворами силикатов белый студенистый осадок.

Для опыта возьмите 1мл раствора силиката и добавьте столько же раствора соляной кислоты. Напишите уравнения реакции.

К ***анионам второй аналитической группы*** относят: бромид-ион – $\mathbf{Br^-}$; йодид-ион – $\mathbf{J^-}$, хлор-ион – $\mathbf{C1^-}$. Групповым реагентом является **нитрат серебра $\mathbf{AgNO_3}$** в присутствии азотной кислоты.

Опыт 1. Действие группового реагента.

а) Нитрат серебра образует с анионом $C1^-$ белый творожистый осадок. Возьмите 1-2 мл раствора NaC1 и добавьте несколько капель нитрата серебра. Напишите уравнение реакции.

б) Нитрат серебра образует с анионом Br^- желтоватый осадок бромида серебра. Возьмите 1-2 мл раствора бромида калия KBr и добавьте несколько капель нитрата серебра. Напишите уравнение реакции.

в) Нитрат серебра образует с анионом J^- желтый осадок йодида серебра. Возьмите 1-2 мл раствора йодида калия KJ и добавьте несколько капель нитрата серебра.

г) Катионы Pb^{2+} образуют с йодид-ионом J^- золотистый осадок йодида свинца. Проверьте путем реакции. Напишите уравнения реакции.

1. К *анионам третьей аналитической группы* относят: нитрат-ион – $\mathbf{NO_3^-}$; нитрит-ион – $\mathbf{NO_2^-}$ и ацетат-ион (анион уксусной кислоты) – $\mathbf{CH_3COO^-}$

Группового реагента нет.

Опыт 1. Реакции нитрат-иона

Суть метода: дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ окисляется нитрат-ионом NO_3^- в присутствии концентрированной серной кислоты с образованием продуктов окисления интенсивно-синего цвета.

На сухое и чистое часовое стекло поместите 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Внесите туда же каплю испытуемого раствора и перемешайте. Опишите наблюдения.

Опыт 2. Реакции ацетат-иона.

Суть метода: серная кислота, взаимодействуя с ацетатами (соли уксусной кислоты), вытесняет из них свободную уксусную кислоту, которая при нагревании улетучивается с характерным запахом уксуса.

В пробирку поместите 1мл раствора ацетата натрия и осторожно добавьте 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте! Обнаружьте уксусную кислоту по запаху. Напишите уравнение реакции.

Контрольные вопросы:

1. Назовите групповой реагент анионов 1,2,3-й аналитических групп.
2. Какие анионы входят в 1,2,3-ю аналитическую группу?
3. Назовите по одной характерной реакции для анионов: SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-}; $C1^-$; J^-; NO_3^-; CH_3COO^-

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

Идентификация индивидуальных соединений. Качественный анализ неизвестной соли

Цель работы: *исследование качественного состава неизвестного вещества*.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, стеклянная палочка с впаянной платиновой проволокой, горелка (спиртовка).

Методические указания

Приступая к исследованию химического состава данного вещества, необходимо сначала его рассмотреть и подготовить соответствующим образом к анализу и лишь после этого приступить к установлению его химического состава. Сначала проводят предварительные испытания, а затем переходят к систематическому анализу катионов и анионов.

Опыт 1. **Предварительные испытания.**

1. *Внешний вид вещества*. Обратите внимание на следующие свойства вещества:

а) сухое вещество, раствор или раствор с осадком дан для анализа;

б) цвет вещества. Большинство солей катионов металлов, расположенных в I и II группах периодической системы, бесцветны. Голубая окраска раствора или твёрдого вещества свидетельствует о наличии ионов меди (II), зелёная – никеля (II), розовая – кобальта (II) и т.д.;

в) структура (кристаллическое или аморфное вещество). Рекомендуется исследовать вещество под микроскопом.

2. *Окрашивание пламени*. Помните, что окрашивание пламени – весьма чувствительная реакция, но по одному положительному эффекту окрашивания пламени нельзя судить о присутствии обнаруживаемого иона, т.к. могут быть примеси.

3. *Определение pH раствора*. Кислая среда исходного раствора свидетельствует о наличии кислот, кислых солей или солей, гидролизующихся по катиону, щелочная – о наличии гидроксидов или солей, гидролизующихся по аниону.

4. *Действие на анализируемое вещество разбавленными растворами кислот*. Выделение газа без запаха (в случае твёрдого вещества, сопровождающиеся шипением) свидетельствует о наличии CO^{2-} ионов, - выделение удушливого газа – SO^{2-} ионов.

5. *Отношение вещества к растворяющим агентам: воде, уксусной кислоте, соляной кислоте*. Определение растворимости веществ проводите с малыми количествами исследуемого вещества. Для определения количественного состава вещества по растворимости в воде используйте таблицу растворимости.

Нерастворимы в воде, но мало растворяются в уксусной и соляной кислотах, карбонаты кальция, стронция и бария. Хроматы стронция и бария нерастворимы в уксусной кислоте, но хорошо растворимы в соляной кислоте. Сульфаты бария и стронция нерастворимы в кислотах.

Если вещество частично растворимо в воде, то определите pH водной вытяжки.

Опыт 2. Систематический ход анализа вещества.

Приготовьте раствор исследуемого вещества в воде, уксусной или соляной кислоте (в зависимости от того, в чём вещество растворяется) и приступайте к анализу раствора.

Предварительные испытания на NH_4^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+}-ионы. Анализ начинайте с обнаружения катионов.

Обнаружение катионов.

1. К исследуемому раствору прилейте 3 $см^3$ раствора нитрата аммония и 1–2 $см^3$ раствора сульфида аммония. Если образуется осадок, то в растворе присутствуют катионы: Zn^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+} и Fe^{3+}.

В этом случае в отдельных пробах раствора частными реакциями, установите наличие того или иного катиона. Если осадка с сульфидом аммония не образовалось, раствор исследуйте по пункту 2.

2. К другой части исследуемого раствора прилейте 1–2 $см^3$ раствора карбоната натрия; если образуется осадок, то в растворе присутствуют катионы: Ca^{2+},Sr^{2+}, Ba^{2+}. Докажите присутствие этих катионов частными реакциями.

Если при добавлении карбоната натрия осадок не образуется, то в растворе могут находиться лишь ионы Na^+ или K^+.

3. Катионы Na^+ и K^+ откройте частными реакциями в отдельных порциях раствора.

В случае, если катионы не обнаружены, а реакция раствора кислая, то исследуемое вещество представляет собой кислоту.

Обнаружение анионов.

Для обнаружения анионов в отдельных порциях раствора проведите реакции на $C1^-$, I^-, NO_3^-, SO^{2-}, CO_3^{2-}.

На основании проделанных реакций сделайте вывод о наличии того или иного аниона в растворе.

Если указанных выше анионов не обнаружено и реакция среды щелочная, то в растворе присутствуют OH^- -ионы.

Сделайте вывод о составе анализируемого вещества, учитывая результаты предварительных испытаний. Например, если найдены катионы Na^+ и анионы NO_3^-, то анализируемая соль имеет формулу $NaNO_3$.

Пример. Дано кристаллическое вещество зеленого цвета. Требуется определить, какие элементы входят в состав исследуемого вещества.

По внешнему виду можно предположить, что в состав вещества входят ионы Ni (II).

Предварительные испытания:

1. *Окрашивание пламени*. Исследование вещества по окраске пламени не дало положительных результатов, следовательно, вещество не содержит солей, окрашивающих пламя в характерные цвета.

2. *Получение окрашенных перлов буры*. Соли и оксиды некоторых металлов при сплавлении в петле платиновой проволоки с бурой ($Na_2B_4O_7$ *$10H_2O$) и последующем охлаждении полученного сплава образуют характерно окрашенные перлы.

3. *Обнаружение* NH_4^+, Fe^{2+} и Fe^{3+}-ионов.

Систематический ход анализа.

4. *Обнаружение катионов.* К небольшой части полученного раствора прилейте раствор нитрата аммония и по каплям раствор сульфида аммония. Выпадает чёрный осадок, следовательно, в растворе присутствует один из катионов, осаждаемых сульфидом аммония.

В отдельной порции раствора проведите реакцию на ионы Ni^{2+} (реактив Чугаева). Выпадение ало-красного осадка подтверждает наличие ионов никеля (II) в растворе.

5. *Обнаружение анионов*. Для обнаружения анионов в отдельных порциях раствора проведите реакции на ионы $C1^-$, NO_3^-, SO_4^{2-}.

При действии на анализируемый раствор раствором хлорида бария выпадает кристаллический осадок, нерастворимый в минеральных кислотах, следовательно, в растворе присутствуют ионы. – SO_4^{2-}.

На основании проведённых исследований сделайте заключение, что анализируемое вещество представляет собой сульфат никеля (II) ($NiSO_4$).

Контрольная задача.

Получите у преподавателя исследуемое вещество. Проведите анализ вещества и сдайте преподавателю отчёт по следующей форме:

1. Номер анализируемой соли.

2. Методика анализа (написать качественные реакции на катион и анион!)

3. Обнаружены: какие именно катион, анион.

Часть 2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10
Гравиметрическое определение содержания железа(III).

Цель работы: освоить методику проведения гравиметрического анализа. Произвести определение содержания железа в исследуемом образце.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сущность гравиметрического анализа

Гравиметрическим или весовым анализом называется вид количественного анализа, в ходе которого определение содержания анализируемого вещества производится путём взвешивания. Гравиметрический анализ является одним из самых точных и поэтому, несмотря на появление более современных методов, он не утрачивает своего значения. Весовой анализ часто является проверочным при разработке и оценке других методов анализа. Центральной операцией в гравиметрическом анализе является взвешивание, которое можно производить с достаточной точностью даже в учебной лаборатории. Взвешиванию иногда подвергается само определяемое вещество, выделенное в чистом виде из анализируемого образца. В тех случаях, когда выделить само определяемое вещество в чистом виде технически трудно или невозможно, его количественно переводят путём химических реакций в другое соединение, которое затем взвешивается.

Вещество, которое подвергается взвешиванию, и, исходя из массы которого, производится расчёт содержания определяемого вещества, называется *гравиметрической формой*. Перевод определяемого вещества в гравиметрическую форму производится обычно в несколько стадий. Все реакции, которые при этом протекают, должны быть строго количественными, то есть количества веществ, участвующих в реакции, должны соотноситься строго согласно коэффициентам в уравнении.

К получаемой в результате гравиметрической форме предъявляется ряд *требований.*

1. Гравиметрическая форма должна иметь постоянный состав, который выражается определённой химической формулой.

2. Она должна быть устойчивой, то есть по возможности не изменяться под действием температуры, паров воды, углекислого газа, солнечного света.

3. По возможности быть недорогой.

Все многочисленные методы гравиметрического анализа можно разделить на три группы: методы выделения, методы отгонки и методы осаждения.

По *методу выделения* определяемое вещество непосредственно выделяют из анализируемого образца в чистом виде и взвешивают. Таким образом, можно определять, например, содержание металлов в сплавах. К примеру, сплав, содержащий золото, растворяют в азотной кислоте. Золото, которое не реагирует с азотной кислотой, остаётся в неизменном виде. Его отфильтровывают, промывают и взвешивают.

Выделение можно производить также методом *экстракции*. Экстракция основана на различной растворимости веществ в различных растворителях. Многие вещества лучше растворимы в органических растворителях, чем в воде. Поэтому если к водному раствору вещества прилить соответствующий растворитель, который не смешивается с водой, то в полученной двухфазной системе вещество будет концентрироваться в той фазе, в которой его растворимость выше. Фазу с растворённым веществом отделяют, после чего вещество выделяют и взвешивают. Так определяют многие комплексные соединения, галогениды, органические вещества.

Для выделения металлов из их солей часто используют *электролиз*. Для этого через раствор соли металла пропускают постоянный электрический ток, в результате чего металл осаждается на катоде. Катод взвешивается до и после электролиза и по разности масс находят массу выделившегося металла.

Методы отгонки основаны на отделении летучих веществ. Таким образом, определяется, например, влажность. Образец исследуемого вещества взвешивается, после чего подвергается высушиванию и взвешивается вновь. Вода удаляется в виде пара, и по разности масс определяют массу воды, содержавшейся в исследуемом веществе.

Методы осаждения составляют наиболее многочисленную группу методов гравиметрического анализа. В ходе метода осаждения исследуемое вещество переводят в раствор. Если вещество нерастворимо в воде, то его растворяют в кислотах, щелочах и других соединениях. Из полученного раствора выделяют форму осаждения, которую отделяют от раствора фильтрованием или центрифугированием. Форму осаждения путём высушивания или прокаливания переводят в гравиметрическую форму, которую затем взвешивают и, исходя из массы которой, производят расчёт содержания определяемого вещества в исходном образце. Осаждаемая и гравиметрическая формы могут иметь одинаковый состав, но могут быть и различными соединениями. Например, при определении бария ионы бария из раствора осаждают в виде сульфата бария:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Форму осаждения переводят в гравиметрическую форму путём высушивания. В этом случае форма осаждения и гравиметрическая форма имеют одинаковый состав $BaSO_4$.

Состав осадка может отличаться от состава гравиметрической формы. Например, при определении железа ионы железа осаждают обычно в виде гидроксида железа(III). Гравиметрическую форму получают прокаливанием, в результате чего гидроксид железа превращается в оксид:

$$Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow \rightarrow Fe_2O_3$$

Процесс осаждения. Требования, предъявляемые к осадкам.

Все осадки можно разделить на две группы: *кристаллические и аморфные.* Кристаллические осадки имеют кристаллическую структуру, которая может быть выявлена при рассмотрении осадка под микроскопом или иным методом, например, рентгеноструктурным анализом. Аморфные осадки име-

ют студенистую, гелеобразную структуру. При выборе формы осаждения кристаллические осадки более предпочтительны.

Осаждение производится раствором вещества-осадителя: например, при осаждении ионов бария осадителем служит раствор серной кислоты:

$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HNO_3$$

Осадки по своей природе представляют собой малорастворимые соединения. Однако и они в какой-то степени переходят в раствор. При этом между раствором и осадком устанавливается равновесие:

$$KA \underset{\leftarrow}{\rightarrow} K^+ + A^-$$

Константу этого равновесия можно записать как:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}, \qquad (1)$$

где [K], [A] – концентрации катионов и анионов в растворе;

[KA] – концентрация непродиссоциированных молекул.

Но осадок представляет собой кристаллическую фазу, и можно принять, что его концентрация постоянна: [KA] - const. Тогда, умножив обе части уравнения (1) на [KA], получим константу, которая называется *произведением растворимости осадка*.

$$ПР = [K^+][A^-] \qquad (2)$$

При постоянной температуре произведение растворимости является величиной постоянной для определённых малорастворимых веществ. Например, $ПР_{AgCl} = 1{,}78\cdot10^{-10}$ моль^2/л^2, $ПР_{CuS} = 6{,}3\cdot10^{-36}$моль^2/л^2, $ПР_{CdS} = 1{,}6\cdot10^{-28}$моль^2/л^2.

