

№ ФАРМ-16

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Северо-Осетинская государственная медицинская академия»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБОУ ВО СОГМА Минздрава России)

Кафедра химии и физики

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**
(*химические методы количественного анализа*)

для студентов 2 курса фармацевтического факультета

основной профессиональной образовательной программы высшего образования –
программы специалитета по специальности 33.05.01 Фармация,
утвержденной 31.08.2020 г.

Составители: Калагова Р.В., Туриева А.А., Закаева Р.Ш.

Владикавказ, 2020

ЗАНЯТИЕ 1: «ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА»

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: на основе знания теории гравиметрического анализа и выработки практических навыков и умений научиться обоснованно, выбирать и практически применять данный метод анализа для количественного определения вещества; уметь проводить математико-статистическую обработку результатов количественного анализа.

План занятия:

1. Введение в курс количественного анализа, объяснение преподавателем основ количественного анализа и сущности гравиметрического метода анализа.
2. Знакомство с календарным планом и требованиями преподавателя по данному разделу аналитической химии.
3. Контрольный тест на определение остаточных знаний по материалам 3 семестра (качественному анализу).
4. Лабораторная посуда, используемая в гравиметрии и правила работы с ней.
5. Ознакомление с правилами взвешивания на аналитических весах.
6. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №1: «Определение массы кристаллизационной воды».
7. Решение расчетных задач.
8. Объяснение преподавателем темы следующего занятия.

Количество часов: 5 ч.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Ознакомить студентов с задачами количественного анализа.
2. Ознакомить студентов с гравиметрическим методом анализа и его основными операциями.
3. Ознакомить студентов с химической посудой, используемой в гравиметрическом анализе.
4. Научить студентов взвешивать на аналитических весах.
5. Объяснить студентам тему следующего занятия.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Принцип гравиметрических методов анализа. Классификация методов.
2. Сущность метода осаждения.
3. Механизм образования осадков.
4. Сущность метода гомогенного осаждения (метод возникающих реагентов).

5. Загрязнение осадков. Виды соосаждения.
6. Разновидности метода отгонки.
7. Сущность приведенных в настоящей разработке гравиметрических определений:
 - а) серной кислоты в растворе;
 - б) железа в растворимых солях железа(II) и железа(III);
 - в) кальция(II) в растворе;
 - г) никеля(II) в растворе;
 - д) кристаллизационной воды в кристаллогидрате бария хлорида.
8. Метрологические характеристики гравиметрического анализа: диапазон определяемых содержаний, точность (процентная погрешность) анализа.
9. Правильность и воспроизводимость результата гравиметрического анализа. Систематические и случайные погрешности. Параметры, характеризующие воспроизводимость результата анализа.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Взвешивать на аналитических и теххимических весах.
2. Писать уравнения реакций, лежащих в основе приведенных в настоящей разработке гравиметрических определений:
 - а) серной кислоты в растворе;
 - б) железа в растворимых солях железа(II) и железа(III);
 - в) кальция(II) в растворе;
 - г) никеля(II) в растворе.
3. Рассчитывать по уравнению реакции массу или объем раствора известной концентрации одного из исходных веществ, необходимых для получения продукта реакции известной массы.
4. Рассчитывать растворимость труднорастворимого электролита в условиях его осаждения.
5. Обрабатывать результаты многократных измерений методом математической статистики: рассчитывать среднее, дисперсию, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, доверительный интервал. Рассчитывать процентную (относительную) погрешность взвешивания на аналитических весах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Измерение какого характерного параметра лежит в основе гравиметрического анализа?

2. Какие разновидности гравиметрического анализа Вы знаете?
3. В чем состоит принцип метода осаждения?
4. Перечислите основные этапы анализа вещества методом осаждения.
5. Дайте определение понятиям: навеска, осаждаемая форма, гравиметрическая форма. Укажите соответствующие формы для проведенных в настоящей разработке гравиметрических определений:
 - а) серной кислоты в растворе;
 - б) железа в растворимых солях железа(II) и железа(III);
 - в) кальция(II) в растворе;
 - г) никеля(II) в растворе.
6. Напишите формулы для расчета гравиметрического фактора, массы или массовой доли определяемого вещества (элемента) в образце для соответствующих гравиметрических определений:
 - а) серной кислоты в растворе;
 - б) железа в растворимых солях железа(II) и железа(III);
 - в) кальция(II) в растворе;
 - г) никеля(II) в растворе.
7. Какие имеются практические рекомендации по расчету оптимальной массы навески при получении в качестве осаждаемой формы:
 - а) кристаллического осадка;
 - б) аморфного осадка?
8. Каким образом подбирают осадитель в гравиметрическом анализе?
9. Каким образом рассчитывают объем раствора осадителя известной концентрации, требуемый для практически полного осаждения определяемого вещества?
10. Какие требования предъявляются к осаждаемой форме?
11. Что такое «относительное пересыщение» (степень пересыщения) раствора?
12. Какие условия осаждения приводят к невысокой степени пересыщения раствора и способствуют образованию более крупных частиц кристаллического осадка?
13. Что происходит в процессе «созревания» (рекристаллизации) кристаллического осадка?
14. В чем заключается сущность метода гомогенного осаждения (метод возникающих реагентов)? Почему в этом методе условия осаждения благоприятны для формирования крупнокристаллического осадка?
15. В каких условиях проводят осаждение аморфных осадков?

16. Почему аморфный осадок сразу же после его осаждения отделяют от маточного раствора?
17. Какие процессы приводят к загрязнению осадка? Что такое «соосаждение»?
18. Какими соображениями руководствуются при выборе жидкости для промывания:
 - а) кристаллических осадков;
 - б) аморфных осадков?
19. Какие фильтры используются в гравиметрическом анализе для отделения осадка от маточного раствора?
20. В каких случаях применяют стеклянные фильтрующие тигли?
21. Назовите требования, предъявляемые к бумажным фильтрам. Как маркируются бумажные фильтры, предназначенные для отделения крупнокристаллических, мелкокристаллических, аморфных осадков?
22. Как получить из осаждаемой формы - гравиметрическую?
23. Перечислите требования, предъявляемые к гравиметрической форме. Почему необходимо, чтобы гравиметрическая форма имела точно известный и постоянный химический состав?
24. Какие нежелательные явления возможны при прокаливании осадков:
 - а) бария сульфата;
 - б) железа (III) гидроксида?
25. Каким образом можно определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате? Какой метод гравиметрического анализа применяется при этом?
26. В каком диапазоне определяемых содержаний (массовой доли вещества в образце) целесообразно применять гравиметрический метод анализа? Какая точность (процентная погрешность) определения достигается при этом?
27. Перечислите достоинства и недостатки гравиметрического анализа.
28. Какие типы погрешностей возможны при проведении количественного анализа?
29. Что понимают под «правильностью» и «воспроизводимостью» результата анализа? С какими типами погрешностей связаны эти понятия?
30. Назовите источники систематических погрешностей в гравиметрическом анализе. Какая из систематических погрешностей вносит основной вклад в суммарную погрешность анализа?

31. Чему равна погрешность (точность) взвешивания на аналитических весах?
32. От чего зависит процентная (относительная) погрешность взвешивания? Какова должна быть масса вещества, чтобы процентная (относительная) погрешность определения не превышала $\pm 0,1\%$?
33. Чему равна допустимая систематическая погрешность анализа (в граммах), возникающая при осаждения и последующем промывании осадка вследствие его частичной растворимости?
34. Как уменьшить влияние случайных погрешностей на результат анализа?
35. Сколько параллельных определений обычно проводят при выполнении анализа? С чем это связано?
36. С помощью, каких статистических критериев, можно определить наличие «промаха» (грубой погрешности) в результатах параллельных определений?
37. Какие параметры служат для характеристики воспроизводимости результатов анализа?
38. Как правильно представить результат анализа?
39. Как установить наличие или отсутствие систематической погрешности, если известно действительное содержание определяемого компонента и найден доверительный интервал для результата?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

Лабораторная работа № 1
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ
ВОДЫ В КРИСТАЛЛОГИДРАТЕ БАРИЯ ХЛОРИДА

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: научиться применять косвенный метод отгонки для определения массовой доли летучего компонента в образце.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Доведение бюкса до постоянной массы.
2. Расчет оптимальной массы навески образца.
3. Взятие навески образца с точно известной массой.
4. Удаление кристаллизационной воды из образца.
5. Расчет массовой доли кристаллизационной воды в образце.
6. Статистическая обработка результатов параллельных определений массовой доли кристаллизационной воды в образце.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Посуда (в расчете на одного студента):

1. Бюкс - 1.шт.
2. Эксикатор большой - 1. шт. на 15 человек.
3. Эксикатор малый - 3. шт. на 15 человек

Приборы (в расчете на 15 человек):

1. Весы аналитические с разновесом- 5шт.
2. Весы аптечные (или техно-химические) с разновесом - 2.шт.
3. Шкаф сушильный - 1.шт.