При выборе формы осаждения нужно стремиться, чтобы произведение растворимости осадка было как можно меньше, так как чем меньше растворимость осадка, тем полнее происходит осаждение ионов из раствора. Например, барий можно осадить из раствора в виде трёх малорастворимых веществ: $BaSO_4$ ($ПР = 1{,}1\cdot10^{-10}$), $BaSO_3$ ($ПР = 8\cdot10^{-7}$) и BaC_2O_4 ($ПР = 1{,}1\cdot10^{-7}$). Из трёх малорастворимых соединений барий предпочтительно осаждать в виде $BaSO_4$. Но растворимость осадка является не единственным критерием его оценки. Например, при осаждении ионов серебра в виде галогенидов, наименьшим произведением растворимости обладает AgJ йодид серебра ($ПР = 8{,}3\cdot10^{-17}$), однако он является неустойчивым соединением и под действием света практически полностью разлагается. Поэтому на практике серебро осаждают в виде хлорида серебра AgCl ($ПР = 1{,}78\cdot10^{-10}$), обладающего большим произведением растворимости.

При смешивании раствора осадителя с раствором осаждаемого вещества образуется множество центров кристаллизации. Этот процесс называется *агрегацией.* Чем более концентрированные растворы, тем больше образуется центров кристаллизации, и в результате образующиеся кристаллы получаются мелкими. В некоторых случаях может произойти образование аморфных осадков. Для того чтобы этого не происходило, кристаллические осадки осаждают из разбавленных растворов разбавленными растворами осадителя. Большое значение имеет перемешивание раствора, в результате которого устраняются высокие локальные концентрации.

Более крупные кристаллы получаются, если вести осаждение при повышенной температуре. При осаждении из горячих растворов растворимость осадка увеличивается, а также увеличиваются скорости процессов растворения и кристаллизации. В результате мелкие кристаллы растворяются, более крупные увеличиваются в размерах, что в конечном итоге приводит к формированию крупнокристаллического осадка. Данный процесс называется *созревание осадка*. Кристаллические осадки иногда оставляют на 1–6 ч при повышенной температуре для созревания.

Процесс образования осадков обычно сопровождается их загрязнением, которое может быть вызвано несколькими причинами.

1. Образованием химических соединений между осадком и веществами, присутствующими в растворе.

2. Адсорбцией на поверхности осадка ионов, присутствующих в растворе. Осадки обладают развитой поверхностью, на которой способно удерживаться значительное количество посторонних ионов, поглощённых из раствора. Наибольшей способностью к адсорбции обладают аморфные и мелкокристаллические осадки. Адсорбционное загрязнение уменьшается при повышении температуры.

3. Окклюзия. Быстрорастущие кристаллы способны осуществлять захват посторонних частиц, присутствующих в растворе. При этом частицы оказываются включёнными внутрь кристалла и удалить их простым промыванием оказывается невозможным.

4. Соосаждение. Многие вещества способны образовывать общие кристаллы. Например, ионы магния Mg^{2+} могут осаждаться совместно с ионами бария Ba^{2+}, формируя общие кристаллы $BaSO_4 \cdot MgSO_4$. В отдельности ион магния в виде сульфата не осаждается, так как $MgSO_4$ – хорошо растворимое в воде соединение.

Загрязнение осадков может привести к значительным искажениям результатов анализа. Чтобы избежать или свести к минимуму загрязнение осадков, осадитель приливают малыми порциями при постоянном перемешивании. В результате образование кристаллов происходит медленно, что уменьшает вероятность окклюзии. Ионы, соосаждаемые с определяемым ионом, должны быть предварительно удалены или связаны в прочные комплексы при помощи маскирующих агентов, в качестве которых обычно используют комплексоны: ЭДТА, этилендиамин и т. д. Осаждение при повышенной температуре уменьшает адсорбционное загрязнение, этот же результат достигается, если вести осаждение из разбавленных растворов.

Для освобождения осадка от адсорбированных ионов его промывают до или после отделения от раствора. Формирование крупнокристаллических осадков также уменьшает адсорбционное загрязнение, поскольку крупнокристаллические осадки обладают меньшей поверхностью, чем мелкокристаллические. В некоторых случаях применяют переосаждение: отделённый осадок растворяют и осаждают вновь. Переосаждение позволяет избавиться от окклюзионного и адсорбционного загрязнения.

В целом при выборе формы осаждения следует руководствоваться следующими критериями.

1. Осадок должен быть практически нерастворим, то есть его произведение растворимости должно быть не более 10^{-5}. *(Смотри Приложение 2).*
2. Осадок по возможности должен быть крупнокристаллическим.
3. Осадок должен обладать минимальной склонностью к загрязнению.
4. Реакция осаждения должна происходить быстро, практически необратимо и желательно при комнатной температуре.
5. Гравиметрическая форма, получаемая из осадка, должна иметь постоянный состав, выражаемый химической формулой.

Техника осаждения аморфных осадков несколько иная. Аморфные осадки не имеют кристаллической структуры и обладают гелеобразной (студневидной) консистенцией. Выпадению аморфного осадка предшествует образование коллоидного раствора. По мере увеличения концентрации коллоидные частицы укрупняются, и в результате выпадает аморфный осадок. Данный процесс носит название *коагуляция.* Обратный процесс, процесс перехода геля в коллоидный раствор, называется *пептизация*. Коагуляции способствуют повышенная температура и высокая концентрация ионов в растворе. Поэтому осаждение аморфных осадков производят из горячих концентрированных растворов горячим концентрированным раствором осадителя. Аморфные осадки обладают развитой поверхностью и особенно склонны к адсорбции посторонних ионов из раствора. С целью уменьшения адсорбционного загрязнения к выпавшему аморфному осадку сразу после осаждения приливают большой объём горячей дистиллированной воды (до 100мл). При сильном разбавлении концентрация раствора резко падает, и значительная часть адсорбированных на поверхности осадка ионов переходит в раствор. Аморфные осадки фильтруют сразу же после осаждения, поскольку при стоянии раствора с осадком происходит пептизация и часть осадка переходит в раствор.

Техника проведения эксперимента

Для успешного проведения гравиметрического анализа требуется тщательное соблюдение правил при выполнении основных операций. В противном случае ошибки в результатах анализа практически неизбежны. В общем случае ход гравиметрического определения по методу осаждения можно представить следующим образом.

1. *Взятие навески анализируемого вещества.*
2. *Растворение навески.*
3. *Осаждение.*
4. *Фильтрование и промывание садка.*
5. *Приготовление гравиметрической формы.*
6. *Расчет содержания определяемого вещества.*

1. *При проведении гравиметрического анализа предварительно рассчитывают навеску анализируемого вещества.* Чем больше навеска, тем меньше ошибка при проведении анализа. Но работа с большим количеством вещества сопряжена со значительными экспериментальными трудностями, и поэтому расчёт производят таким образом, чтобы масса получаемой гравиметрической формы составляла примерно 0,5 г для кристаллических осадков и 0,1 г для аморфных. Расчёт производят исходя из уравнений протекающих реакций. Например, при определении содержания бария протекает следующая реакция:

$$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HNO_3$$

Ход определения можно представить следующим образом:

$$\underset{\text{анализируемое вещество}}{Ba(NO_3)_2} \xrightarrow[\text{осаждение}]{} \underset{\text{осадок}}{BaSO_4} \xrightarrow[\text{прокаливание}]{} \underset{\text{гравиметрическая форма}}{BaSO_4}$$

$$\overset{Xг.}{Ba(NO_3)_2} \rightarrow \overset{0,5г.}{BaSO_4}.$$

$$\overset{M1}{M\,(Ba(NO_3)_2)} = \overset{M2}{261,34}\ г/моль$$

$$M\,(BaSO_4) = 233,39\ г/моль$$

$$\frac{261,34 г/моль}{233,39 г/моль} = \frac{Хг}{0,5г}$$

$$x = 0,34\ г$$

В данном случае для проведения определения берут примерно 0,34 г нитрата бария.

Для взвешивания обычно применяются стеклянные бюксы. Бюкс предварительно взвешивают на технических весах, затем на аналитических. Вещество взвешивают в бюксе, а затем количественно переносят в химический стакан. При этом возможны два способа определения массы навески.

1. Взвешивают бюкс с навеской. Навеску высыпают в стакан, после чего бюкс взвешивают и по разности масс бюкса с навеской и пустого бюкса определяют массу навески.

2. Взвешивают чистый сухой бюкс. Затем взвешивают бюкс с навеской. Навеску высыпают в стакан, бюкс тщательно ополаскивают дистиллированной водой над стаканом. Массу навески в данном случае рассчитывают по разности масс бюкса с навеской и чистого бюкса. Операция количественного перенесения навески является очень ответственной. Производить её нужно аккуратно, не допуская потери даже незначительных количеств вещества.

2. *Осаждение обычно производят в том же стакане, в котором была растворена навеска*. Если осаждаемая форма кристаллическая, то раствор разбавляют примерно до концентрации 0,1М. При осаждении аморфных осадков, навеску растворяют по возможности в наименьшем объёме растворителя. Раствор нагревают на водяной бане и осторожно приливают при постоянном помешивании раствор осадителя. Для перемешивания используют обычно стеклянные палочки. При перемешивании нужно следить, чтобы па-

лочка не касалась стенок стакана и не царапала стекло. Следует также избегать разбрызгивания раствора, поскольку это может привести к потерям вещества. С этой целью раствор приливают осторожно по стеклянной палочке или по стенке стакана, не следует также чрезмерно перегревать раствор. После того как выпадает осадок, проверяют полноту осаждения. Для этого дают осадку отстояться и прибавляют в верхний прозрачный слой несколько капель осадителя. Если при этом осадок не образуется, то полнота осаждения считается достигнутой.

3. *После осаждения осадок отфильтровывают*. Промышленностью выпускаются беззольные фильтры из специально обработанной бумаги. Масса золы, остающейся после сжигания таких фильтров, составляет порядка $3 \cdot 10^{-5}$ г и при расчётах ею обычно пренебрегают. Фильтры выпускаются с различным диаметром пор. Сорт фильтра обозначается обычно цветной лентой на упаковке. *«Синяя лента»* – фильтры с наименьшим диаметром пор, предназначены для фильтрования мелкозернистых осадков, *«белая лента»* – фильтры с порами среднего размера, предназначены для фильтрования осадков средней зернистости и *«красная лента»* – фильтры для крупнокристаллических и аморфных осадков. Размер фильтра подбирают в зависимости от количества образовавшегося осадка. Фильтр складывают и помещают в воронку. Края фильтра должны быть на 0,5 – 1 см ниже краёв воронки, а сам фильтр должен плотно прилегать к стенкам. Осадку дают отстояться, после чего надосадочную жидкость по стеклянной палочке сливают на фильтр, заполняя его не более чем на 2/3. Стеклянная палочка должна располагаться близко к поверхности фильтра, но не касаться её. После того как в стакане останется один осадок, его промывают *декантацией.* К осадку приливают промывную жидкость, перемешивают стеклянной палочкой, дают осадку отстояться и переносят промывную жидкость на фильтр, стараясь не взмучивать осадка.

После того как промывание декантацией завершено, осадок количественно переносят на фильтр. Для этого осадок смешивают с промывной жидкостью и по стеклянной палочке переносят его на фильтр. Когда происходит фильтрование, стеклянную палочку помещают обратно в стакан с осадком, при этом нужно следить, чтобы ни одна капля раствора не упала мимо воронки, так как это может привести к потере вещества. Стакан тщательно ополаскивают промывной жидкостью, которую затем сливают на фильтр. Частицы осадка, прилипшие к стенкам стакана и к стеклянной палочке, снимают кусочками беззольной фильтровальной бумаги, которые кладут на фильтр с осадком.

Осадок можно промывать и на фильтре. Для этого его сначала отфильтровывают, а затем промывают в несколько приёмов малыми порциями промывной жидкости. Для проверки полноты промывания осадка несколько капель промывной жидкости, стекающей с фильтра, помещают в пробирку и проводят качественные реакции на те ионы, от которых должен быть отмыт осадок. Отсутствие реакции говорит о том, что полнота промывания достигнута.

4. *Приготовление гравиметрической формы осуществляется путём высушивания или прокаливания фильтра с осадком*. Для прокаливания чаще всего применяют электрические муфельные или тигельные печи, которые позволяют достичь необходимой температуры (900 – 1200^{0}С). Осадки прокаливают в фарфоровых, платиновых или кварцевых тиглях. Тигли предварительно прокаливают при тех же условиях, что и осадок. В ходе прокаливания их периодически вынимают из печи, охлаждают и взвешивают до тех пор, пока они не достигнут постоянной массы.

Перед прокаливанием воронку с фильтром осторожно подсушивают в сушильном шкафу при температуре 100^{0}С. Подсушенный фильтр аккуратно складывают и помещают в тигель. Перед прокаливанием фильтр предварительно озоляют – осторожно нагревают, не допуская возгорания бумаги. При горении фильтра частицы осадка могут быть подхвачены выделяющимися газами, что приведёт к потерям вещества. После того как фильтр полностью озолится, осадок прокаливают при той температуре, которая предусмотрена в методике. По прошествии необходимого времени тигли вынимают слегка подогретыми щипцами. Если щипцы будут холодными, то тигель может лопнуть. Тигли охлаждают в эксикаторе с каким-либо осушающим веществом. Если охлаждать тигель на открытом воздухе, то вещество будет поглощать влагу, что приведёт к изменению массы гравиметрической формы и искажению результатов анализа.

5. *После охлаждения до комнатной температуры тигель взвешивают на аналитических весах и снова прокаливают*. Прокаливание и взвешивание повторяют до тех пор, пока масса тигля станет постоянной. По разнице масс тигля с гравиметрической формой и пустого тигля находят массу гравиметрической формы. По массе гравиметрической формы рассчитывают массу определяемого вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение железа гравиметрическим методом

Суть метода: метод основан на осаждении железа (III) в виде коричневого аморфного осадка $Fe(OH)_3$ и получения гравиметрической формы (Fe_2O_3) прокаливанием:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

В качестве осадителя применяется раствор аммиака.

Оборудование и реактивы: муфельная печь, аналитические весы, эксикатор, стеклянные палочки, стеклянные воронки, фарфоровые тигли, химические стаканы, фильтры беззольные «красная лента», щипцы тигельные, мерный цилиндр, аммиак 10% раствор, нитрат аммония 2% раствор, азотная кислота концентрированная.

Выполнение работы. Предварительно рассчитайте навеску анализируемого вещества таким образом, чтобы масса гравиметрической формы была примерно 0,1 г (для аморфных осадков).

Например, если анализируемое вещество – $FeCl_3$, а гравиметрическая форма – Fe_2O_3, то расчет производят следующим образом:

$$2FeCl_3 \rightarrow 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$$

$$m(FeCl_3) - 0{,}1г.$$

$$2M(FeCl_3) - M(Fe_2O_3)$$

$$m(FeCl_3) = \frac{2M(FeCl_3) \cdot 0{,}1}{M(Fe_2O_3)}.$$

Рассчитанную и взвешенную на аналитических весах навеску образца, содержащего Fe^{3+} или аликвотную часть анализируемого раствора, перенесите в стакан на 100 мл. Добавьте 2–3 капли концентрированной азотной кислоты для окисления Fe^{2+} ионов, возможно находящихся в растворе, и для предотвращения гидролиза Fe^{3+}. Нагрейте раствор на водяной бане до 70–80^0С и к горячему раствору при постоянном перемешивании прилейте 10% раствор аммиака до появления устойчивого запаха аммиака, после чего к раствору с осадком прилейте 100 мл горячей дистиллированной воды и поставьте на кипящую водяную баню. После выпадения осадка отфильтруйте его через бумажный обеззоленный фильтр «красная лента».

Осадок на фильтре промойте 2% раствором нитрата аммония. Промывание заканчивают, когда проба на полноту промывания дает отрицательную реакцию (например, при анализе хлорида железа (III) проба должна дать отрицательную реакцию на ион Cl^-.) Промытый и подсушенный в сушильном шкафу осадок озоляют и прокаливают в тигле при 1000–1200^0С. При длительном прокаливании возможно протекание побочной реакции:

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2$$

Для переведения Fe_3O_4 в Fe_2O_3 к охлажденной гравиметрической форме прибавьте 1–2 капли концентрированной азотной кислоты и осторожно нагрейте. При этом происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}.

Расчет результатов. Сколько граммов железа содержится в исходном образце $FeCl_3$, если масса гравиметрической формы Fe_2O_3 равна N г.?

$$2FeCl_3 \rightarrow Fe_2O_3$$

$$Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe$$

Рассчитываем массу железа в N г гравиметрической формы.

$$N\ г – m(Fe)$$

$$M(Fe_2O_3) – 2M(Fe)$$

$$m(Fe) = \frac{Nг \cdot 2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)}.$$

Результат представляется в граммах либо в процентах от массы исходной навески.

Контрольные вопросы:

1. Что называется гравиметрическим анализом?
2. Какие основные методы гравиметрического анализа вам известны? Какой из методов использовался в данной лабораторной работе?
3. Назовите основные этапы определения железа по методу осаждения.
4. Как производится взятие навески исследуемого вещества?
5. Как производится процесс осаждения?
6. Что понимают под гравиметрической формой? Какие основные требования к ней предъявляются?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11
Титриметрический анализ. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации). Окислительно-восстановительное титрование.

Цель работы: ознакомиться с основами титриметрического анализа, изучить основные методы и приёмы титрования.

Оборудование и реактивы: электрическая плитка с закрытой спиралью, бюретки, колба коническая, пипетки, фиксанал соляной кислоты, метиловый красный индикатор, раствор ЭДТА 0,025М, раствор сульфата цинка 0,025М, раствор ацетата натрия 0,2М, соляная кислота 1М, ксиленоловый оранжевый индикатор: смесь с нитратом калия в соотношении 1:100, перманганат калия (титрованный раствор), нитрит натрия.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сущность титриметрического анализа. Основные понятия

Титриметрический (объёмный) анализ является одним из важнейших видов количественного анализа. Его основными достоинствами являются точность, быстрота исполнения и возможность применения для определения самых разнообразных веществ. Определение содержания вещества в титриметрическом анализе осуществляется в результате проведения реакции точно известного количества одного вещества с неизвестным количеством другого, с последующим расчётом количества определяемого вещества по уравнению реакции. Реакция, которая при этом протекает должна быть стехиометрической, то есть вещества должны реагировать строго количественно, согласно коэффициентам в уравнении. Только при соблюдении этого условия реакция может быть использована для количественного анализа.

Основной операцией титриметрического анализа является *титрование* – постепенное смешивание веществ до полного окончания реакции. Обычно в титриметрическом анализе используются растворы веществ. В ходе титрования раствор одного вещества постепенно приливается к раствору другого вещества до тех пор, пока вещества полностью не прореагируют. Раствор, который приливают, называется *титрантом*, раствор, к которому приливается титрант, называется *титруемым раствором.* Объём титруемого раствора, который подвергается титрованию, называется *аликвотной частью* или *аликвотным объёмом.*

Точкой эквивалентности называется момент, наступающий в ходе титрования, когда реагирующие вещества полностью прореагировали. В этот момент они находятся в эквивалентных количествах, то есть достаточных для полного, без остатка, протекания реакции.

Для титрования применяются растворы с точно известной концентрацией, которые называются *стандартными* или *титрованными*. Различают несколько типов стандартных растворов.

Первичным стандартом называется раствор с точно известной концентрацией, приготовленный по точной навеске вещества. Вещество для приготовления первичного стандарта должно иметь определённый состав и быть определённой степени чистоты. Содержание в нём примесей не должно превышать установленных норм. Зачастую для приготовления стандартных растворов вещество подвергается дополнительной очистке. Перед взвешиванием вещество высушивается в эксикаторе над осушающим веществом или выдерживается при повышенной температуре. Навеску взвешивают на аналитических весах и растворяют в определённом объёме растворителя. Полученный стандартный раствор не должен изменять своих свойств при хранении. Стандартные растворы хранят в плотно закрытой посуде. При необходимости их предохраняют от попадания прямых солнечных лучей и воздействия высокой температуры. Стандартные растворы многих веществ (HCl, H_2SO_4, $Na_2B_4O_7$ и др.) могут храниться годами без изменения концентрации.

Ввиду того, что подготовка вещества для приготовления стандартного раствора является длительным и трудоёмким процессом, химической промышленностью выпускаются так называемые *фиксаналы*. Фиксанал представляет собой стеклянную ампулу, в которой запаяна определённая навеска вещества. Ампулу разбивают, и вещество количественно переносят в мерную колбу, доводя затем объём жидкости до метки. Применение фиксаналов значительно облегчает процесс и сокращает время приготовления стандартного раствора.

Некоторые вещества трудно получить в химически чистом виде (например, $KMnO_4$). Из-за содержания примесей взять точную навеску вещества часто бывает невозможно. Кроме этого, растворы многих веществ при хранении изменяют свои свойства. Например, растворы щелочей способны поглощать углекислый газ из воздуха, в результате чего их концентрация со временем меняется. В этих случаях используют вторичные стандарты.

Вторичным стандартом называется раствор вещества с точно известной концентрацией, которая устанавливается по первичному стандарту. Вторичные стандарты (например, растворы $KMnO_4$, NaOH и т.д.) хранятся при тех же условиях, что и первичные стандарты, но их концентрацию периодически проверяют по стандартным растворам так называемых установочных веществ.

Способы и виды титрования

В процессе титрования аликвотная часть раствора отбирается обычно в колбу, затем к ней из бюретки малыми порциями приливается раствор титранта, до достижения точки эквивалентности. В точке эквивалентности изме-

ряется объём титранта, израсходовавшийся на титрование раствора. Титрование может осуществляться несколькими способами.

Прямое титрование заключается в том, что раствор определяемого вещества *A* титруют стандартным раствором титранта *B*. Способом прямого титрования титруют растворы кислот, оснований, карбонатов и т.д.

При *реверсивном* титровании аликвотную часть стандартного раствора *B* титруют раствором определяемого вещества *A*. Реверсивное титрование применяется в том случае, если определяемое вещество неустойчиво при тех условиях, в которых производится титрование. Например, окисление нитритов перманганатом калия происходит в кислой среде.

$NO_2^- + MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow NO_3^- + Mn^{2+} + 3H_2O$

Но сами нитриты в кислой среде неустойчивы.

$2NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_2$

Поэтому стандартный раствор перманганата, подкисленный серной кислотой, титруют раствором нитрита, концентрацию которого хотят определить.

Обратное титрование применяют в тех случаях, когда прямое титрование не применимо, например, из-за очень низкого содержания определяемого вещества, невозможности определить точку эквивалентности, при медленном протекании реакции и т.д. В ходе обратного титрования к аликвотной части определяемого вещества *A* приливают точно измеренный объём стандартного раствора вещества *B*, взятый в избытке. Непрореагировавший избыток вещества *B* определяют титрованием стандартным раствором вспомогательного вещества *C*. По разности исходного количества вещества *B* и его количества, оставшегося после протекания реакции, определяют количество вещества *B*, вступившее в реакцию с веществом *A*, исходя из которого и рассчитывают содержание вещества *A*.

Косвенное титрование или *титрование по заместителю.* Основано на том, что титруют не само определяемое вещество, а продукт его реакции со вспомогательным веществом *C*.

$A + C \rightarrow D$

Вещество *D* должно образовываться строго количественно по отношению к веществу *A*. Определив содержание продукта реакции *D* титрованием стандартным раствором вещества *B,* по уравнению реакции рассчитывают содержание определяемого вещества *A*.

Реакции, которые используются в титриметрическом анализе, должны быть строго стехиометрическими, протекать достаточно быстро и по возможности при комнатной температуре. В зависимости от типа протекающей реакции различают виды титрования.

Кислотно-основное титрование, в основе которого лежит реакция нейтрализации.

Окислительно-восстановительное титрование, основанное на окислительно-восстановительных реакциях.

Комплексонометрическое титрование, основанное на реакциях комплексообразования.

Кислотно-основное титрование

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации между кислотой и основанием. В результате реакции нейтрализации образуется соль и вода.

$HAn + KtOH \rightarrow KtAn + H_2O$

Реакция нейтрализации протекает при комнатной температуре практически мгновенно. Кислотно-основное титрование применяется для определения кислот, оснований, а также многих солей слабых кислот: карбонатов, боратов, сульфитов и т. д. При помощи данного метода можно титровать смеси различных кислот или оснований, определяя содержание каждого компонента в отдельности.

При титровании кислоты основанием или, наоборот, происходит постепенное изменение кислотности среды, которое выражается водородным показателем pH. Вода представляет собой слабый электролит, который диссоциирует согласно уравнению.

$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

Произведение концентрации ионов водорода на концентрацию ионов гидроксила есть величина постоянная, и называется *ионное произведение воды.*

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}. \quad (1)$$

В нейтральной среде концентрации водородных ионов и гидроксид-ионов равны и составляют 10^{-7}м/л. Ионное произведение воды остаётся постоянным при добавлении в воду кислоты или основания. При добавлении кислоты увеличивается концентрация ионов водорода, что приводит к сдвигу равновесия диссоциации воды влево, в результате чего концентрация гидроксид-ионов уменьшается. Например, если $[H^+] = 10^{-3}$м/л, то $[OH^-] = 10^{-11}$м/л. Ионное произведение воды останется постоянным: $10^{-3}\ 10^{-11} = 10^{-14}$.

Если увеличить концентрацию щёлочи, то концентрация гидроксид-ионов увеличится, а концентрация ионов водорода уменьшится, ионное произведение воды также останется постоянным. Например, $[OH^-] = 10^{-2}$, $[H^+] = 10^{-12}$, тогда ионное произведение воды: $10^{-12}\ 10^{-2} = 10^{-14}$.

Водородным показателем pH называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода.

$$pH = -\lg [H^+]. \quad (2)$$

Исходя из уравнения (1) можно заключить, что в нейтральной среде pH = 7

$pH = -\lg 10^{-7} = 7$.

В кислой среде pH < 7, в щелочной pH > 7. Аналогично выводится формула для pOH из уравнения (1).

$$pOH = -\lg [OH^-] = 14 - pH. \quad (3)$$

В ходе кислотно-основного титрования с каждой порцией приливаемого титранта изменяется pH раствора. В точке эквивалентности pH достигает определённого значения. В этот момент времени титрование необходимо прекратить и измерить объём титранта, пошедший на титрование. Для определения pH в точке эквивалентности строят *кривую титрования* – график зависимости pH раствора от объёма прибавляемого титранта. Кривую титрования

можно построить экспериментально, измеряя pH в различные моменты титрования, или рассчитать теоретически, используя формулы (2) или (3). Для примера рассмотрим титрование сильной кислоты HCl сильным основанием NaOH (таблица 1).

По мере прибавления щёлочи к раствору кислоты, происходит уменьшение количества кислоты и pH раствора увеличивается.

В точке эквивалентности кислота полностью нейтрализована щёлочью и pH = 7. Реакция раствора нейтральная. При дальнейшем добавлении щёлочи pH раствора определяется избыточным количеством NaOH. При добавлении 101 и 110мл раствора NaOH избыток щёлочи составляет соответственно 1 и 10 мл. Количество NaOH в этих двух точках, исходя из формулы молярной концентрации раствора равно соответственно $0.1 \cdot 10^{-3}$ моль и $1 \cdot 10^{-3}$моль.

Таблица 1 – Титрование 100мл 0,1М раствора HCl 0,1М раствором NaOH

V_{NaOH} (мл)	n_{NaOH} (моль)	n_{HCl} вступившее в реакцию (моль)	n_{HCl} остающееся в растворе (моль)	C_{HCl}	pH
50,0	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,05	0,0500	1,3
90,0	$9{,}00 \cdot 10^{-3}$	$9{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,0100	2,0
99,0	$9{,}90 \cdot 10^{-3}$	$9{,}90 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,0010	3,0
99,9	$9{,}99 \cdot 10^{-3}$	$9{,}99 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0001	4,0
100,0	$\mathbf{1{,}00 \cdot 10^{-2}}$	$\mathbf{1{,}00 \cdot 10^{-2}}$	**0**	**0**	**7,0**
101,0	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	0	0	11,0
110,0	$1{,}10 \cdot 10^{-2}$	$1{,}10 \cdot 10^{-2}$	0	0	12,0

Исходя из формулы (3) для титруемого раствора с избытком щёлочи 1 и 10 мл имеем значения pH соответственно 10 и 11. По рассчитанным значениям pH строим кривую титрования (рисунок 1).

По кривой титрования видно, что в начале титрования pH раствора определяется присутствием в растворе соляной кислоты и слабо изменяется при добавлении раствора щёлочи. Вблизи точки эквивалентности происходит резкий скачок pH при добавлении очень малого количества щёлочи. В точке эквивалентности в растворе присутствует только соль и вода. Соль сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергается и поэтому реакция раствора нейтральная pH = 7. Дальнейшее прибавление щёлочи приводит к увеличению pH раствора, которое также незначительно изменяется от объёма приливаемого титранта, как и в начале титрования. В случае титрования сильных кислот сильными основаниями и наоборот, точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности раствора.

При титровании слабой кислоты сильным основанием наблюдается несколько иная картина. Слабые кислоты в растворах диссоциируют не полностью и в растворе устанавливается равновесие.

$HAn \rightleftarrows H^+ + An^-$.

Константа этого равновесия называется *константой диссоциации* кислоты.

$$K = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]}. \quad (4)$$

Поскольку слабая кислота диссоциирует не полностью, то концентрацию ионов водорода нельзя свести к общей концентрации кислоты в растворе как это было в случае титрования сильной кислоты.