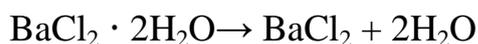
Другое необходимое оборудование:

1. Щипцы тигельные - 5 шт.
2. Средства моющие,
3. Ерши для мытья посуды.

Методика определения массовой доли кристаллизационной воды в кристаллогидрате бария хлорида

1. Сущность методики

Определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате бария хлорида основано на удалении кристаллизационной воды путем высушивания кристаллогидрата при температуре 120-125°C до постоянной массы:



Уменьшение массы навески образца в процессе высушивания соответствует массе кристаллизационной воды в кристаллогидрате. Для проведения анализа берут образец кристаллогидрата, предварительно освобожденный от гигроскопической воды, т.е. высушенный до постоянной массы при температуре 90-100°C.

По результатам анализа рассчитывают массовую долю в процентах воды в образце кристаллогидрата и сравнивают с теоретически вычисленной массовой долей в процентах воды для $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Аналогично определяют содержание кристаллизационной воды в других кристаллогидратах ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т.д.).

2. Предварительные расчеты. Расчет массы навески кристаллогидрата бария хлорида

Для расчета массы навески кристаллогидрата надо воспользоваться формулой:

$$m(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{W_{\%}(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100, [\text{г}]$$

где: $m(\text{H}_2\text{O})$ – оптимальная масса воды в навеске образца, равная примерно 0,1 г;

$W_{\%}(\text{H}_2\text{O})$ – теоретически рассчитанное значение массовой доли (в процентах) воды в кристаллогидрате.

Теоретическое значение $W_{\%}(\text{H}_2\text{O})$ в кристаллогидрате рассчитывают по формуле:

$$W_{\%}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\%$$

3. Доведение бюкса до постоянной массы

Чистый бюкс с крышкой, которую кладут сверху на бюкс ребром, помещают в сушильный шкаф и выдерживают в нем при температуре 120-125°C в течение одного часа. После этого охлаждают бюкс 20-30 мин в эксикаторе до комнатной температуры, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах.

ВНИМАНИЕ! Высушенный бюкс нельзя брать руками. Перемещение бюкса осуществляют с помощью тигельных щипцов.

Высушивание (в течение 15-20 мин) и взвешивание бокса повторяют до тех пор, пока масса бокса после последнего высушивания не будет отличаться от массы бокса после предыдущего высушивания не более, чем на 0,0002–0,0003 г.

4. Взятие навески образца

Сначала вычисленную навеску кристаллогидрата бария хлорида берут на аптечных (или теххимических) весах с точностью до $\pm 0,05$ г. Навеску переносят в бокс, доведенный до постоянной массы, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний (массы бокса с образцом и массы пустого бокса) рассчитывают взятую на аналитических весах массу навески кристаллогидрата.

5. Удаление кристаллизационной воды из образца

В сушильный шкаф, нагретый до 120-125°C, помещают на два часа бокс с навеской образца (для выхода паров воды снимают крышку бокса и кладут на него ребром); охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе в течение 20-30 мин, закрывают бокс крышкой и взвешивают на аналитических весах. Операции высушивания (в течение 30-40 мин), охлаждения и взвешивания повторяют несколько раз до постоянной массы бокса с образцом.

6. Расчет результата анализа

По разности конечных результатов взвешивания бокса с образцом и пустого бокса вычисляют массу кристаллизационной воды $m(\text{H}_2\text{O})$.

Массовую долю в процентах $W\%$ воды в кристаллогидрате рассчитывают по формуле:

$$W\%(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{навески})} \cdot 100\%.$$

7. Статистическая обработка результатов параллельных определений массовой доли кристаллизационной воды в кристаллогидрате бария хлорида

Для “ n ” результатов параллельных определений массовой доли кристаллизационной воды в кристаллогидрате бария хлорида (W_i) рассчитывают среднее (\bar{W}), стандартное отклонение (S), доверительный интервал среднего ($W = \bar{W} \pm \Delta \bar{W}_{0,95}$) и относительную ошибку среднего $\bar{\varepsilon}$, %.

W_i	
n	
\bar{W}	
S	
$\Delta \bar{W}$	$(P=0,95)$
$W = \bar{W} \pm \Delta \bar{W}_{0,95}$	
$\bar{\varepsilon}$, %.	

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. При какой температуре удаляется кристаллизационная вода из кристаллогидрата бария хлорида?
2. Как рассчитывают теоретическую массовую долю кристаллизационной воды в кристаллогидрате бария хлорида?
3. Как рассчитывают массу навески образца кристаллогидрата бария хлорида?
4. Почему взвешивание навески образца кристаллогидрата до и после высушивания проводят в бюксе с закрытой крышкой?
5. Как рассчитывают экспериментальную массовую долю кристаллизационной воды в анализируемом образце кристаллогидрата?

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: научиться применять метод осаждения для определения массы вещества в растворе путем получения в качестве осаждаемой формы кристаллического осадка и прокаливания последнего до постоянной массы.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №2.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №2: «Определение массы серной кислоты в растворе».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. Решение расчетных задач.

Количество часов: 5 ч.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Доведение тигля до постоянной массы.
2. Расчет оптимального объема осадителя – раствора бария хлорида.
3. Получение осаждаемой формы в виде мелкокристаллического осадка бария сульфата. «Созревание» осадка.
4. Отделение осадка бария сульфата от маточного раствора фильтрованием.
5. Промывание осадка бария сульфата.
6. Получение гравиметрической формы путем прокаливания осадка бария сульфата до постоянной массы.
7. Расчет массы серной кислоты в растворе.
8. Математико-статистическая обработка результатов параллельных определений массы серной кислоты в растворе.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Посуда (в расчете на одного студента):

1. Тигель фарфоровый с крышкой 1 шт.

2. Стакан химический термостойкий вместимостью 400 мл 1 шт.
3. Стакан химический термостойкий вместимостью 100 мл 1 шт.
4. Воронка для фильтрования 1 шт.
5. Палочка стеклянная с резиновым наконечником 1 шт.
6. Палочка стеклянная с острым концом 1 шт.
7. Промывалка 1 шт.
8. Пипетка с резиновым колпачком 1 шт.
9. Полумикропробирка 1 шт.
10. Цилиндр мерный вместимостью 100 или 200 мл 3 шт.*
11. Эксикатор большой 1 шт.*
12. Эксикатор малый 3 шт.*

* – в расчете на 15 человек

Реактивы (квалификация «ч. д. а.» или «х. ч.»):

1. Кислота серная, анализируемый раствор,
2. Кислота соляная, 2 моль/л раствор,
3. Бария хлорид, 0,2 моль/л раствор,
4. Серебра нитрат, 0,1 моль/л раствор.

Приборы (в расчете на 15 человек):

1. Весы аналитические с разновесом 5 шт.
2. Горелка газовая 15 шт.
3. Печь муфельная 1 шт.
4. Шкаф сушильный 1 шт.

Другое необходимое оборудование:

1. Штатив с набором лапок и колец 15 шт.
2. Щипцы тигельные 5 шт.
3. Щипцы муфельные 1 шт.
4. Сетка асбестовая 15 шт.
5. Треугольник фарфоровый 15 шт.
6. Фильтр беззольный «синяя лента» - 15 шт.
7. Средства моющие,
8. Ерши для мытья посуды,
9. Спички,
10. Полотенце, мыло.