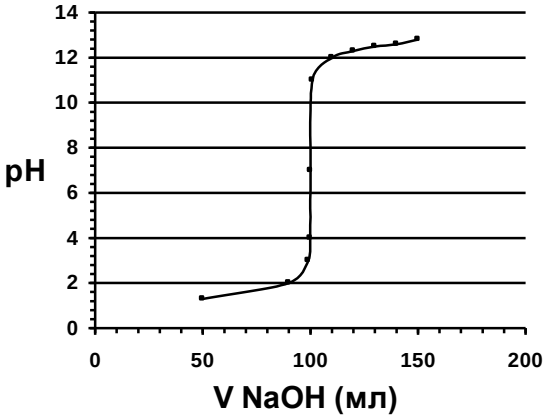


Рисунок 1 – Титрование 100 мл 0,1М раствора HCl 0,1М раствором NaOH

При добавлении раствора щёлочи к раствору слабой кислоты в растворе образуется соль слабой кислоты. Растворы, содержащие слабый электролит и его соль называются *буферными растворами*. Их кислотность зависит не только от концентрации слабого электролита, но и от концентрации соли. По формуле (5) можно рассчитать pH буферных растворов.

$$pH = -\lg[H^+] = \lg C_{KtAn} - \lg K_D - \lg C_{HAn} \quad (5)$$

Здесь:

C_{KtAn} – концентрация соли в буферном растворе;

K_D – константа диссоциации слабого электролита;

C_{HAn} – концентрация слабого электролита в растворе.

Буферные растворы обладают свойством сохранять определённое значение pH при добавлении кислоты или основания (отсюда происходит их название). Добавление сильной кислоты к буферному раствору приводит к вытеснению слабой кислоты из её соли и следовательно, к связыванию ионов водорода:

$KtAn + H^+ \rightarrow Kt^+ + HAn$

При добавление сильного основания, последнее сразу нейтрализуется присутствующей в растворе слабой кислотой с образованием соли, что также приводит к стабилизации pH буферного раствора.

$HAn + OH^- \rightarrow HOH + An^-$

Буферные растворы широко применяются в лабораторной практике в тех случаях, когда требуется создать среду с постоянным значением pH.

В качестве примера рассмотрим титрование 100 мл 0,1М раствора уксусной кислоты CH_3COOH, 0,1М раствором NaOH (таблица 2).

При добавлении щёлочи к раствору уксусной кислоты происходит реакция:

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

Из уравнения реакции видно, что CH_3COOH и NaOH вступают в реакцию в соотношении 1:1, следовательно количество вступившей в реакцию кислоты равно количеству щёлочи, содержащемуся в прилитом титранте. Количество образующегося ацетата натрия CH_3COONa также равно количеству щёлочи, поступившему в раствор в ходе титрования.

В точке эквивалентности уксусная кислота полностью нейтрализована и в растворе присутствует ацетат натрия. Однако реакция раствора в точке эквивалентности не является нейтральной, поскольку ацетат натрия, как соль слабой кислоты, подвергается гидролизу по аниону.

$CH_3COO^- + H^+OH^- \leftarrow\!\!\rightarrow CH_3COOH + OH^-$

Можно показать, что концентрация ионов водорода в растворе соли слабой кислоты и сильного основания может быть рассчитана по формуле.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = 1{,}4 \cdot 10^{-9} \text{ м/л.}$$

Соответственно: $pH = -\lg 1{,}4 \cdot 10^{-9} = 8{,}85$.

После точки эквивалентности pH раствора определяется избытком приливаемой щёлочи. Если прилито 101 и 110 мл pH раствора составляет соответственно 11 и 12.

Таблица 2 – Титрование 0,1М раствора CH_3COOH, 0,1М раствором NaOH

V_{NaOH} (мл)	n_{NaOH} (моль)	$n_{CH3COOH}$ вступившее в реакцию.	$n_{CH3COOH}$ остающееся в растворе	C CH_3COOH	C CH_3COONa	pH
50,0	$5{,}00\ 10^{-3}$	$5{,}00\ 10^{-3}$	0,05	0,0500	0,0500	4,74
90,0	$9{,}00\ 10^{-3}$	$9{,}00\ 10^{-3}$	$1\ 10^{-2}$	0,0100	0,0900	5,69
99,0	$9{,}90\ 10^{-3}$	$9{,}90\ 10^{-3}$	$1\ 10^{-3}$	0,0010	0,0990	6,74
99,9	$9{,}99\ 10^{-3}$	$9{,}99\ 10^{-3}$	$1\ 10^{-4}$	0,0001	0,0999	7,74
100,0	$\mathbf{1{,}00\ 10^{-2}}$	$\mathbf{1{,}00\ 10^{-2}}$	**0**	**0**	**0,100**	**8,87**
101,0	$1{,}01\ 10^{-2}$	$1{,}01\ 10^{-2}$	0	0	0,101	11,0
110,0	$1{,}10\ 10^{-2}$	$1{,}10\ 10^{-2}$	0	0	0,110	12,0

По кривой титрования видно (рисунок 2), что точка эквивалентности при титровании слабой кислоты сильным основанием не совпадает с точкой нейтральности и лежит в области щелочной реакции раствора.

Кривые титрования позволяют точно определить pH раствора в точке эквивалентности, что является важным для определения конечной точки титрования. Определение точки эквивалентности можно производить инструментальным методом: непосредственно измеряя pH раствора при помощи прибора pH–метра, но чаще для этих целей используют кислотно-

основные индикаторы. Индикаторы по своей природе являются органическими веществами, которые изменяют свою окраску в зависимости от pH среды. Сами по себе индикаторы являются слабыми кислотами или основаниями, которые обратимо диссоциируют согласно уравнению:

$HInd \rightleftarrows H^+ + Ind^-$

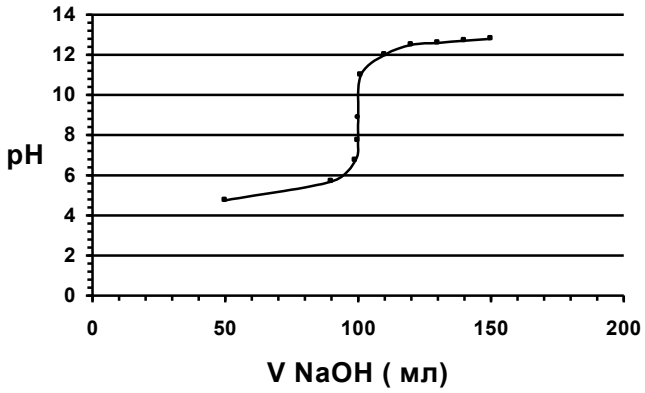


Рисунок 2 – Титрование 100 мл 0,1М раствора CH_3COOH 0,1М раствором NaOH

Молекулярная и ионная формы индикатора имеют различную окраску и переходят друг в друга при определённом значении pH.

Пределы pH, в которых индикатор меняет свою окраску, называются интервалом перехода индикатора.

Для каждого индикатора интервал перехода является строго индивидуальным. Например, индикатор метиловый красный меняет окраску в интервале pH = 4,4–6,2. При pH < 4,4 индикатор окрашен в красный цвет, при pH > 6,2 в жёлтый. Фенолфталеин в кислой среде бесцветен, в интервале pH = 8–10 он приобретает малиновую окраску.

Для того, чтобы правильно выбрать индикатор, необходимо сопоставить его интервал перехода со скачком pH на кривой титрования. Интервал перехода индикатора должен по возможности совпадать со скачком pH. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием скачок pH наблюдается в интервале 4–10. В данный промежуток попадают интервалы перехода таких индикаторов как метиловый красный (4,4–6,2), фенолфталеин (8–10), лакмус (5–8). Все эти индикаторы пригодны для установления точки эквивалентности в данном виде титрования. Такие индикаторы как ализариновый желтый (10–12), тимоловый голубой (1,2–2,8) в данном случае совершенно непригодны. Их использование даст совершенно неверные результаты анализа.

При выборе индикатора желательно, чтобы изменение окраски было наиболее контрастным и резким. С этой целью иногда применяют смеси различных индикаторов или смеси индикаторов с красителями.

Техника эксперимента

При проведении титрования следует выполнять ряд общих правил, несоблюдение которых повлечёт за собой ошибки в результатах анализа.

Вся посуда, используемая в эксперименте, должна быть тщательно вымыта – вода должна равномерно смачивать стенки посуды, не оставляя капель. Мерная посуда: (колбы, пипетки, бюретки) должна быть предварительно откалибрована, поскольку реальная ёмкость посуды часто отличается от той, которая обозначена на маркировке. Для калибровки посуду взвешивают на аналитических весах, затем заполняют дистиллированной водой и снова взвешивают. По массе воды определяют реальную ёмкость посуды.

Мерные колбы и пипетки нельзя брать за расширенные части так как от тепла рук происходит расширение стекла, и объём посуды может измениться. Набирают жидкость в пипетки, обычно засасывая её ртом. Однако этого нельзя делать в случае ядовитых или едких жидкостей. В этом случае используют различные приспособления: резиновые груши, дозаторы и т.д. Но при работе следует придерживаться какого-либо одного способа заполнения пипеток. Поверхность жидкости в пипетках и мерных колбах имеет вогнутую форму. Отсчёт объёма производится по нижнему краю мениска жидкости в случае прозрачных растворов и по верхнему краю в случае непрозрачных или сильно окрашенных.

Взятие аликвотных частей является ответственной операцией в титриметрическом анализе. Набрав пипеткой определённый объём жидкости дают ему свободно вытечь в колбу. Затем на несколько секунд прикасаются кончиком пипетки к стенке колбы. Выдувать остаток раствора, который всегда остаётся в пипетке не следует. Все растворы должны иметь одинаковую температуру примерно 20^0С. После взятия аликвотной части добавляют, если это необходимо индикатор. Поскольку индикатор не является нейтральным веществом, добавлять его нужно ровно столько, сколько предусмотрено методикой.

Рабочее место должно быть хорошо освещено. Под колбу, в которой производят титрование, подкладывают лист белой бумаги. Бюретка должна быть укреплена строго вертикально. Перед заполнением её 2–3 раза ополаскивают раствором титранта. Раствор в бюретку наливают при помощи воронки. Сначала наливают раствора несколько больше нулевого деления, после чего необходимо удалить воздух из кончика бюретки. Если бюретка с краном, то, открыв его, выливают некоторое количество раствора. Если бюретка снабжена резиновой трубкой, то необходимо, отогнув её вверх, выпустить воздух из кончика бюретки. После этого устанавливают уровень жидкости на ноль и обязательно вынимают воронку. Последнее необходимо делать потому, что на воронке всегда остаётся какое-то количество раствора, которое может попасть в бюретку и исказить объём, пошедший на титрование.

После того как произведены предварительные приготовления, приступают к титрованию. Колбу с титруемым раствором вносят под бюретку и начинают приливать титрант малыми порциями, перемешивая раствор круговыми движениями колбы. От момента начала титрования и до его окончания выносить колбу из-под бюретки нельзя, так как при этом часть раствора может пролиться мимо колбы, что приведёт к потерям и искажению результатов анализа. Приливать титрант из бюретки следует таким образом, чтобы он непосредственно попадал в раствор, находящийся в колбе, а не стекал по стенке.

Вблизи точки эквивалентности окраска раствора начинает изменяться. В этот момент раствор нужно прибавлять по каплям. В точке эквивалентности происходит резкое изменение окраски титруемого раствора от одной капли титранта. В момент изменения окраски индикатора титрование следует прекратить и измерить объём титранта по бюретке. Иногда переход окраски индикатора бывает недостаточно резким, и установить точку эквивалентности бывает достаточно трудно. В этом случае используют так называемого свидетеля. *Свидетель* – раствор, имеющий концентрацию веществ, соответствующую точке эквивалентности, к которому прибавлено такое же количество индикатора, что и к титруемому раствору. Свидетель служит эталоном окраски, с которым сравнивают окраску титруемого раствора.

Если возникают сомнения в правильности определения точки эквивалентности, то нужно записать объём титранта, а затем прилить некоторое количество титранта в колбу. Если наблюдается резкое изменение окраски раствора, то записанный объём титранта считается объёмом, пошедшим на титрование. Если окраска не изменилась, продолжают приливать титрант по каплям.

Титрование проводят несколько раз. Первое титрование является приближённым. Оно ставит своей целью примерно определить объём титранта. При последующих титрованиях в целях экономии времени можно сразу вылить некоторое количество титранта и только вблизи точки эквивалентности титровать медленно по каплям. Титрование проводят обычно до получения не менее трёх сходящихся результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Кислотно-основное титрование. Определение концентрации раствора щелочи.

Концентрацию раствора щелочи определяют методом прямого титрования стандартным раствором кислоты в присутствии индикатора метилового красного или метилового оранжевого.

Выполнение работы. Приготовить стандартный раствор соляной кислоты из фиксанала. В мерную колбу на 1л вставьте чистую воронку. В воронку вложите стеклянный боёк. Ампулу тщательно вымойте водопроводной, а затем дистиллированной водой. Аккуратно разбейте ампулу с одного конца о боёк, вставленный в воронку. Другим бойком, не вынимая ампулы из ворон-

ки, разбейте ее сверху. Смойте содержимое ампулы в колбу дистиллированной водой: тщательно ополосните ампулу изнутри и снаружи, а также ополосните стенки воронки. Доведите объем дистиллированной водой до метки. Данный раствор является первичным стандартом.

В коническую колбу поместите аликвотную часть раствора щелочи (объем который идет на титрование V_{HCl}). Прибавьте 4–5 капель индикатора метилового красного. Бюретку заполните стандартным раствором кислоты и титруйте раствор щелочи до изменения желтой окраски в оранжево-желтую.

Титруют 3–4 пробы, находят средний объем раствора титранта.

Расчет результатов. Молярную концентрацию раствора щелочи рассчитывают исходя из того, что растворы одинаковой молярной концентрации реагируют в объемах пропорциональных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$

$$C_M = \frac{n}{V(л)}.$$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} V_{(л)}.$$

$$n_{HCl} = C_{HCl} V_{(л)}.$$

$$\frac{n_{HCl}}{n_{NaOH}} = \frac{C_{HCl} V_{HCl}}{C_{NaOH} V_{NaOH}} = \frac{1}{1}.$$

$$C_{NaOH} = \frac{C_{HCl} V_{HCl}}{V_{NaOH}}.$$

Опыт 2. Окислительно-восстановительное титрование. Определение нитритов перманганатометрическим методом.

При перманганатометрическом определении нитритов используют метод реверсивного титрования, то есть стандартный раствор перманганата калия титруют анализируемым раствором нитрита. Связано это с тем, что нитриты разлагаются кислотой с образованием оксидов азота:

$2NO_2^- + H^+ \rightarrow 2HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O.$

Реакцию окисления нитрита раствором перманганата калия в ионной форме можно записать:

$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O.$

Выполнение работы. Исследуемый раствор, содержащий $NaNO_2$, в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Этим раствором заполняют бюретку. В коническую колбу для титрования на 250 мл переносят аликвотную часть стандартного раствора перманганата калия. Прибавляют 10 мл 2 н. раствора серной кислоты и 100 мл дистиллированной воды. Слегка подогрев колбу, титруют его раствором нитрита натрия до обесцвечивания розовой окраски раствора от одной капли титранта.