Лабораторная работа № 2

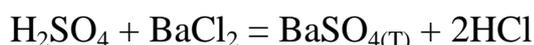
Методика определения массы серной кислоты в растворе

1. Сущность методики

Определение серной кислоты (сульфат-иона) основано на осаждении, прокаливании и взвешивании осадка бария сульфата. При этом определении осаждаемая и гравиметрическая формы (бария сульфат) совпадают.

Данный способ широко применяется при анализе различных серосодержащих материалов для определения содержания сульфат-иона, а также для определения общего содержания серы (после предварительного окисления ее до сульфат-иона).

Сульфат-ион осаждают в виде малорастворимого ($K_S = 1,1 \cdot 10^{-10}$) мелкокристаллического осадка бария сульфата путем добавления к анализируемому раствору раствора бария хлорида:



Растворимость бария сульфата довольно высока и составляет $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Поэтому для достижения полноты осаждения необходимо прибавлять некоторый избыток осадителя. При осаждении следует иметь в виду, что осадок бария сульфата во время образования способен захватывать различные ионы, не осаждаемые ионом бария, но соосаждаемые вместе с бария сульфатом (например, хлорид-, нитрат-ионы, катионы щелочных металлов и другие). Соосаждение приводит к неудовлетворительным результатам анализа, причем соосаждение некоторых ионов, например, нитрат-иона, приводит к увеличению массы прокаленного осадка ($M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) > M(\text{BaSO}_4)$), а соосаждение других ионов, например, хлорид-иона, приводит к уменьшению массы прокаленного осадка ($M(\text{BaCl}_2) < M(\text{BaSO}_4)$). В связи с этим осаждение нужно вести в отсутствие больших количеств соосаждаемых ионов и не добавлять слишком большого избытка осадителя. Опасность соосаждения является наиболее существенным недостатком использования бария сульфата в качестве осаждаемой формы.

Другим недостатком бария сульфата является его способность образовывать очень мелкие кристаллы, которые при фильтровании проходят через поры фильтра, что приводит к частичной потере осадка. Для укрупнения частиц осадка осаждение поводят в условиях, обеспечивающих невысокую степень пересыщения раствора относительно осаждаемой формы:

а) осаждение ведут из разбавленного раствора разбавленным раствором

осадителя,

б) раствор осадителя прибавляют по каплям при непрерывном перемешивании смеси,

в) осаждение ведут из горячего раствора горячим раствором осадителя,

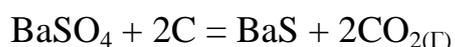
г) осаждение ведут в присутствии реагентов, повышающих растворимость осадка (перед осаждением к анализируемому раствору добавляют разбавленный раствор соляной кислоты).

После осаждения полученный мелкокристаллический осадок выдерживают в маточном растворе в течение длительного времени (12-24 ч.) для укрупнения частиц осадка («созревание», или рекристаллизация кристаллического осадка). Иногда для сокращения времени «созревания» осадка последний вместе с маточным раствором нагревают в течение часа при температуре, близкой к кипению.

Отделение осадка бария сульфата от маточного раствора осуществляют путем фильтрования через беззольный фильтр «синяя лента». Из-за довольно большой растворимости бария сульфата осадок отмывают от примесей холодной дистиллированной водой и избегают слишком длительного промывания осадка.

Гравиметрическая форма – бария сульфат, идентична осаждаемой. Ее получают путем прокаливания осадка бария сульфата до постоянной массы при температуре около 800°C (700-900°C), при которой осадок теряет окклюдированную воду. (Осадок, высушенный при 100-110°C, содержит еще 2-3% воды, которая прочно удерживается в мелких порах и трещинах кристаллов).

Следует учитывать, что при озолении фильтра может произойти частичное восстановление бария сульфата до бария сульфида:



Для окисления бария сульфида прокаливание проводят при наклонном положении тигля, чтобы обеспечить к осадку доступ кислорода воздуха, необходимого для протекания реакции:



Прокаливание осадка при более высокой температуре (около 1400°C) приводит к разложению гравиметрической формы:



Массу серной кислоты в растворе рассчитывают по массе гравиметрической формы.

2. Расчет объема раствора осадителя

В качестве осадителя сульфат-иона используют 0,2 моль/л раствор бария хлорида. Для расчета оптимального объема раствора осадителя, необходимого для практически полного осаждения серной кислоты, надо знать примерную массу серной кислоты в анализируемом растворе (указывает преподаватель).

Формулу расчета объема раствора осадителя получают, исходя из стехиометрии превращения серной кислоты в бария сульфат, следующим образом:

- 1) Определяют приблизительно число моль серной кислоты, содержащейся в анализируемом растворе:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}, \text{ [моль]}$$

где $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – примерная масса серной кислоты в анализируемом растворе, г;

$M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярная масса серной кислоты, г/моль.

- 2) По уравнению реакции находят стехиометрическое количество бария хлорида, требуемое для осаждения $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ моль серной кислоты:

$$n(\text{BaCl}_2) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}, \text{ [моль]}$$

- 3) Учитывая, что в 1000 мл раствора бария хлорида, применяемого для осаждения, содержится $C(\text{BaCl}_2)$ моль бария хлорида, определяют объем раствора, в котором содержится $n(\text{BaCl}_2)$ моль бария хлорида:

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{n(\text{BaCl}_2) \cdot 1000}{C(\text{BaCl}_2)} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot C(\text{BaCl}_2)}, \text{ [мл]}$$

- 4) Поскольку бария хлорид является нелетучим осадителем, в соответствии с практическими рекомендациями берут 1,5-кратный избыток его по отношению с рассчитанным стехиометрическим количеством. Таким образом, формула для расчета оптимального объема раствора осадителя имеет вид:

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1000}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot C(\text{BaCl}_2)} \cdot 1,5, \text{ [мл]}$$

Объем раствора осадителя рассчитывают приблизительно с точностью до второй значащей цифры.

3. Доведение тигля до постоянной массы

Чистый сухой тигель с помощью муфельных щипцов (щипцы с длинными ручками) ставят в муфельную печь так, чтобы был виден номер тигля, и прокаливают в течение 40-50 мин при той же температуре, при которой будет прокаливаться осаждаемая форма (700-900 °С). В указанном интервале температур внутренняя поверхность печи имеет тускло-красный или вишнево-красный цвет. Если в лаборатории нет в наличии муфельной печи, то прокаливание тигля осуществляют в верхней части пламени газовой горелки, предварительно установив тигель на фарфоровый треугольник, расположенный на кольце штатива.

После первого прокаливания тигель с помощью муфельных щипцов вынимают из печи, дают немного остыть на листе асбеста в течение 20-30 с и переносят в эксикатор во избежание поглощения поверхностью тигля влаги из воздуха. По истечении 2-3 с эксикатор приоткрывают, слегка сдвигая крышку эксикатора, чтобы выпустить из него горячий воздух. После этого эксикатор закрывают и переносят к аналитическим весам, где дают остыть тиглю до комнатной температуры в течение 25-30 мин.

ВНИМАНИЕ! При переноске эксикатора крышку его следует обязательно придерживать руками. При открывании и закрывании эксикатора крышка соответственно сдвигается или надвигается в горизонтальной плоскости. На стол крышку кладут внутренней смазанной поверхностью вверх.

Массу прокаленного тигля измеряют на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002$ г. Прокаленный тигель нельзя брать руками, перемещение тигля осуществляют только с помощью тигельных щипцов (щипцы с короткими ручками).

После первого определения массы тигель снова прокаливают в муфельной печи в течение 15-20 мин и после охлаждения в эксикаторе взвешивают. Описанные процедуры повторяют до тех пор, пока разница в массе тигля после двух последних прокаливаний не будет превышать $\pm 0,0002$ г (погрешность взвешивания на аналитических весах).

4. Получение осаждаемой формы

Анализируемый раствор серной кислоты получают от преподавателя в химическом стакане вместимостью 400 мл, в который опущена стеклянная палочка с резиновым наконечником наружу.

ВНИМАНИЕ! Стеклянную палочку не вынимают из стакана до окончания последующих процессов осаждения и «созревания» осадка.