Расчет результатов. Окисление нитрита натрия перманганатом калия в кислой среде идет по реакции:

$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

Соотношение нормальных концентраций реагирующих веществ обратно пропорционально соотношению объемов:

$$\frac{C_{n(KMnO_4)}}{C_{n(NaNO_2)}} = \frac{V_{NaNO_3}}{V_{KMnO_4}}$$

Из данного соотношения находим концентрацию нитрита натрия в титранте:

$$C_{nNaNO_3} = \frac{C_{n\,KMnO_4} V_{KMnO_4}}{V_{NaNO_3}}.$$

Контрольные вопросы

1. Какие требования предъявляют к реакциям, используемым в титриметрическом анализе?
2. Что такое стандартные растворы? Каковы требования, предъявляемые к исходным стандартным веществам для установки эквивалентной концентрации раствора?
3. В чём сущность методов пептирования и отдельных навесок?
4. Дайте определения понятий: титр, нормальная концентрация, титр по определяемому веществу.
5. Что называется кривой титрования?
6. Что такое точка эквивалентности? В какой области pH (кислой, нейтральной, щелочной) расположена точка эквивалентности при титровании раствора: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой?
7. Что называется скачком титрования?
8. Что называют интервалом перехода индикатора? Приведите примеры.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12

Тема: Определение карбонатной жесткости воды. Определение кислотности хлеба и молока.

Цель работы: методом титрования установить карбонатную жесткость образца воды. Оценить качество молока и хлеба по кислотности.

Опыт 1. Определение карбонатной жесткости воды

Карбонатная жесткость зависит от содержания в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она почти полностью устраняется кипячением, при котором гидрокарбонаты разлагаются.

$Ca(HCO_3) = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

Карбонатную жесткость определяют титрованием определенного объёма воды раствором HCl с метиловым оранжевым. Химизм процесса выражается уравнениями:

$Ca(HCO_3)_2 + 2HC1 = CaC1_2 \uparrow + 2CO_2 \uparrow + 2H_2O$

$Mg(HCO_3)_2 + 2HC1 = MgC1_2 \uparrow + 2CO_2 \uparrow + 2H_2O$

Ход определения

В коническую колбу отмерьте пипеткой 100,0 мл анализируемой воды. Прибавьте 2-3 капли метилового оранжевого и титруйте раствором HCl до перехода желтой окраски индикатора в бледно-розовую. Повторите титрование 2-3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее. Удобно выполнять титрование со «свидетелем».

Чтобы вычислить карбонатную жесткость (по ГОСТу) в ммоль на 1 л воды (формула 1), находят нормальную концентрацию раствора солей и умножают на 1000:

$$Ж = V(HC1)C(HC1) \times 1000 / V(H_2O) \quad (1)$$

Допустим, что на титрование 100 мл воды пошло в среднем 12,25 мл 0,1016 н раствора кислоты.

Тогда Ж = (12,25×0,1016/100) × 1000 = 12,45

Опыт 2. Определение кислотности хлеба

Ход анализа: 50 г ржаного (или пшеничного) хлеба, взвешенного на технических весах, помещают в стакан (колбу), заливают 100 см^3 дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Дают постоять несколько минут, фильтруют раствор через ватный фильтр в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Снова заливают содержимое стакана дистиллированной водой и фильтруют методом декантации в мерную колбу. Доводят объём раствора в колбе дистиллированной водой до метки. Пипеткой отбирают 25 см^3 водной вытяжки в колбу для титрования, добавляют около 80 см^3 дистиллированной воды и титруют в присутствии фенолфталеина стандартным раствором NaOH до появления слабого розового окрашивания. Титрование проводят 2–3 раза.

Запись результатов опыта и расчёты

Кислотность хлеба выражают в градусах кислотности (К°), который соответствует 1 см^3 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию кислот в 100 г хлеба. Расчёт проводят по формуле (2):

$$К = 2\ VCн \times Vк / Va \quad (2)$$

где V – объём раствора NaOH, пошедший на титрование, см^3;Сн – концентрация NaOH, моль/дм^3; Vк – объём мерной колбы, см^3; Vа – объём водной вытяжки, см^3.

Опыт 3. Определение кислотности молока

Кислотность молока определяют в градусах Терпера. Один градус кислотности соответствует 1 см^3 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию кислот в 100 см^3 молока.

Различное по качеству молоко имеет следующую кислотность: свежее – 16–22°; несвежее – 23° и более.

Молоко, разбавленное водой или с примесью содой, имеет кислотность меньше 16°. Кислотность молока, поступающего в продажу, не должна превышать 21°.

Ход анализа: В колбу для титрования отбирают 10 $см^3$ исследуемого молока, добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды и 4–5 капель фенолфталеина. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют стандартным раствором NaOH до слабо-розового окрашивания. Титрование проводят 2–3 раза.

Запись результатов опыта и расчёты

Объём раствора NaOH ($см^3$), пошедший на титрование, умноженный на 10 (в пересчёте на 100 $см^3$ молока), даёт кислотность молока в градусах Тернера. Если концентрация раствора NaOH не равна 0,1 $дм^3$, то объём раствора NaOH в пересчёте на 0,1 моль/$дм^3$ будет составлять Vн × 0,1 $см^3$.

Контрольные вопросы:

1. На каком принципе основано определение веществ в титриметрическом анализе?
2. Какие существуют способы титрования? Приведите примеры из лабораторной работы.
3. Дайте определения понятиям: первичный стандарт, вторичный стандарт, титрант, аликвотный объём, титрование.
4. Какие существуют виды титриметрического анализа, на чём основана их классификация?
5. Перечислите основные виды окислительно-восстановительного титрования. Дайте краткую характеристику перманганатометрии и йодометрии.
6. Что называется точкой эквивалентности? Какие существуют способы её установления, и какие из них использовались в данной лабораторной работе?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №13
Комплексонометрическое титрование

Цель работы: *закрепление навыков по приготовлению, стандартизации растворов, а также выбор метода для определения содержания* Ca^{2+} *и* Mg^{2+}*-ионов.*

Приборы и реактивы: весы аналитические; штатив; воронка; бюретка вместимостью 25 $см^3$; колба коническая; колбы мерные вместимостью 100, 200, 1000 $см^3$; пипетка вместимостью 15 $см^3$; цилиндры мерные вместимостью 25 и 50 $см^3$; капельница; бидистиллят; трилон Б; сульфат магния (фиксанал); мурексид +NaCl – 1:5 (смесь).

Растворы: HCl – 0,1 н; трилона Б – 0,05 н и 0,01 н; аммиачной буферной смеси; NaOH – 2 н; хром темно-синего или эрихром черного – ω = 0,1 %; метилового оранжевого – ω = 0,01 %; смеси кислот (100 $см^3$ HCl(конц.) + 50 $см^3$ HNO_3(конц.) + 100 $см^3$ дистиллированной воды); NH_4OH – ω = 5,0 %.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В последние годы успешно развиваются методы титриметрического анализа, основанные на образовании устойчивых комплексных ионов при

титровании растворов, содержащих ионы металлов, стандартными растворами комплексонов.

Реакции, используемые в этом методе, должны удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрическом анализе. Это значит, что реакции должны протекать быстро, строго стехиометрично и иметь характеристики, необходимые для обнаружения точки эквивалентности при помощи различных способов.

Органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикомплексные (клешневидные, хелатные) соединения, называются к*омплексонами*. Образующиеся при этом соединения называются *комплексонатами.*

Хорошо известными комплексонами являются производные аминокарбоновых кислот. Простейший из них – комплексон I.

Комплексон I – это трёхосновная нитрилотриуксусная кислота

Образующиеся при этом соединения отличаются достаточно малыми величинами $K_н$ (например, для Ca^{2+} – 10^{-10}, Zn^{2+} – 10^{-16}, Fe^{3+} – 10^{-25}).

Индикаторы комплексонометрии также образуют с ионами металлов внутрикомплексные соли, которые по условиям титрования должны быть менее устойчивы по сравнению с комплексонатами ионов данного металла.

В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют красители: мурексид, кислотный хром тёмно-синий, кислотный хромоген чёрный специальный (эрихром чёрный Т) и др. Последние два в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами внутрикомплексные соединения, окрашенные в вишнёво-красный цвет. В точке эквивалентности вишнёво-красная окраска раствора переходит в синюю.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Приготовление и стандартизация раствора трилона Б.

Состав трилона Б отвечает формуле $Na_2H_{14}C_{10}O_8N_2 \times 2H_2O$. При высушивании этой соли при 120…140 °С получается безводная соль. Обе соли могут служить исходными веществами для приготовления стандартного раствора трилона Б.

Стандартизацию раствора трилона Б проводят по 0,05 н раствору $MgSO_4$, приготовленному из фиксанала.

Порядок выполнения

Пипеткой отбирают в коническую колбу 10 $см^3$ раствора $MgSO_4$,добавляют 50 $см^3$ бидистиллята, 10 $см^3$ аммиачной буферной смеси и 2–3 капли индикатора. Титруют при непрерывном перемешивании раствором трилона Б до перехода вишнёво-красной окраски в синюю. Под конец титрование проводят медленно. Титрование проводят не менее трёх раз до получения воспроизводимых результатов.

Опыт 2. Определение общей жёсткости воды.

Порядок выполнения

В две колбы отбирают цилиндром требуемый объём воды (50 или 100 см^3). При исследовании очень жёсткой воды пробу воды предварительно разбавляют и отбирают требуемый объём (5, 10, 20 см^3) пипеткой.

Доводят общий объём в колбе до 100 см^3 бидистиллятом. Потом добавляют 10 см^3 буферной смеси, 3–5 капель индикатора и титруют при постоянном перемешивании раствором трилона Б до изменения окраски индикатора. Под конец титрование проводят медленно.

Запись результатов опыта и расчёты.

Жёсткость воды (мг-экв/дм^3) рассчитывают по формуле (1):

$$\mathbf{Ж = n_{(Na_2H_2Tr)}V_{(Na_2H_2Tr)} \times 1000 / V_{H_2O}\ (мг\text{-}экв/л)}, \qquad (1)$$

где $n_{(Na_2H_2Tr)}$ – нормальность раствора трилона В;

$V_{(Na_2H_2Tr)}$ – объем рабочего раствора трилона В, затраченного на титрование (в мл);

V_{H_2O} – объем воды, взятой для титрования (мл).

Опыт 3. Определение содержания Ca^{2+} -ионов в воде.

Порядок выполнения

Предварительно следует определить щёлочность воды. Для этого отбирают в колбу 50 см^3 исследуемой воды, добавляют 50 см^3 бидистиллята, 3–4 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н раствором HCl до появления оранжевой окраски раствора.

В две колбы отбирают цилиндром требуемый объём воды (50 или100 см^3). При большем содержании в воде Ca^{2+} -ионов пробу воды предварительно разбавляют и отбирают требуемый объём (10, 20 см^3) пипеткой, доводя каждый раз общий объём раствора до 100 см^3 бидистиллятом. Добавляют эквивалентный объём 0,1 н раствора HCl, 2 см^3 2 н раствора NaOH и на кончике шпателя смесь мурексида с NaCl. Потом содержимое колбы титруют раствором трилона Б до появления лилового окрашивания раствора.

Запись результатов опыта и расчёты

Расчёт содержания Ca^{2+} -ионов в воде (мг-экв/дм^3) проводят по формуле (1). Содержание Mg^{2+}-ионов в воде (мэкв/дм3) определяют по разности по формуле (2):

$$\boldsymbol{n\ (Mg^{2+}) = Жобщ - n\ (Ca^{2+})} \qquad (2)$$

Контрольные вопросы

1. Какие химические соединения называют комплексными?
2. В чём разница между комплексными соединениями и двойными солями?
3. Дайте определения комплексообразователя, лиганда, координационного числа.
4. Как вычислить заряд комплексного иона? Приведите примеры.
5. Как количественно характеризуют устойчивость комплексного.
6. Какое значение имеют комплексные соединения для анализа?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №14
Осадительное титрование

Цель работы: *теоретическое обоснование выбора метода количественного определения содержания хлоридов и сульфатов в природных водах с использованием реакций осаждения с целью оценки санитарного состояния водоемов.*

Приборы и реактивы: бюретка вместимостью 25 $см^3$; колба для титрования вместимостью 250 $см^3$; пипетка вместимостью 10 и 25 $см^3$; цилиндры мерные вместимостью 100, 250, 500 $см^3$; стакан вместимостью 500 $см^3$; беззольный фильтр "синяя лента"; водяная или песчаная баня; часовое стекло; тигель; печь муфельная; эксикатор.

Растворы: K_2CrO_4 – ω = 5,0 %; NaCl – T = 0,8239 $мг/см^3$; $AgNO_3$ – $T(AgNO_3/Cl^-)$ = 0,5 $мг/см^3$; ω = 10,0 %; K_2SO_4 – T = 0,9062 $мг/см^3$; $BaCl_2$ – ω = 5,0 %; HCl – концентрированная (1:5); метиловый оранжевый – ω = 0,05 %.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основные понятия. Методы осаждения.

В этих методах определяемый компонент какой-либо реакцией переводят в малорастворимое соединение. Образующийся осадок отделяют от раствора, промывают, сушат, прокаливают при высокой температуре и взвешивают. Если химическая формула взвешиваемого соединения известна, легко рассчитать и количество входящего в его состав нужного нам компонента. Методы очень точны, но длительны и трудоемки.

Теория гравиметрических методов анализа включает учение об образовании осадков, формулирует требования к гравиметрическим формам и т.д. Основная операция в гравиметрическом анализе – количественное осаждение определяемого компонента. Получаемый осадок должен быть свободен от загрязнений; необходимо, чтобы он легко отделялся от раствора, т.е. отфильтровывался и промывался.

Осадок должен либо сам быть соединением постоянного состава, который не трудно взвесить, либо переводиться в такое соединение высушиванием или прокаливанием.

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия – так называемым *произведением растворимости (ПР). Это постоянная величина, равная произведению активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.*

Пример: $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$.

Образуется белый коллоидный осадок AgCl.

В насыщенном водном растворе имеет место: $AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$

В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов малы и мало отличаются от активности ионов, коэффициенты активности близки к 1, следовательно, $ПР_{(AgCl)}$ можно записать в виде следующего выражения

$ПР_{(AgCl)} = [Ag^+] \times [Cl^-]$

Величины ПР даны в справочных таблицах.

Осадок выпадает из пересыщенного раствора, т.е. если произведение концентрации ионов, способных образовывать малорастворимое вещество, больше величины ПР данного вещества. Если же произведение концентраций ионов меньше величины ПР, то осадок не образуется. При внесении в такой раствор твердого вещества будет наблюдаться его растворение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение содержания хлоридов и сульфатов в природных водах

Опыт 1. Определение содержания хлоридов

Важнейшим показателем качества воды является содержание в ней хлоридов. В воде, используемой для водоснабжения, содержание хлоридов не должно превышать 300 мг/дм^3.