Раствор разбавляют дистиллированной водой до объема 150-200 мл, после чего добавляют 3 мл 2 моль/л раствора соляной кислоты, смесь перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на асбестовой сетке на газовой горелке (или на электроплитке с закрытой спиралью) до состояния, близкого к кипению (кипятить нельзя, так как пар может увлекать капельки жидкости из стакана).

ВНИМАНИЕ! Перед установкой стакана на асбестовую сетку следует убедиться, что внешняя поверхность стакана совершенно сухая.

В другой химический стакан вместимостью 10 мл наливают рассчитанный объем 0,2 моль/л раствора бария хлорида, разбавляют его дистиллированной водой до объема 40-50 мл, смесь перемешивают и нагревают до состояния, близкого к кипению, поместив стакан с содержимым на асбестовую сетку рядом с анализируемым раствором.

Горелку отставляют в сторону и приступают к осаждению. Для этого к горячему раствору серной кислоты прибавляют медленно по каплям с помощью пипетки горячий раствор бария хлорида, при этом смесь непрерывно помешивают стеклянной палочкой. При перемешивании стараются не касаться палочкой дна и стенок стакана, так как иначе осадок плотно прилипнет к стеклу и его трудно будет в дальнейшем отделить. По мере осаждения скорость прибавления раствора осадителя понемногу увеличивают.

Когда почти весь осадитель прилит, осадку дают отстояться и проверяют полноту осаждения. Для этого к прозрачной надосадочной жидкости добавляют по стенке стакана несколько капель раствора осадителя. Если осадок больше не выделяется, осаждение считают полным.

Полученный осадок бария сульфата подвергают процессу рекристаллизации. С этой целью его выдерживают вместе с маточным раствором в течение суток (в условиях практикума оставляют до следующего занятия, накрыв предварительно стакан часовым стеклом или листом чистой бумаги, на котором указывают фамилию выполняющего работу). В некоторых случаях для сокращения времени созревания осадка полученный осадок вместе с маточным раствором выдерживают в течение 1 часа при температуре, близкой к кипению (подогревая стакан на асбестовой сетке маленьким пламенем горелки), а затем выдерживают в течение 1 часа на лабораторном столе.

5. Отделение осадка от раствора фильтрованием

Для отделения мелкокристаллического осадка используют плотный беззольный фильтр «синяя лента» диаметром 7 см.

Фильтр сгибают точно пополам, затем складывают примерно вчетверо. Сложенный фильтр расправляют так, чтобы одна сторона у него имела одинарный, другая – тройной слой бумаги, после чего отрывают у фильтра наружный двойной уголок, который сохраняют для дальнейшей работы. Фильтр в развернутом виде вставляют в воронку с углом 58 или 60° и проглаживают второй сгиб.

Размер фильтра должен быть таким, чтобы край его был на 1 см ниже края воронки.

Фильтр смачивают водой из промывалки и осторожно прижимают пальцами верхнюю часть фильтра к стене воронки, наблюдая за тем, чтобы под слоем фильтра не было пузырьков воздуха.

Воронку укрепляют в кольцо штатива и подставляют под нее коническую колбу (или стакан) вместимостью 250 или 500 мл. При этом скошенный конец трубки воронки должен касаться внутренней стенки колбы и быть опущен внутрь колбы не более, чем на 1-2 см (при фильтровании конец трубки не должен погружаться в фильтрат).

Приступают к фильтрованию. Из стакана осторожно вынимают стеклянную палочку, стараясь не взмучивать осадок, и держат ее в вертикальном положении над средней частью фильтра с той стороны, где он имеет тройной слой. Далее прислоняют носик стакана к средней части палочки и, медленно наклоняя стакан, сливают по палочке на фильтр прозрачную жидкость над осадком. Осадок при этом должен оставаться на дне стакана. Такой прием (декантация) заметно ускоряет процесс фильтрования, так как поры фильтра не забиваются осадком.

При фильтровании уровень жидкости не должен доходить до края фильтра примерно на 0,5 см (обычно фильтр заполняют не более чем на три четверти). В противном случае возможно «переползание» мельчайших частиц осадка через край фильтра и проникновение их в фильтрат.

Слив достаточное количество жидкости на фильтр, медленно приводят стакан в вертикальное положение, ведя носик его по стеклянной палочке кверху. Этим предотвращается стекание последней капли жидкости по внешней стороне стакана. Концом палочки касаются верхней части фильтра, чтобы снять висящую на ней каплю жидкости, и возвращают палочку в стакан.

ВНИМАНИЕ! Стеклопалочка должна находиться либо над фильтром, либо в стакане. Класть палочку на стол нельзя, так как при этом будут потеряны оставшиеся на ней частицы осадка.

Фильтрование продолжают до тех пор, пока еще можно сливать жидкость с осадка. Затем, убедившись в прозрачности фильтрата, его выливают и приступают к промыванию осадка в стакане декантацией. **6.**

Промывание осадка

К осадку приливают 20-30 мл промывной жидкости (в случае бария сульфата промывной жидкостью служит холодная дистиллированная вода), смесь перемешивают, дают осадку осесть и сливают жидкость по палочке на фильтр. Так поступают 4-5 раз, причем каждый раз ждут, пока вся жидкость не отфильтруется и только после этого заполняют фильтр новой порцией.

После промывания осадок переносят на фильтр. Для этого в стакан с осадком добавляют 5-10 мл промывной жидкости, взмучивают осадок стеклянной палочкой и мутную жидкость с большей частью осадка переливают на фильтр по палочке, следя за тем, чтобы носик стакана был прислонен к средней части палочки. Далее струей промывной жидкости из промывалки смывают в стакан частицы осадка с палочки. Чистую палочку кладут на край стакана так, чтобы один ее конец лежал на углублении носика, выдаваясь наружу на 2-3 см. Стакан берут в левую руку, указательным пальцем прижимают палочку к стакану и наклоняют стакан над воронкой почти в горизонтальном положении. При этом палочка занимает почти вертикальное положение, и жидкость стекает по ней из

стакана на фильтр. После того, как жидкость стечет с фильтра, берут в правую руку промывалку, и, двигая указательным пальцем конец капиллярной трубки, направляют струю жидкости сначала на стенки, а затем на дно стакана, смывая остатки осадка на фильтр. Дают жидкости полностью стечь с фильтра, после чего промывание стенок и дна повторяют до тех пор, пока весь осадок не будет перенесен на фильтр.

Частицы осадка, которые не удалось смыть с внутренней поверхности стакана и с поверхности палочки, снимают с помощью оторванного ранее уголка беззольного фильтра, который делят на две части. Один кусочек фильтра увлажняют и снимают им частицы осадка, приставшие к палочке, Другой кусочек помещают в стакан и, плотно прижимая его резиновым наконечником стеклянной палочки, потирают им стенки и дно стакана. Оба кусочка присоединяют к осадку, находящемуся на фильтре. стакан и палочку ополаскивают струей промывной жидкости, сливая ее на фильтр с осадком.

Осадок, перенесенный на фильтр, должен занимать не более одной трети объема фильтра (в противном случае размер фильтра выбран неудачно).

После того, как весь осадок перенесен на фильтр, его немедленно вновь промывают до полного удаления примесей. Сначала струей жидкости из промывалки тщательно промывают край фильтра, который не должен быть покрыт осадком, если все предыдущие указания были выполнены правильно. Край фильтра обводят струей жидкости 3-4 раза и, не прерывая струи, переводят ее на тонкий слой осадка, покрывающий верхнюю часть фильтра, осторожно смывая осадок вниз. Когда фильтр будет наполнен примерно на половину своего объема жидкостью, промывание прекращают и дают жидкости полностью стечь с фильтра.

Последние порции промывной жидкости, вытекающей из воронки, проверяют на полноту удаления посторонних ионов. В случае осаждения серной кислоты бария хлоридом таким посторонним ионом является хлорид-ион или ион бария. Для проверки полноты отмывания в полумикропробирку собирают около 1 мл фильтрата и добавляют к нему несколько капель 0,1 моль/л раствора серебра нитрата или серной кислоты. Отсутствие мути (белого осадка) при добавлении реагента указывает на практически полное удаление посторонних ионов. В противном случае промывание осадка на фильтре повторяют.

7. Получение гравиметрической формы

Воронку с осадком накрывают круглым листом бумаги, на котором указывают фамилию выполняющего работу, бумагу обжимают по краю воронки и прокалывают в нескольких местах стеклянной палочкой с острым концом. Подготовленную таким образом воронку с осадком либо оставляют до следующего занятия, либо вставляют в одно из отверстий полки сушильного шкафа, нагретого до 100-110°C, и высушивают в течение 25-30 мин до слегка влажного состояния фильтра. Фильтр не следует пересушивать, так как он становится ломким и возникает опасность потери осадка. Если фильтр пересушен, его увлажняют несколькими каплями дистиллированной воды.

Фильтр с осадком вынимают из воронки и складывают установленным образом над тиглем, доведенным до постоянной массы (см. п. 3).

ВНИМАНИЕ! При складывании фильтра конус его следует несколько опустить в тигель, чтобы избежать потери осадка при возможном разрыве фильтра.

Сначала фильтр с осадком складывают в почти плоский сектор (не выдавливая осадок), затем загибают верхнюю часть фильтра (одну треть или половину) на ту сторону фильтра, где имеется одинарный слой бумаги, после чего загибают левую и правую части фильтра на ту сторону, где имеется тройной слой бумаги, вставляя конец одной части в середину другой. Полученный пакет помещают в тигель конусом вниз.

Тигель устанавливают на фарфоровый треугольник, расположенный на кольце штатива. Около штатива на чистую кафельную плитку помещают тигельные щипцы и крышку к тиглю. Фильтр постепенно озолют, осторожно нагревая тигель в верхней части стабильного пламени горелки, не допуская воспламенения фильтра. Если фильтр загорелся, быстро отстраняют горелку и гасят пламя, прикрыв тигель крышкой, которую берут с помощью тигельных щипцов.

ВНИМАНИЕ! Пламя нельзя задуть, так как при этом возможна потеря частиц осадка.

Озоление фильтра заканчивают при наклонном положении тигля, чтобы обеспечить к осадку приток воздуха. О конце озоления судят по прекращению выделения газообразных продуктов.

После озоления фильтра тигель с осадком ставят в эксикатор, переносят к муфельной печи, нагретой до температуры 700-900°C и с помощью муфельных щипцов помещают в печь. Прокаливание проводят в течение 40-50 мин, после чего тигель с полученной гравиметрической формой взвешивают, предварительно охладив в эксикаторе (см. п. 3). Для повторных прокаливаний тигель с осадком помещают в муфельную печь на 15-20 мин. Прокаливание прекращают, если в результате двух последующих прокаливаний значение массы тигля с осадком будут различаться не более чем на $\pm 0,0002$ г.

8. Расчет результата анализа

Массу серной кислоты, содержащейся в анализируемом растворе, рассчитывают по формуле:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{BaSO}_4) \cdot F,$$

где $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – масса серной кислоты, г;
 $m(\text{BaSO}_4)$ – масса гравиметрической формы (равна разности значений массы тигля с осадком и массы пустого тигля), г;

$$F = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} \text{ – гравиметрический фактор.}$$

9. Статистическая обработка результатов параллельных определений

Для “ n ” результатов параллельных определений массы серной кислоты в растворе (m_i) рассчитывают среднее (\bar{m}), стандартное отклонение (S), доверительный интервал среднего ($m = \bar{m} \pm \Delta \bar{m}_{0,95}$) и относительную ошибку среднего $\bar{\varepsilon}$, %.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Обоснуйте выбор осадителя для гравиметрического определения серной кислоты в растворе.
2. Почему при осаждении серной кислоты бария хлоридом требуется добавлять 1,5-кратный избыток последнего по сравнению с рассчитанным стехиометрическим количеством?
3. С какой целью перед осаждением серной кислоты к анализируемому раствору добавляют разбавленный раствор серной кислоты?

4. Перечислите условия осаждения бария сульфата. Объясните, почему эти условия способствуют образованию более крупных частиц кристаллического осадка.
5. Почему при осаждении бария сульфата следует перемешивать раствор, избегая касания стенок стакана стеклянной палочкой?
6. Как проверить полноту осаждения серной кислоты в виде бария сульфата?
7. Почему перед фильтрованием осадок бария сульфата необходимо выдержать в маточном растворе в течение 12-24 часов?
8. Какой относительно быстрый способ для «созревания» мелкокристаллического осадка бария сульфата Вы можете предложить?
9. Какие виды осаждения имеют место при осаждении серной кислоты в виде бария сульфата? Почему промывание осадка проводят холодной дистиллированной водой?
10. Как проверить полноту отмывания осадка бария сульфата от примеси бария хлорида?
11. Какой фильтр используется для отделения осадка бария сульфата от маточного раствора? Почему?
12. Назовите прием, значительно ускоряющий процесс фильтрования при отделении осадка бария сульфата от маточного раствора? Как его осуществить?
13. Почему при сливании надосадочной жидкости на фильтр стеклянная палочка должна быть прислонена к носику стакана?
14. Как провести озоление фильтра с осадком бария сульфата?
15. Почему при озолении фильтра с осадком тигель необходимо устанавливать в наклонном положении?
16. При какой температуре следует прокалить пустой тигель и тигель с осадком бария сульфата? Почему нельзя ограничиться высушиванием осадка в сушильном шкафу?
17. Что может произойти с осадком бария сульфата в случае прокалывания его при температуре около 1400°C ?
18. По какой формуле можно рассчитать массу серной кислоты в анализируемом растворе, если известна масса гравиметрической формы?

19. С какой точностью следует записывать результат взвешивания на аналитических весах и производить расчет результата анализа при определении серной кислоты методом осаждения?
20. Назовите возможные источники возникновения систематических погрешностей (методических и инструментальных) при определении серной кислоты методом осаждения? Назовите предельно допустимые значения этих погрешностей (в граммах).
21. Рассчитайте процентную погрешность взвешивания на аналитических весах гравиметрической формы бария сульфата массой 0,2 г.
22. Чему должна быть равна масса гравиметрической формы бария сульфата, чтобы процентная погрешность определения серной кислоты не превышала 0,1%?
23. Что такое «стандартное отклонение», «стандартное отклонение среднего», «относительное стандартное отклонение»? Что характеризует эти величины?
24. От чего зависит коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента)?
25. Почему при выполнении анализа обычно проводят не более 5 параллельных определений?
26. Как с помощью Q -критерия установить наличие или отсутствие «промаха» (грубой погрешности) в результатах анализа?
27. Что показывает доверительный интервал, найденный при доверительной вероятности 95%?
28. С какой точностью следует записывать доверительный интервал для результата гравиметрического анализа?
29. При каком условии доверительный интервал может служить для оценки правильности результата анализа?
30. Как установить, статистически значима или незначима разница между результатом анализа и действительным содержанием определяемого компонента?

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ НИКЕЛЯ(II) В РАСТВОРЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: научиться применять метод осаждения для определения массы вещества в растворе путем осаждения определяемого компонента с помощью органического реагента в виде кристаллического осадка и высушивания последнего до постоянной массы.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №3.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №3: «Определение массы никеля(II) в растворе».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. Решение расчетных задач.

Количество часов: 5 ч.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Доведение стеклянного тигля с пористым дном до постоянной массы.
2. Расчет оптимального объема осадителя – раствора диметилглиоксима.
3. Получение осаждаемой формы в виде кристаллического осадка внутрикомплексного соединения никеля диметилглиоксимата.
4. Отделение осадка никеля диметилглиоксимата от маточного раствора фильтрованием через стеклянный тигель с пористым дном.
5. Промывание осадка никеля диметилглиоксимата.
6. Получение гравиметрической формы никеля диметилглиоксимата путем высушивания осадка до постоянной массы.
7. Расчет массы никеля(II) в растворе.
8. Статистическая обработка результатов параллельных определений массы никеля(II) в растворе.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Посуда (в расчете на одного студента):

1. Тигель стеклянный, с пористым дном № 3 или № 4 1 шт.