Определение хлоридов основано на реакции $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$

Исследуемую воду титруют раствором нитрата серебра в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии хромата калия. После осаждения Cl^--ионов избыток ионов образует оранжево-красный осадок Ag_2CrO_4.

а) *Качественное определение* с приближенной количественной оценкой.

В пробирку помещают примерно 5 см^3 исследуемой воды и добавляют 3–5 капель нитрата серебра (ω = 10 %). Приблизительное содержание хлоридов определяют по осадку или мути, используя данные таблицы 1.

Таблица 1 – Содержание хлоридов в воде

Характер осадка	Концентрация хлоридов, мг/дм^3
Опалесценция или слабая муть	1 – 10
Сильная муть	10 – 50
Образуются хлопья, но осаждаются не сразу	50 – 100
Белый объемистый осадок	более 100

б) *Количественное определение.*

Порядок выполнения

В зависимости от содержания хлоридов, по приближенной количественной оценке, отбирают в две колбы по 100 см^3 исследуемой воды при содержании Cl^- -ионов не менее 100 мг/дм^3 или 10–20 см^3 при содержании Cl^--ионов более 100 мг/дм^3. В последнем случае доводят общий объем до 100 см^3 дистиллированной воды. В колбу добавляют по 1 см^3 раствора K_2CrO_4 и титруют стандартным раствором $AgNO_3$ до появления слабо-оранжевого оттенка раствора.

Запись результатов опыта и расчеты.

Содержание Cl^--ионов (мг/дм^3) рассчитывают по формуле 1:

$$\boldsymbol{x = V(AgNO_3) \times T(AgNO_3/Cl) \times 1000/ V}, \quad (1)$$

где $V(AgNO_3)$ – объем стандартного раствора нитрата серебра, пошедший на титрование, $см^3$; $T(AgNO_3/Cl^-)$ – масса Cl^-, соответствующая 1 $см^3$ раствора нитрата серебра; V – объем воды, взятый для анализа, $см^3$.

Сделайте вывод о пригодности воды для водоснабжения населения!

Опыт 2. Определение содержания сульфат-ионов в воде

Метод основан на осаждении SO_4 -ионов в кислой среде хлоридом бария в виде малорастворимого сульфата бария. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают. Концентрация сульфатов в воде допускается до 500 $мг/дм^3$.

а) *Качественная проба* с приближенной количественной оценкой.

В пробирку вносят 10 $см^3$ исследуемой воды, добавляют 0,5 $см^3$ соляной кислоты (1:5) и 2 $см^3$ раствора хлорида бария, полученный раствор перемешивают. Приблизительное содержание сульфатов определяют по осадку или мути, используя данные таблицы 2.

Таблица 2 – Содержание сульфатов в воде

Характер осадка	Концентрация сульфатов, $мг/см^3$
Отсутствие осадка	менее 5
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	5 – 10
Слабая муть, появляющаяся сразу после добавления хлорида бария	10 – 100
Сильная муть, быстро осаждающаяся	более 100

б) *Гравиметрическое определение.*

Ход выполнения

Отмеренный объем воды 500, 250, 100, 50 $см^3$ в зависимости от предполагаемого содержания сульфатов: меньше 50, 50 – 100, 200 – 500, больше 500 $мг/дм^3$ соответственно помещают в стакан, добавляют 2 – 3 капли метилоранжа и HCl (1:5) до появления розовой окраски раствора. Нагревают смесь до кипения и упаривают до 50 $см^3$. Охлаждают и дают отстояться. При наличии мути или хлопьев раствор фильтруют через беззольный фильтр "синяя лента". Промывают фильтр горячей дистиллированной водой, подкисленной HCl (1:5), фильтрат вместе с промывными водами снова упаривают в стаканчике до 50 $см^3$.

В кипящий раствор при помешивании добавляют 10 $см^3$ горячего раствора $BaCl_2$ (ω = 5 %) и раствор с осадком нагревают на водяной или песчаной бане при 80–90 °С. После осветления раствора проверяют полноту осаждения, добавляя 1–2 капли раствора хлорида бария. Отсутствие мути свидетельствует о полном осаждении сульфатов. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают (1–2 ч) на водяной или песчаной бане, после чего оставляют при комнатной температуре до следующего дня.

Затем фильтруют раствор через беззольный фильтр "синяя лента", предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Осадок в стакане несколько раз промывают дистиллированной водой методом декантации, от-

фильтровывая промывную воду через фильтр. Затем количественно переносят на фильтр осадок сульфата бария стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^--ионы.

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный взвешенный тигель, сушат, обугливают, не допуская воспламенения, и прокаливают в муфельной печи при температуре не более 800 °С. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и вновь прокаливают до постоянной массы.

Запись результатов опыта и расчеты

Содержание сульфатов (мг/см^3) рассчитывают по формуле 2.

$$X = (a - b) \times 0{,}4115 \times 1000 / V \qquad (2)$$

где a, b – масса тигля с осадком и пустого тигля, мг; 0,4115 – коэффициент для пересчета сульфата бария на сульфат-ион; V – объем воды, взятой для определения, см^3.

Контрольные вопросы

1. Как, зная произведение растворимости малорастворимого соединения, вычислить его растворимость?
2. Условия выпадения осадка.
3 .Изменится ли растворимость AgBr при добавлении в раствор: а) 0,1 М KBr; б) 0,1 М $AgNO_3$?
4. Одинакова ли растворимость MgF_2 и $BaCO_3$, если известно, что их ПР близки между собой?
5. В каком случае растворимость $Mg(OH)_2$ больше: при pH = 7,0 или при pH = 10,0?
6. Почему $CaCO_3$ легко растворяется в уксусной кислоте, а CaC_2O_4 не растворяется в ней, хотя ПР обеих солей близки?
7. Что такое осаждаемая и весовая формы? Приведите примеры.
8. В виде какого соединения – $BaCO_3$, BaC_2O_4 или $BaSO_4$ – более целесообразно осаждать Ba^{2+}-ионы при их гравиметрическом определении?
9. Какие процессы происходят при созревании кристаллического осадка?
10. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, используемые в гравиметрическом анализе?
11. Охарактеризуйте условия осаждения кристаллического осадка.
12. Что такое коагуляция, пептизация?
13. Адсорбция и ее причины.
14. Как проводится очистка осадка от адсорбционных примесей?
15. Выбор промывной жидкости для промывания осадков в гравиметрическом анализе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №15
Потенциометрическое титрование

Цель работы: *Теоретическое обоснование выбора метода, освоение методики работы на pH-метре, использование приобретенных навыков для потенциометрического определения pH различных растворов.*

Приборы и реактивы: pH-метр (pH-340 и pH-150); установка для потенциометрического титрования; стаканы вместимостью 50 и 100 $см^3$; цилиндр вместимостью 50 $см^3$; мерная колба вместимостью 100 $см^3$; пипетка вместимостью 10 $см^3$; микробюретка вместимостью 5 и 10 $см^3$; хлорсеребряный и стеклянный электроды; универсальная индикаторная бумага.

Растворы: буферные с различными значениями pH: HCl – 0,1 М; NaOH – 0,5 М.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин. В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом). Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется *электродом сравнения*, в качестве которого используют насыщенный каломельный и хлорсеребряный электроды

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

1 *Электронообменные* электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов.

2 *Мембранные* или *ионообменные*, их называют также *ионоселективными* электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции.

Ионоселективные электроды делятся на группы: 1) стеклянные; 2) твердые с гомогенной или гетерогенной мембраной; 3) жидкостные (на основе ионных ассоциативов, хелатов металлов или нейтральных лигандов); 4) газовые; 5) электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

Простейший *электронообменный электрод* – металлическая пластинка, погруженная в раствор или расплав электролита Zn/Zn^{2+}, Cu/Cu^{2+} и т. д. *Мембранные электроды* имеют форму пластинок из ионообменного материала, контактирующих с двумя растворами электролита *MX*1 (*c*1) / мембрана / *MX*2 (*c*2).

Среди ионоселективных электродов наибольшее применение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения pH

Стеклянный электрод – это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла. Такой

электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия или калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра.

К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод. Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом:

Ag, AgCl | HCl (0,1 М) | | стекло | | исследуемый раствор | | KCl насыщ. | AgCl, Ag.

Стеклянный электрод Хлорсеребряный электрод. Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно.

Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды, между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от pH раствора.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе HCl.

Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелиевую поверхность электрода!!! Можно только прикладывать фильтровальную бумагу, чтобы впиталась жидкость. Категорически запрещается царапать поверхность стеклянного электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Различают два вида потенциометрических измерений:

1) *прямая потенциометрия* – определение концентрации ионов, в частности $[H^+]$, с помощью уравнения Нернста по ЭДС гальванического элемента. Самое известное приложение этого вида – pH-метрия;

2) *потенциометрическое титрование* основано на использовании измерений ЭП (электродных потенциалов) для нахождения точки эквивалентности в различных реакциях. *(Смотри Приложение 3).*

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. *В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциалоизмеряющий прибор*. В качестве последних используют различные pH-метры. Перед измерением pH проводят настройку приборов по буферным растворам.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия – ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе тит-

рования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакция окисления-восстановления, реакция осаждения и комплексообразования.

Кривые потенциометрического титрования

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. Вначале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования – графика зависимости потенциала электрода от объема титранта. Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\Delta E/\Delta V$.

Кривая титрования, построенная с использованием этого параметра, зависящего от объема титранта, имеет *острый максимум в точке эквивалентности.*

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и, что электродный процесс полностью обратим.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение pH и содержания щелочи в растворах потенциометрическим методом

Опыт 1. Определение pH буферных растворов и питьевой воды

Ход выполнения.

Стеклянной палочкой переносят по 2 капли исследуемых растворов на универсальную индикаторную бумагу. Сравнивают окраску сырого пятна, полученного на бумаге, с цветной шкалой.

Определяют приближенное значение pH. Уточняют полученные значения pH растворов путем измерения pH с помощью pH-метра.

Для измерения pH исследуемого раствора подготовленные электроды помещают в стакан с раствором, отмечают показания стрелки на нижней шкале прибора и после установления переключателей "пределы измерения" и "размах" на соответствующих диапазонах pH проводят отсчет показаний по верхней шкале прибора. Переключатель "размах" снова переводят в положение "15 pH". Также возможно использование электронного pH-метра.

Выключают прибор, электроды осторожно промывают водой и оставляют погруженными в воду или раствор HCl.

Результаты определения pH с помощью индикаторной бумаги и pH-метра сравнивают и заносят в тетрадь.

Опыт 2. Определение содержания щелочи в растворе методом потенциометрического титрования

Ход выполнения

Схема установки для потенциометрического титрования:

1 – магнитная мешалка;

2 – ячейка с исследуемым раствором;

3 – стеклянный индикаторный электрод;

4 – хлорсеребряный электрод сравнения;

5 – бюретка со стандартным раствором;

6 – pH-метр

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают анализируемый раствор, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают.

В ячейку для титрования вносят мерной пипеткой 10 $см^3$ анализируемого раствора, добавляют 40 $см^3$ дистиллированной воды, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют стандартным раствором HCl, добавляя титрант порциями по 0,5 $см^3$. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения pH. По достижении скачка pH титрования продолжают до незначительного изменения pH. Определения проводят 2 – 3 раза.

Результаты опыта и расчеты.

По данным титрования строят кривые титрования в координатах pH, V и $\Delta pH/\Delta V$, V. По кривым титрования находят точки эквивалентности и определяют объем титранта, израсходованный на титрование.

Массу щелочи в анализируемом растворе определяют по формуле (1)

$$\frac{m_{(NaOH)}}{m_{(HCl)}} = \frac{m_{(HCl)}}{m_{(NaOH)}}$$

Опыт 3. Определение активной кислотности сока, вина, мучной болтушки

Определение кислотности вин и соков потенциометрическим методом имеет большое значение для пищевой технологии.

Все кислоты в водных растворах распадаются (диссоциируют) на ионы водорода и кислотного остатка. Так сильные кислоты (H_2SO_4, HC1) диссоциируют почти полностью с высокой степенью диссоциации, а слабые (винная, лимонная, яблочная, уксусная и др.) в очень малой степени, чаще выражаемой константой диссоциации.

Для сильных кислот в водных растворах диссоциация практически необратима:

$$HC1 \leftrightarrow H^+ + Cl^- \text{ или } H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$

где α (степень диссоциации) = (число распавшихся молекул · 100%) / общее число молекул.

Для слабых кислот диссоциация обратима (равновесие):

$$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$$

$$K(CH_3COOH) = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$$

В отличие от *общей титруемой кислотности*, обуславливаемой совместным присутствием сильных и слабых кислот в вине, соке, *активная кислотность* выражается концентрацией лишь сильных диссоциированных кислот и определяется непосредственно как pH объекта.

Активная концентрация сильных кислот, выражаемая pH, оказывает влияние на степень кислотности («силу кислотного вкуса») вина и соков гораздо больше, чем даже высокое содержание слабых кислот. Из слабых кислот (лимонная, яблочная и др.) наибольшей кислотностью обладает винная кислота.

Кислотность pH вина, выражающий его активную кислотность, определяют по показаниям потенциометра (pH-метра) ЛПУ - 01. Потенциометр включён в общую схему с электродами стеклянным (1 рода) и хлорсеребряным (2 рода), погружаемыми в образец исследуемого вина.

Ход работы. Подготовка прибора

Включают pH-метр тумблером «З» в электросеть и после 30 мин, прогревания настраивают шкалу pH (верхняя шкала прибора) по буферному раствору с pH около 4 (для кислотного диапазона).

Техника определения

Электроды промывают дистиллированной водой, следы её удаляют фильтровальной бумагой и погружают электроды в стакан на 50 $см^3$ со стандартным буферным раствором; переключатель «виды работ» устанавливают в положении «pH», переключатель пределов измерения устанавливают на диапазон pH 2–6.

Рукояткой «Настройка по буферному раствору» устанавливают стрелку шкалы на значение pH стандартного буферного раствора (например, pH = 4,01) и проверяют устойчивость показаний в диапазоне 2–14 pH.

Затем выливают буферный раствор, промывают электроды и стакан дистиллированной водой, ополаскивают их образцом исследуемого вина, наливают 25 $см^3$ вина в стакан и погружают электроды. Вначале устанавливают переключателем пределов измерения на широкий диапазон измерения pH 2–14, приблизительно оценивают значение pH по показаниям стрелки и после установки переключателем узкого диапазона pH 2–6 фиксируют точное значение pH.

Потенциометрические измерения.

1. Налейте в химические стаканы растворы сульфата меди и сульфата цинка.

2. Опустите электроды потенциометра и снимите показания прибора в обоих растворах.

3. Налейте в стакан раствор перманганата калия и прибавьте несколько миллилитров серной кислоты.

4. Поставьте стакан на магнитную мешалку, опустите электроды в раствор и снимите показания.

5. При включенной мешалке приливайте из бюретки раствор сульфита натрия по 1 мл и снимайте показания прибора.