2. Колба с резиновой пробкой для отсасывания (колба Бюхнера) 3–4 шт. на группу.
3. Водоструйный насос 3–4 шт. на группу.
4. стакан химический, термостойкий, вместимостью 400 мл 1 шт.
5. Промывалка 1 шт.

Реактивы (квалификации «ч.д.а.» или «х.ч.»):

1. Соли никеля(II): нитрат, хлорид;
2. Кислота соляная (1:1), 6 моль/л раствор;
3. Диметилглиоксим, 1%-ный спиртовой или аммиачный (13:7) раствор;
4. Аммиак, 2 моль/л раствор;
5. Вода дистиллированная, горячая.

Приборы (в расчете на 15 человек):

1. Весы аналитические с разновесом 3 шт.
2. Шкаф сушильный 1 шт.

Другое необходимое оборудование:

1. Штатив с набором лапок и колец 15 шт.
2. Щипцы тигельные 5 шт.
3. Щипцы муфельные 1 шт.
4. Сетка асбестовая 15 шт.
5. Треугольник фарфоровый 15 шт.
6. Фильтр беззольный «синяя лента» 15 шт.
7. Средства моющие,
8. Ерши для мытья посуды,
9. Спички,
10. Полотенце, мыло.

Лабораторная работа № 3

Методика определения массы никеля(II) в растворе

1. Сущность методики

Определение никеля(II) основано на осаждении внутрикомплексного соединения – никеля диметилглиоксимата при добавлении диметилглиоксима (H₂ДМГ):



где: H₂ДМГ – C₄H₈N₂O₂, или





Осаждаемая форма – никель диметилглиоксимат – ярко-красный объемистый кристаллический осадок, не растворимый в воде, разбавленных растворах аммиака, избытке осадителя, растворимый в растворах минеральных кислот и спирте.

Для получения кристаллического осадка с возможно более крупными частицами создают такие условия, которые обеспечивают невысокую степень пересыщения раствора относительно осаждаемой формы. С этой целью осаждение проводят медленно из горячего разбавленного слабокислого раствора разбавленным раствором осадителя, добавляя в конце для достижения полноты осаждения небольшой избыток раствора аммиака. После этого осадок выдерживают под маточным раствором около часа, отделяя от раствора фильтрованием через мелкопористый стеклянный тигель, и промывают горячей водой.

Гравиметрическая форма идентична осаждаемой.

Получается после высушивания осаждаемой формы в сушильном шкафу при 110-120°C до постоянной массы.

Органические осадители такого типа, как диметилглиоксим, имеют явные преимущества по сравнению с неорганическими осадителями:

- 1) растворимость образующихся внутрикомплексных соединений, как правило, очень мала (осадок $\text{Ni}(\text{НДМГ})_2$ практически не растворим в воде);
- 2) осадки с молекулярной кристаллической решеткой получаются более чистыми, так как они адсорбируют ионы из маточного раствора в значительно меньшей степени, чем осадки с ионной кристаллической решеткой;
- 3) достигается селективное, а в ряде случаев специфическое осаждение определенных компонентов;
- 4) гравиметрический фактор (F) обычно очень небольшой, что позволяет определить меньшие количества компонента при одной и той же погрешности определения (F при определении никеля по массе $\text{Ni}(\text{НДМГ})_2$ равен 0,2032, а при определении никеля по массе NiO – 0,7858).

2. Расчет объема раствора осадителя

В качестве осадителя используют 1%-ный спиртовой или аммиачный раствор диметилглиоксима в 1,5-кратном количестве по сравнению с

рассчитанным по уравнению реакции. При расчете количества осадителя рассуждают следующим образом:

$$a) n(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})}, [\text{моль}]$$

$$n(\text{H}_2\text{ДМГ}) = 2n(\text{Ni}) = \frac{2m(\text{Ni})}{M(\text{Ni})}, [\text{моль}]$$

где: $m(\text{Ni})$ – примерная масса никеля в анализируемом растворе, г,
(не более 0,03 г из-за объемистости осадка);

$M(\text{Ni})$ – молярная масса никеля, г/моль.

$$b) \underset{\text{СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ}}{V(\text{H}_2\text{ДМГ})} = \frac{n(\text{H}_2\text{ДМГ}) \cdot 1000}{C(\text{H}_2\text{ДМГ})} = \frac{2m(\text{Ni}) \cdot 1000}{M(\text{Ni}) \cdot C(\text{H}_2\text{ДМГ})}, [\text{мл}]$$

где: $C(\text{H}_2\text{ДМГ})$ – молярная концентрация 1%-ного раствора $\text{H}_2\text{ДМГ}$, моль/л.

в) Если плотность 1%-ного раствора $\text{H}_2\text{ДМГ}$ принять равной 1 г/мл, то:

$$C(\text{H}_2\text{ДМГ}) = \frac{10 \cdot W_{\%}(\text{H}_2\text{ДМГ}) \cdot 1}{M(\text{H}_2\text{ДМГ})}, [\text{моль/л}]$$

где: $W_{\%}(\text{H}_2\text{ДМГ})$ – массовая доля $\text{H}_2\text{ДМГ}$ в растворе.

Конечная формула для расчета объема раствора осадителя:

$$V(\text{H}_2\text{ДМГ}) = \frac{2m(\text{Ni}) \cdot M(\text{H}_2\text{ДМГ}) \cdot 100}{M(\text{Ni}) \cdot W_{\%}(\text{H}_2\text{ДМГ})} \cdot 1,5, [\text{мл}]$$

3. Доведение стеклянного пористого тигля до постоянной массы

Чистый стеклянный тигель с пористым дном ставят в сушильный шкаф, нагретый до температуры 110-120°C, выдерживают в этом шкафу в течении 50-60 минут, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры приблизительно 30 минут и взвешивают на аналитических весах. Тигель повторно ставят в сушильный шкаф, выдерживают в нем 15-25 мин, охлаждают в эксикаторе, взвешивают на тех же весах теми же разновесами. Так действуют до тех пор, пока масса тигля после высушивания не будет отличаться от предыдущего результата не более, чем на $\pm 0,0002$ г.

4. Получение осаждаемой формы

Полученный от преподавателя в стакане вместимостью 300-400 мл анализируемый раствор соли никеля(II) разбавляют дистиллированной водой до 150 мл, приливают по стеклянной палочке постепенно при помешивании рассчитанный объем 1%-ного спиртового или аммиачного раствора

диметилглиоксима, прибавляют 5 мл 6 моль/л соляной кислоты, помещают стакан на асбестовую сетку и нагревают почти до кипения на газовой горелке или на электрической плитке с закрытой спиралью.

В полученный раствор приливают по каплям при перемешивании 2 моль/л раствор аммиака до появления слабого запаха. Раствор оставляют в покое на 2-3 часа с целью укрупнения частиц осадка.

5. Отделение осадка от раствора фильтрованием

Проверяют полноту осаждения никеля(II) в виде диметилглиоксимата и отделяют осадок от маточного раствора фильтрованием под вакуумом через мелкопористый стеклянный тигель, для чего последний при помощи колбы Бюхнера присоединяют к водоструйному насосу. Для количественного перенесения осадка на фильтр и его промывания используют промывалку с горячей дистиллированной водой.

6. Промывание осадка

Осадок в тигле промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлорид-ион в промывных водах (реакция с серебра нитратом).

7. Получение гравиметрической формы

Гравиметрическую форму получают, высушивая тигель с осадком в сушильном шкафу при 110-120°C до постоянной массы (см. п. 3).

8. Расчет результата анализа

Массу гравиметрической формы $m[\text{Ni}(\text{НДМГ})_2]$ определяют, вычитая из постоянной массы тигля с осадком постоянную массу тигля. Массу никеля в анализируемом растворе $m(\text{Ni})$ рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Ni}) = m[\text{Ni}(\text{НДМГ})_2] \cdot F$$

используя гравиметрический фактор F

$$F = \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{Ni}(\text{НДМГ})_2)}$$

и массу гравиметрической формы.

9. Статистическая обработка результатов параллельных определений массы никеля(II) в растворе

Для “ n ” результатов параллельных определений массы никеля (II) в растворе (m_i) рассчитывают среднее (\bar{m}), стандартное отклонение (S),

доверительный интервал среднего ($m = \bar{m} \pm \Delta \bar{m}_{0,95}$) и относительную ошибку среднего $\bar{\varepsilon}$, %.