Постройте график зависимости электродного потенциала от объема раствора сульфита натрия

Контрольные вопросы:

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?

2. Приведите уравнение Нернста и поясните смысл входящих в него величин.

3. Какие электроды называют электродами 1 и 2-го рода?

4. Какой электрод называют индикаторным и какой электродом сравнения?

5. В чем сущность потенциометрического определения pH раствора? Назовите основные индикаторные электроды.

6. Какова сущность потенциометрического титрования? Укажите его достоинства и недостатки.

7. Какие требования предъявляются реакциям, используемым в потенциометрическом титровании?

8. Какой вид имеют кривые потенциометрического титрования?

9.Приведите принципиальную электрическую схему установки для потенциометрического титрования.

10. Приведите примеры потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации, осаждения и окисления-восстановления.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №16

Фотометрический анализ. Определение содержания азота при помощи фотоэлектроколориметра (ФЭКа)

Цель работы: получить представление о молекулярно-абсорбционном спектральном анализе. Освоить методику работы на фотоэлектроколориметре.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр, мерная колба на 500 мл, стеклянный бюкс, колбы мерные на 100 мл, пипетки, бюретка, хлорид аммония, реактив Несслера, раствор сегнетовой соли.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Физические основы спектрального анализа

Спектрофотометрический и фотоколориметрический анализы являются разновидностями молекулярно-абсорбционного спектрального анализа. Сущность молекулярно-абсорбционного спектрального анализа

заключается в качественном и количественном определении веществ по их спектрам поглощения. Физической основой спектрального анализа является взаимодействие электромагнитного излучения с веществом.

Молекулы, как и атомы, могут находиться в различных энергетических состояниях: E_1, E_2, E_3, и т. д. При переходе из одного состояния в другое молекула либо поглощает, либо испускает квант излучения. Если при прохождении света через вещество поглощения света не происходит, то в данном случае вещество с излучением не взаимодействует и молекулы не изменяют своего энергетического состояния. Если при пропускании света через вещество или его раствор мы наблюдаем поглощение света в определённой части спектра, то это означает, что молекулы вещества поглотили часть энергии излучения и перешли в состояние с более высокой энергией. Энергия кванта поглощённого излучения равна разности энергий двух состояний молекулы (формула 1).

$$\mathbf{\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu} \qquad (1)$$

Наблюдаемая при прохождении излучения через вещество картина называется спектром поглощения. Измерение спектров поглощения в молекулярно-абсорбционном спектральном анализе производят обычно в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой части спектра (рисунок 1). Напомним, что инфракрасная область спектра включает в себя излучение с длиной волны 10^{-2} – $7\cdot10^{-7}$м. Видимое излучение лежит в диапазоне длин волн $7\cdot10^{-7}$–$3{,}2\cdot10^{-7}$ м, ультрафиолетовое $3{,}2\cdot10^{-7}$–10^{-9} м.

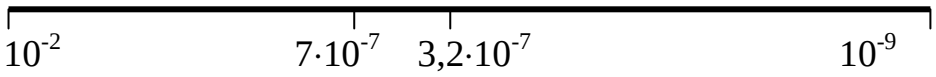


Рисунок 1 – Спектральный диапазон в молекулярно-абсорбционном спектральном анализе

Энергия отдельной молекулы складывается из энергии движения электронов $E_{эл.}$, энергии колебания атомов $E_{кол.}$ и энергии вращения молекулы $E_{вр.}$ (формула 2).

$$\mathbf{E = E_{эл.} + E_{кол.} + E_{вр.}} \qquad (2)$$

Если при прохождении света через вещество изменяется только вращательная энергия молекул, то поглощение лежит в области длин волн порядка $5\cdot10^{-5}$–10^{-4} нм. Наблюдаемый спектр называется *вращательным*. Он лежит в далёкой инфракрасной области спектра. Если изменяется энергия вращения и энергия колебания атомов, то наблюдаемый спектр поглощения называется *колебательно-вращательным.* Он лежит в близкой инфракрасной области спектра. Колебания могут быть направлены вдоль оси связи между атомами, такие колебания называются *валентными* (рисунок 2).



симметричные *асимметричные*

Рисунок 2 – Валентные колебания

Если колебания атомов происходит в одном направлении, то такое колебание называется симметричным, если в разных, то асимметричным.

Если колебания происходят с изменением угла между связями, то они называются *деформационными* (рисунок 3).



Рисунок 3 – Деформационные колебания

Энергия деформационных колебаний обычно меньше, чем валентных и полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями, лежат в области более длинных волн.

Если изменяется энергия движения электронов, спектр поглощения, наблюдаемый при этом называется электронным и лежит в области видимого и ультрафиолетового излучения.

Молекулы определённых веществ поглощают в строго определённой части спектра и, как правило, дают много полос поглощения. Спектр отдельного вещества является в достаточной степени специфичным. Некоторые вещества имеют практически одинаковые спектры поглощения, но интенсивность поглощения в различных участках спектра у них различается. Спектры поглощения большого числа веществ собраны в специальные каталоги, по которым, в случае необходимости можно идентифицировать исследуемое вещество. Отдельные функциональные группы (–CH_3, –COOH, –OH и т. д.) дают характерные полосы поглощения в определённой части спектра. Данные полосы поглощения называются *характеристическими* и они будут присутствовать в спектрах поглощения всех веществ, содержащих данную функциональную группу. Например, полосу поглощения, соответствующую группе –CH_3, будут давать все органические соединения, в которых присутствует эта функциональная группа: алканы, толуол, уксусная кислота и т. д.

Таким образом, определить неизвестное вещество по его спектру поглощения можно двумя способами:

1.Определить спектр поглощения вещества и, сопоставив его с известным спектром поглощения по каталогу, идентифицировать вещество.

2.Определить характеристические полосы и по ним определить функциональные группы, входящие в состав молекулы вещества.

Спектрофотометрические методы используются также для количественного определения веществ. Главным образом, его используют для измерения концентраций растворов. Методы количественного определения основаны на измерении поглощения монохроматического света, прошедшего через раствор. Длину волны света подбирают соответственно максимуму поглощения исследуемого вещества.

Основной закон спектрофотометрии – *закон Бугера – Ламберта – Бера*. Применительно к растворам его запись выглядит следующим образом:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}. \quad (3)$$

где I_0 – начальная интенсивность светового потока;

I – интенсивность светового пучка после прохождения раствора;

ε – коэффициент поглощения (экстинкции) светового потока. Зависит от природы вещества и длины волны света;

C – концентрация вещества в растворе в м/л;

l – толщина слоя светопоглощающего раствора.

Из формулы (3) следует:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot C \cdot l. \quad (4)$$

Величина $\lg(I_0/I)$ называется *оптической плотностью* раствора и обозначается символом D. Из формулы (4) имеем:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l. \quad (5)$$

Как видно из уравнения (5) оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации светопоглощающего вещества в растворе и толщине слоя раствора. Другими словами, при определённой толщине слоя раствора, оптическая плотность будет тем больше, чем больше концентрация вещества в растворе. Отсюда следует, что, определяя оптическую плотность раствора, мы можем напрямую определять концентрацию вещества в растворе. При помощи современной техники оптическая плотность может быть измерена очень точно. Увеличивая толщину слоя (*l)* можно измерять очень малые концентрации веществ.

Оборудование и техника эксперимента

Для проведения спектрофотометрического анализа используются *спектрофотометры* и *фотоэлектроколориметры*. Принцип действия этих приборов основан на пропускании света определённой длины волны через раствор и определение интенсивности выходящего светового потока при помощи *фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).* В спектрофотометрах источниками излучения служат обычно лампа накаливания, служащая источником инфракрасного и видимого света и дейтериевая газоразрядная лампа, служащая источником ультрафиолетового излучения. Свет, испускаемый источником излучения, проходит через монохроматор, где он расщепляется при помощи системы призм или дифракционных решёток на отдельные пучки определённой длины волны. При помощи выходной щели из всего диапазона вычленяется свет определённой длины волны и пропускаётся через специальную кювету с исследуемым раствором. Пройдя через раствор луч света улавливается фотоэлементом, который преобразует энергию света в постоянный электрический ток. После усиления сила тока измеряется чувствительным амперметром или гальванометром. Шкала измерительного прибора отградуирована обычно под оптическую плотность (D) или коэффициент пропускания (T%), который представляет собой величину, обратную оптической плотности раствора и показывает сколько процентов

составляет интенсивность светового пучка после прохождения раствора от начальной интенсивности.

Фотоэлектроколориметры – более простые приборы. Они предназначены для измерения концентраций растворов окрашенных веществ. Источником излучения в них служит лампа накаливания, а монохроматором набор светофильтров из цветного стекла или полимерных плёнок. В общем случае схему работы спектрофотометра и фотоэлектроколориметра можно представить следующим образом (рисунок 4).

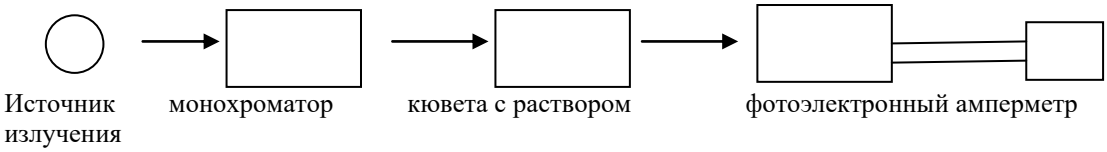


Рисунок 4 – Схема устройства фотоэлектроколориметра

Для пропускания света через раствор служат специальные кюветы. Обычно это сосуды из специального стекла с плоско-параллельными стенками. Кюветы бывают различной толщины, обычно от 5 до 50 мм. Толщина кюветы указывается на ней специальной маркировкой. Для измерения оптической плотности концентрированных растворов используют кюветы малой толщины. Для растворов с малой концентрацией используются кюветы большей толщины. Кюветы, предназначенные для измерения в ультрафиолетовой области спектра, изготавливаются из кварцевого стекла, которое хорошо пропускает ультрафиолет. Кюветы требуют аккуратного и бережного обращения. Брать кюветы можно только за те грани, через которые не пропускается свет. После проведения эксперимента кюветы должны быть тщательно вымыты и уложены в специальный футляр. В кюветном отделении обычно имеется места для двух кювет: опытной и контрольной. Сначала свет пропускается через кювету с контрольным раствором, например с раствором, не содержащим определяемого вещества. Оптическая плотность контрольного раствора считается равной нулю. Затем, при помощи специального устройства - каретки кюветы перемещаются, и свет пропускается через кювету с опытным раствором.

Общий порядок работы на фотоэлектроколориметре.

1. Фотоэлектроколориметр включается за 15 минут до начала измерений. Во время прогрева прибора кюветное отделение должно быть открыто.

2. Устанавливают необходимый светофильтр (длина волны света, при которой производится измерение, обычно указывается в методике).

3. Проверяют установку нуля при открытом кюветном отделении, если стрелка прибора отклонена от нулевого деления, устанавливают её регулировочным винтом.

4. В кюветное отделение устанавливают кюветы с опытным и контрольным растворами.

5. Устанавливают кювету с контрольным раствором под световой пучок и закрывают крышку кюветного отделения.

6. При помощи регулировочных рукояток «чувствительность» и «установка нуля», устанавливают ноль по шкале оптической плотности или 100% по шкале коэффициента пропускания.

7. При помощи рукоятки меняют кювету с контрольным раствором на кювету с исследуемым раствором.

8. Снимают показания оптической плотности или коэффициента пропускания.

9. Измерение проводят обычно 3–5 раз и окончательное значение находят как среднее арифметическое.

Методы фотоколориметрического измерения

1.*Установление концентрации исследуемого раствора методом сравнения оптических плотностей*.

Для определения готовят эталонный раствор с известной концентрацией. Измеряют оптическую плотность при определённой длине волны и толщине слоя раствора. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора при той же длине волны и толщине слоя. Из формулы (5) имеем:

$D_{эт.} = \varepsilon C_{эт.} l$

$D_{исп} = \varepsilon C_{исп.} l$

$D_{эт.} / D_{исп} = C_{эт.} / C_{исп.}$

$C_{исп.} = D_{исп} C_{эт.} / D_{эт.}$

2. *Определение концентрации по значению коэффициента экстинкции ε.* Сначала определяют коэффициент экстинкции раствора исследуемого вещества при определённой длине волны света. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и рассчитывают концентрацию вещества по формуле $C = D/\varepsilon l$.

Коэффициент экстинкции можно найти из специальных таблиц. Однако табличное значение коэффициента экстинкции зачастую сильно отличается от опытного. Поэтому тот способ определения используют относительно редко.

3. *Определение концентрации вещества при помощи калибровочного графика.* Этот метод применяется наиболее часто. Он особенно удобен при проведении массовых анализов. В основе метода лежит графическое изображение зависимости оптической плотности (D) от концентрации раствора (C). Для этого готовят серию растворов определяемого вещества различной концентрации. Измеряют оптическую плотность растворов и результаты записывают в виде таблицы. Например:

№ раствора	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Конц. вещества в мг/мл	*1*	*4*	*6*	*8*	*10*	*12*	*14*
D	*0,1*	*0,4*	*0,6*	*0,8*	*1*	*1,2*	*1,4*

На основе полученных данных строят график зависимости оптической плотности от концентрации (рисунок 5). График строят по точкам, или прибегают к математическому методу наименьших квадратов. Определяя оптическую плотность исследуемого раствора на фотоколориметре, по графику находят его концентрацию.

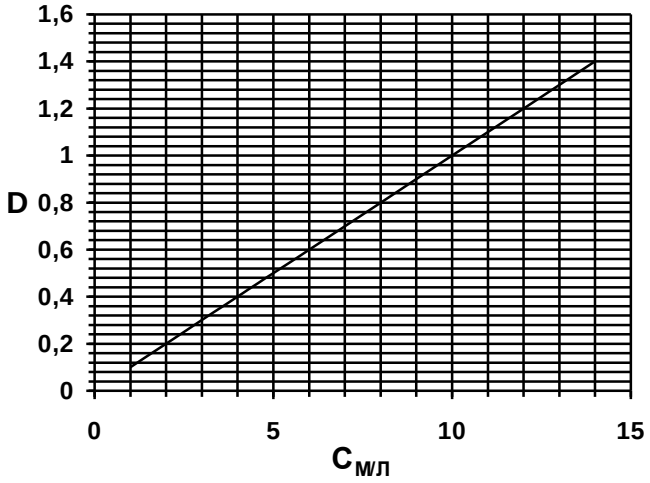


Рисунок 5 – Калибровочный график

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение концентрации ионов аммония фотоколориметрическим методом

Ход работы.

1. Приготовление стандартного раствора хлорида аммония.

Чистый стеклянный бюкс взвесьте на технических весах, затем на аналитических. Взвесьте 0,3703г высушенного при 105^0С хлорида аммония. В мерную колбу на 500 мл вставьте чистую воронку. Навеску осторожно высыпьте в воронку и бюкс тщательно ополосните дистиллированной водой над воронкой. Рассчитайте концентрацию полученного раствора в мг/мл:

C = m(растворенного вещества)/V(раствора в (мл).