10. Проверка результата анализа

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Почему осаждение никеля(II) в виде диметилглиоксимата проводят из горячего разбавленного слабокислого раствора, а в конце осаждения добавляют по каплям раствор аммиака до установления слабощелочной реакции среды?
2. Как получают гравиметрическую форму никеля диметилглиоксимата?
3. Как рассчитывают гравиметрический фактор при определении массы никеля(II) по массе никеля диметилглиоксимата?
4. Рассчитайте минимальную массу гравиметрической формы никеля диметилглиоксимата, при которой процентная погрешность определения не превышала бы $\pm 0,2$ %? (0,1 г)
5. Какую массу никеля(II) можно определить с указанной выше погрешностью? (0,02 г)
6. Почему при осаждении никеля(II) спиртовым раствором диметилглиоксима нельзя добавлять большой избыток последнего?
7. В чем преимущества гравиметрической формы никеля диметилглиоксимата перед никелем(II) оксидом?
8. Как доводят стеклянный пористый тигель с осадком до постоянной массы?
9. Перечислите преимущества применения органических осадителей, по сравнению с неорганическими.

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 4. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

Тема занятия: Титриметрический анализ. Проверка вместимости мерной посуды. Калибровка мерной посуды.

Метод титриметрического анализа основан на измерении объема раствора реагента, израсходованного на эквивалентное взаимодействие с определяемым веществом. По концентрации и объему раствора реагента вычисляют содержание определяемого вещества. Для точного измерения объемов в количественном анализе используют бюретки, пипетки и мерные колбы. Во избежание ошибок при проведении анализа, измерительную посуду подвергают проверке на вместимость.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: научиться проводить калибровку мерной посуды; по результатам работы делать вывод о ее пригодности для проведения титриметрических определений.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №4.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №4: «Проверка вместимости мерной посуды. Калибровка мерной посуды».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. Решение расчетных задач.

Количество часов: 5 ч.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

- сущность титриметрического анализа;
- требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе;
- классификация методов титриметрического анализа;
- мерная посуда, ее назначение, подготовка к анализу;
- проверка емкости мерной посуды.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

- проводить калибровку мерной посуды;

- по результатам работы делать вывод о пригодности мерной посуды для дальнейшего использования при проведении титриметрических определений.

ИСХОДНЫЙ УРОВЕНЬ ЗНАНИЙ:

Для усвоения материала данной темы необходимо знать:

- методы количественного анализа, их классификация;
- способы выражения концентрации растворов;
- правила взвешивания на теххимических и аналитических весах.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

Основная:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия М.: ВШ, Т. 2, 2003. С.5-65.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Практикум. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

Дополнительная:

6. Аналитическая химия. [Электронный ресурс]. М.: Рус. Врач. 2004
7. Алексеев, В.Н. Количественный анализ/ В.Н.Алексеев;- М.: Химия, 1973. С.46-47,193-228.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия, ч.1 / В.П. Васильев,-М.: ВШ, 1989. С. 178-188.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Сущность титриметрического анализа.
2. Типы реакций, лежащих в основе титриметрического анализа.
3. Требования к реакциям в титриметрии.
3. Классификация титриметрического анализа в зависимости от:
 - химических реакций, лежащих в основе метода;
 - применяемого титранта;
 - способа титрования.
4. Способы выражения концентрации раствора.
5. Основные понятия титриметрического анализа:
 - титрант (рабочий раствор);

- титрование;
- стандартный раствор (установочное вещество);
- аликвота.

6. Мерная химическая посуда, используемая в титриметрическом анализе.

7. Подготовка мерной посуды к проведению анализа.

8. Вещества и смеси, используемые для мытья посуды.

9. Правила работы с мерной посудой.

10. Калибровка мерной посуды.

11. Методика определения объема одной капли бюретки.

ПЛАН РАБОТЫ СТУДЕНТА НА ЗАНЯТИИ:

1. Контроль исходного уровня знаний.
2. Выполнение лабораторной работы.
3. Оформление протокола анализа.

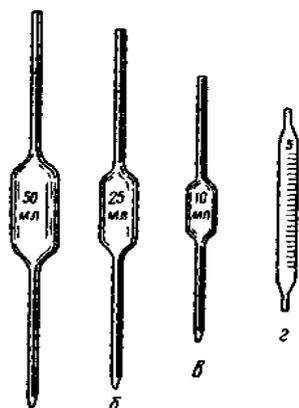
Посуда, применяемая для измерения объемов растворов.

Мерные колбы - круглые плоскодонные стеклянные сосуды с длинной узкой шейкой (горлом) с кольцевой меткой. Служат для измерения объемов растворов, приготовления растворов определенной концентрации. Объем жидкости, вмещаемой колбой, выражают в миллилитрах. На колбах указывают ее емкость и температуру (обычно 20⁰С), при которой эта емкость измерена. Мерные колбы бывают различной емкости: от 25 до 2000 мл.



Бюретки - представляют собой узкие, градуированные по длине цилиндрические стеклянные трубки. Один конец бюретки сужен и снабжен стеклянным краном (а) или резиновой трубкой, соединенной с капилляром, через который из бюретки выливается раствор. Резиновая трубка зажимается снаружи металлическим зажимом (б) или закрывается изнутри стеклянным шариком (в). Обычно бюретки градуируются на миллилитры и доли миллилитра. Для отсчета объемов растворов, расходуемых на титрование, на

бюретке нанесены деления и цифры. Нулевое деление помещено в верхней части бюретки.



Пипетки – длинные узкие градуированные по длине стеклянные трубки. Служат для отмеривания небольших объемов растворов и перенесения определенного объема раствора из одного сосуда в другой. Объем жидкости, вмещаемой пипеткой, выражают в мл. Пипетки бывают различной емкости: от 1 до 100 мл. Пипетки большой емкости (>10 мл) имеют расширенную часть, на которой указана ее емкость и температура, при которой эта емкость измерена (обычно 20⁰ С). Измерительные пипетки небольшой емкости не имеют расширения и градуированы на 0,1-1 мл.

Правила работы с мерной посудой:

1. Мерные колбы:

1) колбу берут за верхнюю часть горла, избегая прикасаться руками к ее выпуклой части (от тепла сообщаемого руками стенки колбы, емкость колбы и, следовательно, объем вмещаемой ею жидкости увеличиваются);

2) перед заполнением, колбу ставят на ровную, хорошо освещаемую поверхность стола;

3) для растворения в мерной колбе твердого вещества его помещают в колбу, которую заполняют растворителем не более чем на $\frac{1}{2}$ или $\frac{2}{3}$. Затем содержимое колбы взбалтывают плавными круговыми движениями до полного растворения вещества. Лишь после этого добавляют в колбу новые количества растворителя. Последнюю порцию растворителя (1-2 мл) прибавляют по каплям при помощи пипетки;

4) глаза экспериментатора и метка колбы должны находиться на одном уровне. Вогнутый мениск поверхности жидкости своей нижней частью должен сливаться с линией метки, а выпуклый мениск должен сливаться с линией метки своей верхней частью;

5) капли растворителя, удерживаемые на внутренней поверхности шейки колбы выше метки, осторожно удаляют при помощи свернутой трубочкой фильтровальной бумаги;

6) закрыв колбу хорошо пригнанной пробкой, раствор тщательно перемешивают;

7) при отборе из мерной колбы части раствора нижний конец пипетки

погружают в раствор почти до дна колбы (если пипетка опущена не до дна колбы, то при засасывании раствора вместе с жидкостью в пипетку будет проскакивать воздух).

Не рекомендуется:

- 1)заполнять мерные колбы растворами трудно отмывающихся веществ или образующих на стенках колбы, трудно удаляемые гели;
- 2) хранить в мерных колбах в течение длительного времени приготовленные растворы;
- 3) нагревать мерные колбы, сливать в них остатки реактивов, использовать их не по назначению.