Из полученного раствора пипеткой отберите 10 мл раствора и поместите в другую колбу на 500 мл. Дополните дистиллированной водой до метки и перемешайте. Данный раствор является рабочим. Рассчитайте концентрацию рабочего раствора и вычислите содержание ионов аммония в г/мл.

2. Построение калибровочной кривой.

В 10 мерных колб на 100 мл из бюретки налейте следующие объёмы рабочего раствора (мл):

№ колбы	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
V раствора	*0,5*	*1*	*1,5*	*2*	*2,5*	*3*	*3,5*	*4*	*4,5*	*5*

Доведите объём дистиллированной водой до 10 мл. Прибавьте 1 мл раствора сегнетовой соли и 1 мл реактива Несслера. Окраска развивается через 10–15 минут. Параллельно с приготовлением калибровочных растворов приготовьте контрольный раствор: в колбу налейте 10 мл дистиллированной воды,

1 мл раствора сегнетовой соли и 1 мл реактива Несслера. По прошествии указанного времени измерьте на фотоколориметре оптическую плотность D растворов в кюветах 30 мм с длиной волны 400 нм против контрольного раствора. Измерение следует начинать с растворов с меньшей концентрацией. Постройте график зависимости коэффициента пропускания раствора от содержания ионов аммония.

3. Определение содержания ионов аммония в растворе с неизвестной концентрацией в почвенной вытяжке.

В 2 пронумерованные мерные колбы налейте по 10 мл раствора неизвестной концентрации и почвенной вытяжки.

Прибавьте по 1 мл раствора сегнетовой соли и по 1 мл реактива Несслера. Выждав 10–15 минут измерьте на фотоколориметре оптическую плотность против контрольного раствора. По графику найдите содержание ионов аммония в исследуемых растворах в г/мл.

Контрольные вопросы:

1. Что является физической основой спектрального анализа?
2. Какие явления на молекулярном уровне определяют существование спектров поглощения веществ?
3. Опишите в общих чертах принцип работы спектрофотометров и фотоэлектроколориметров. В чём заключается их различие.
4. Запишите формулу закона Ламберта – Бера, объясните, какие величины входят в это выражение.
5. Какими способами можно производить определение концентрации раствора фотоколориметрическим методом? Какой из этих способов использовался в данной лабораторной работе?
6. Как производится построение калибровочного графика.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №17
Рефрактометрический анализ содержания сахара в растительных и пищевых образцах

Суть метода: *метод заключается в рефрактометрическом определении сахара в растворе кофе, какао предварительным осаждением белков молока.*

Приборы: универсальный рефрактометр РЛУ.

Посуда: химический стакан, пробирки.

Реактивы: 12 % раствор уксусной кислоты, фильтровальная бумага.

Рефрактометрический метод

Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления. Измерения проводят при дневном свете, или при включенном осветителе в проходящем через прозрачную исследуемую среду свете, или в отраженном свете, когда исследуемая среда существенно поглощает или рассеивает свет. Применяется для внутрипроизвод-

ственного контроля содержания сахара, основан на определении коэффициента преломления сахара, извлеченного из навески после удаления несахаров.

В зависимости от консистенции исследуемого образца различают разные способы рефрактометрирования.

1. Твердые продукты. Откинуть осветительную призму. Очистить поверхность измерительной призмы и образца. На полированную поверхность образца нанести небольшую каплю иммерсионной жидкости и наложить его на измерительную призму. При наложении образца и умеренном нажиме на него иммерсионная жидкость должна распределяться равномерно по всей поверхности и не выступать за его края. Число интерференционных полос должно быть не более трех. Установка образца является идеальной при одноцветной окраске плоскости соприкосновения образца и призмы.

2. Густые продукты, у которых трудно отделить жидкую фазу, и темноокрашенные продукты следует разбавлять дистиллированной водой не более чем в два раза. При этом измельченную навеску густого продукта массой не менее 40 г разбавить водой, выдержать не менее 15 мин в кипящей водяной бане, затем смесь охладить, взвесить и отфильтровать через складчатый фильтр. Темноокрашенные жидкие продукты только перемешать с водой, определяя массу навески и смеси.

3. Жидкие продукты, не содержащие большого количества взвешенных частиц, используют для измерения. Жидкие продукты, содержащие большое количество взвешенных частиц, и пюреобразные продукты следует центрифугировать или фильтровать через несколько слоев марли, или слой ваты, или бумажный фильтр; первые порции фильтрата отбрасывать, а остальную часть необходимо использовать для измерений. Далее на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, нанести две-три капли жидкости. Опустить осветительную призму и прижать ее застежкой.

Измерения прозрачных жидкостей проводить в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Измерения окрашенных и мутных проб проводить в отраженном 'свете. Для этого закрыть заслонку и откинуть зеркало, с помощью которого направить свет в измерительную призму, при этом темное и светлое поля меняются местами. В остальном измерения следует проводить так же, как и для прозрачных жидкостей.

После установки исследуемого образца на измерительной призме навести окуляр на отчетливую видимость перекрестия. Вращением нижнего маховика границу светотени ввести в поле зрения окуляра. Вращать верхний маховик до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, нижним маховиком навести границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снять отсчет по неподвижному вертикальному штриху призмы. Измерения необходимо проводить при температуре 10-40°С, используя шкалу, градуированную в единицах массовой доли сахарозы. Во время измерений температуру следует поддерживать постоянной в

пределах 0,5ºС. При необходимости следует включить систему термостатирования призм рефрактометра и регулировать подачу воды так, чтобы выполнялись указанные выше условия. Температуру измеряемого раствора довести до значения, отличающегося от температуры призм не более чем на ±2°С. Необходимо проводить два параллельных измерения, принимая их среднее арифметическое значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ход работы

В химический стакан помешают 10 мл кофе или какао. Для осаждения белков добавляют 6 капель 12 % уксусной кислоты (для выпадения крупных хлопьев, pH должен быть равен 5). Раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую пробирку. Затем в фильтрате определяют показатель преломления при 20^{o}С. Определение проводят не менее двух раз. Для расчета используют среднеарифметическую величину. Параллельно определяют показатель преломления дистиллированной воды.

Расчет

Содержание сахара в напитке рассчитывают по формуле. Коэффициент К для какао, кофе равняется 0,0558.

Формула для расчета: $C\% = (n - n^*) \times 1000K$

С % - содержание сахара в %.

n - показатель преломления испытуемого раствора

n*- показатель преломления дистиллированной воды

К - коэффициент пересчета показателя преломления на содержание сахара.

1000 - множитель для выражения результата целым числом.

Задание: рефрактометрическим методом определите содержание сахара в предложенных продуктах и сравните с таблицей.

Таблица – Содержание сахара в некоторых продуктах, г

Продукт	*Порция*	*Количество сахара, г*
Кока-кола	0,35 л	39
Сгущенное молоко	396 г	220
Кетчуп	17 г	4
Картофельное пюре	160 г	3
Фрукты и овощи	*Сахароза, г*	*Глюкоза, г*
Яблоко	1,5	2,0
Свекла	8,6	0,3
Мандарин	4,5	2,0
Морковь	3,5	2,5
Груша	2,0	1,8
Виноград	0,5	7,3

Литература

1. Гельфман, М.И. Химия / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – Санкт-Петербург: Лань, 2001. – 340 с.
2. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – Москва: Просвещение, 1985. – 127 с.
3. Ищенко, А.А. Аналитическая химия / А.А. Ищенко. – Москва: Академия, 2004. – 317 с.
4. Коровин, Н.В. Курс общей химии / Н.В. Коровин. – Москва: Высшая школа, 1990. . – 317 с.
5. Логинов, Н.Я. Аналитическая химия: учебник для вузов / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. – Москва: Просвещение, 1975. – 478 с.
6. Саенко, О.Е. Аналитическая химия / О.Е. Саенко. – Ростов н/Д: Феникс, 2011. – 123 с.
7. Тикунова, И.В. Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа / И.В Тикунова, Н.А. Шаповалов, А.И. Артеменко. – Москва: Высшая школа, 2006. – 176 с.
8. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. Кн. 1. Общие и теоретические основы. Качественный анализ: учебник для вузов / Ю.Я Харитонов. – Москва: Высшая школа, 2001. – 615 с.
9. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия: учебник для вузов (бакалавры) / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. – Москва: Юрайт, 2012. – 315 с.
10. Цитович, И.К. Курс аналитической химии: учебник для с/х вузов / И.К. Цитович. – Санкт-Петербург: Лань, 2009. – 325 с.

Приложения

Приложение 1

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ионы	Br^-	CH_3COO^-	CN^-	CO_3^{2-}	Cl^-	F^-	I^-	NO_3^-	OH^-	PO_4^{3-}	S^{2-}	SO_4^{2-}
Ag^+	н	м	н	н	н	р	н	р	-	н	н	м
Al^{3+}	р	+	?	-	р	м	р	р	н	н	+	р
Ba^{2+}	р	р	р	н	р	м	р	р	р	н	р	н
Be^{2+}	р	+	?	+	р	р	р	р	н	н	+	р
Ca^{2+}	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	м	м
Cd^{2+}	р	р	м	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Co^{2+}	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Cr^{3+}	р	+	н	-	р	м	н	р	н	н	+	р
Cs^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Cu^{2+}	р	р	н	+	р	р	-	р	н	н	н	р
Fe^{2+}	р	р	н	+	р	м	р	р	н	н	н	р
Fe^{3+}	р	-	-	-	р	н	-	р	н	н	-	р
Hg^{2+}	м	р	р	-	р	+	н	+	-	н	н	+
Hg_2^{2+}	н	м	-	н	н	м	н	+	-	н	-	н
K^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Li^+	р	р	р	р	р	н	р	р	р	м	р	р
Mg^{2+}	р	р	р	м	р	н	р	р	н	н	н	р
Mn^{2+}	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
NH_4^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	+	р
Na^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni^{2+}	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р
Pb^{2+}	м	р	н	+	м	м	м	р	н	н	н	н
Rb^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Sn^{2+}	+	+	-	-	+	м	м	+	н	н	н	р
Sr^{2+}	р	р	р	н	р	р	р	р	м	н	р	н
Tl^+	м	р	р	р	м	н	н	р	р	м	н	м
Zn^{2+}	р	р	н	+	р	р	р	р	н	н	н	р

Обозначения: р - хорошо растворимый, м - малорастворимый, н - практически нерастворимый,
+ - полностью реагирует с водой или не осаждается из водного раствора, – - не существует, ? - данные о растворимости отсутствуют.

Приложение 2

Произведения растворимости некоторых мало- и труднорастворимых соединений при температуре 18-25°С

Соединение	Произведение	Соединение	Произведение
AgCl	$1{,}8\cdot10^{-10}$	$Fe(OH)_2$	$1{,}0\cdot10^{-15}$
AgBr	$5{,}3\cdot10^{-13}$	$Fe(OH)_3$	$3{,}2\cdot10^{-38}$
Agl	$8{,}3\cdot 10^{-7}$	$К_з[Co(NO_2)_6]$	$4{,}3\cdot10^{-10}$
Ag_2S	$8{,}0\cdot10^{-5}$	$K_2Na[Co(NO_2)_6]$	$2{,}2\cdot10^{-11}$
$Al(OH)_3$	$5{,}5\cdot 10^{-46}$	$Na[Sb(OH)_6]$	$4{,}0\cdot10^{-8}$
$AlPO_4$	$5{,}8\cdot10^{-19}$	$Ni(OH)_2$	$2{,}0\cdot10^{-15}$
BaCOз	$5{,}1\cdot10^{-9}$	$Mg(OH)_2$	$6{,}0\cdot10^{-10}$
$BaSO_4$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	$MgC0_3$	$2{,}1\cdot10^{-5}$
$BaCrO_4$	$1{,}2\cdot10^{-10}$	$MgNH_4PO_4$	$2{,}5\cdot10^{-13}$
$CaSO_4$	$9{,}1\cdot10^{-6}$	$Mn(OH)_2$	$1{,}9\cdot10^{-13}$
CaCOз	$4{,}8\cdot10^{-9}$	$Pb(OH)_2$	$1{,}1\cdot10^{-20}$
$Ca_з(P0_4)_2$	$2{,}0\text{-}\ 10^{-29}$	PbS	$2{,}5\cdot10^{-27}$
$CaHPO_4$	$2{,}7\cdot10^{-7}$	$SrCrO_4$	$3{,}6\cdot10^{-5}$
$Cu(OH)_2$	$2{,}2\cdot10^{-20}$	$SrCO_3$	$1{,}1\cdot10^{-10}$
CuS	$6{,}3\cdot 10^{-36}$	$Zn(OH)_2$	$7{,}1\cdot10^{-18}$
Cr(OH)з	$6{,}3\cdot10^{-31}$	ZnS	$1,\ 6\cdot10^{-24}$

Приложение 3

Стандартные электродные потенциалы металлов
(Электрохимический ряд напряжений металлов)
(C=1 M; t°=25°C)

Me^{n+}/Me	**E,B**	**Me^{n+}/Me**	**E,B**
Li^{+}/Li	-3.05	Co^{2+}/Co^{+}	-0.28
Cs^{+}/Cs	-3.02	Ni^{2+}/Ni	-0.25
Rb^{+}/Rb	-2.93	Sn^{2+}/Sn	-0.14,
K^{+}/K	-2.93	Pb^{2+}/Pb	-0.13
Ba^{2+}/Ba^{+}	-2.90	Fe^{3+}/Fe	-0.04
Sr^{2+}/Sr	-2.89	$2H^{+}/H_2$	-0.00
Ca^{2+}/Ca	-2.87	Sn^{4+}/Sn	+0.01
Na^{+}/Na	-2.71	Sb^{3+}/Sb	+0.21
Mg^{2+}/Mg	-2.37	Bi^{3+}/Bi	+0.23
Be^{2+}/Be	-1.85	As^{3+}/As	+0.30
$A1^{3+}/AI$	-1.66	Cu^{2+}/Cu	+0.34
Mn^{2+}/Mn	-1.18	Co^{3+}/Co	+0.43
Zn^{2+}/Zn	-0.76	Cu^{+}/Cu	+0.52
Cr^{3+}/Cr	-0.74	Ag^{+}/Ag	+0.80
Ga^{3+}/Ga	-0.53	Hg^{2+}/Hg	+0.85
Fe^{2+}/Fe	-0.44	Pd^{2+}/Pd	+0.99
Cd^{2+}/Cd	-0.40	Au^{3+}/Au	+1.50
Tl^{+}/Tl	-0.34	Au^{+}/Au	+1.68

Учебное издание

Кулешова Лариса Анатольевна

канд. с.-х. наук, доцент,

Татьянченко Инна Сергеевна

канд. с.-х. наук, доцент,

Майборода Светлана Юрьевна

канд. биол. наук, доцент

Посохова Светлана Викторовна

канд. хим. наук, доцент,

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Редакция авторская

Объем ЭИ: 1,3 Мб
Формат: Portable Document Format (PDF).
На титульную страницу