2.Пипетки:

1) во время работы с пипеткой избегать прикасаться рукой к ее средней части (от тепла сообщаемого руками стенки пипетки, емкость пипетки и, следовательно, объем вмещаемой ею жидкости увеличиваются);

2) при работе пипетку берут за верхнюю часть большим и средним пальцами правой руки и глубоко (почти до самого дна сосуда) погружают нижний конец пипетки в раствор;

3) придерживая левой рукой сосуд, из которого берут жидкость, набирают в пипетку жидкость так, чтобы уровень в ней поднялся на 2-3 см выше метки, затем верхнее отверстие пипетки быстро закрывают указательным пальцем, чтобы жидкость не выливалась из пипетки;

4) избыток жидкости медленно сливают из пипетки, ослабив слегка нажим пальца. Когда нижняя полоса мениска коснется метки, отверстие пипетки плотно закрывают, усилив нажим пальца на верхнее отверстие, и переносят содержимое пипетки в колбу для титрования. При этом пипетку держат так, чтобы метка находилась на уровне глаза;

5) выливать содержимое пипетки в другой сосуд необходимо медленно, давая всей жидкости равномерно стечь из отверстия пипетки. Во время сливания жидкости пипетку держат в вертикальном положении;

6) пипетки, промытые дистиллированной водой, хранят в специальных штативах. Во избежание попадания в пипетку пыли, верхнее отверстие пипеток накрывают стеклянными или бумажными колпачками.

3.Бюретки:

1) бюретки укрепляют в штативе в строго вертикальном положении;

2) перед каждым новым титрованием ее заполняют до верхнего (нулевого) деления, предварительно заполнив титрованным раствором нижний оттянутый конец бюретки или крана;

3) в момент отсчета показаний бюретки, глаза экспериментатора должны находиться на уровне мениска;

4) отсчет проводят по нижней части вогнутого или верхней части выпуклого мениска;

5) всякий раз установка уровня раствора на нулевое деление должно соответствовать способу отсчета уровня оставшегося в бюретке раствора;

6) выливать жидкость из бюретки следует медленно, давая возможность всей

жидкости стечь со стенок бюретки;

7) под конец титрования раствор выливают по каплям;

8) титрование нужно выполнять не менее трех раз;

9) за окончательный результат принимают среднее значение, вычисляемое на основании ряда параллельных определений (разность не должна превышать $\pm 0,1$ мл);

10) по окончании титрования оставшийся в бюретке раствор сливают, после чего бюретку дважды ополаскивают дистиллированной водой, накрывают верхний конец бюретки колпачком для защиты от пыли;

11) перед работой сливают дистиллированную воду из бюретки и дважды ополаскивают тем раствором, которым будут титровать;

12) наполняют бюретки с помощью абсолютно чистой и сухой маленькой стеклянной воронки, которую затем вынимают и ставят в штатив.

Подготовка мерной посуды:

Мерная посуда считается чистой только в том случае, если на ней нет каких-либо видимых на глаз загрязнений и если дистиллированная вода стекает с внутренних стенок сосуда, не оставляя капель.

Способы очистки:

1) С применением моющих растворов.

- Моющие растворы, применяемые для очистки мерной посуды: хромовая смесь (равные объемы насыщенного на холоду раствора бихромата калия и концентрированной серной кислоты);
- щелочной раствор перманганата калия;
- смесь спирта с эфиром;
- раствор гидроксида калия спиртовой и др.

2) Пропаривание горячим водяным паром.

ВЫПОЛНЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ:

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ДЕЙСТВИЙ	СПОСОБ ВЫПОЛНЕНИЯ
1	2
1.Проверка вместимости мерной колбы.	Чистую, сухую колбу взвешивают на технохимических весах с точностью до 0,01 г. Заполняют водой до метки таким образом, чтобы нижний край мениска жидкости находился на уровне метки. Верхняя часть горлышка колбы изнутри тщательно протирается полоской

	<p>фильтровальной бумаги для удаления лишних капель воды. Колбу с водой снова взвешивают. По разности взвешиваний определяют массу воды в колбе. При расчетах берут среднее арифметическое трех взвешиваний. Измерив температуру воды и определив ее плотность при данной температуре, рассчитывают истинную вместимость колбы по формуле:</p> $V_{ист} = \frac{m}{\rho'_{H_2O}{}^t} \text{ где,}$ <p>m- масса воды в объеме колбы, г; $\rho'_{H_2O}{}^t$- плотность воды при данной температуре, г/мл. Ошибка не должна превышать величины $0,13/\sqrt[4]{V}$.</p> <p>Результаты определений оформляют в виде таблицы (таблица 2). Значения плотности воды при соответствующей температуре приведены в таблице 1.</p>
<p>2.Проверка вместимости бюреток.</p>	<p>Чистую, сухую бюретку заполняют водой до нулевого деления. В сухой, заранее взвешенный бюкс отмеривают (с точностью до 0,001 г) из бюретки 5 мл воды и закрыв его крышкой, взвешивают. Массу воды находят по разности взвешиваний. Взвешивание проводят с точностью до $\pm 0,001$ г. Затем в тот же бюкс сливают еще 5 мл воды и снова взвешивают и т.д. Число отмеренных объемов и взвешиваний зависит от объема бюретки. При расчетах берут среднее арифметическое трех взвешиваний. Определив массу воды каждого участка бюретки, рассчитывают истинную вместимость каждого участка и всей бюретки по формуле:</p> $V_{ист} = \frac{m}{\rho'_{H_2O}{}^t} \text{ где,}$ <p>m- масса воды каждого участка бюретки (или всей бюретки), г; $\rho'_{H_2O}{}^t$- плотность воды при данной температуре, г/мл.</p> <p>Результаты определений оформляют в виде таблицы (таблица 3). По полученным данным строят кривую поправок вместимости бюретки (зависимости ΔV от V). При больших отклонениях ΔV от номинальной вместимости пользоваться</p>

	данной бюреткой нельзя.
3.Проверка вместимости пипеток.	<p>Чистую, сухую пипетку заполняют водой до нулевого деления. В сухой, заранее взвешенный бюкс выливают из пипетки воду и закрыв его крышкой, взвешивают. Массу воды находят по разности взвешиваний. При расчетах берут среднее арифметическое трех взвешиваний. Взвешивание проводят с точностью до $\pm 0,001$ г. Истинный объем пипетки рассчитывают по формуле:</p> $V_{ист} = \frac{m}{\rho_{H_2O}^t}$ <p>где, m- масса воды в объеме пипетки, г; $\rho_{H_2O}^t$- плотность воды при данной температуре, г/мл. Ошибка не должна превышать величины $0,5/\sqrt{V}$. Результаты определений оформляют в виде таблицы (таблица 4).</p>
4.Определение объема одной капли.	<p>Из бюретки со скоростью 1 капля в секунду выливают 50 капель воды. По бюретки определяют занимаемый ими объем. При расчетах берут среднее арифметическое трех определений (V_c). Объем одной капли рассчитывают по формуле:</p> $V_n = \frac{V_c}{n}$ <p>где, V_n.- объем одной капли, мл; V_c – общий средний объем, мл; n – число капель. Результаты определений оформляют в виде таблицы (таблица 5).</p>

Таблица 1. Значения плотности воды при соответствующей температуре.

$t^{\circ} C$	$\rho_{H_2O}, г/см^3$						
15	0,99793	19	0,99734	23	0,99661	27	0,99570
16	0,99780	20	0,99717	24	0,99639	28	0,99545

17	0,99765	21	0,99700	25	0,99618	29	0,99519
18	0,99751	22	0,997680	26	0,99594	30	0,99492

Таблица 2.

№ п/п	m колбы, г	m колбы с водой, г	m воды, г	m ср. воды, г	V ист.мл
1.					
2.					
3.					

Таблица 3.

№ п/п	V номинальный, мл	m бюкса, г	m бюкса с водой, г	m воды, г	V ст.,мл	$\Delta V = V_{\text{ист.}} - V_{\text{ном.}}$, мл
1.	5					
2.	10					
3.	15					
4.	20					
5.	25					

Таблица 4.

№	m бюкса, г	m бюкса	m	m ср.	V ист., мл
---	------------	---------	---	-------	------------

п/п		с водой, г	воды, г	воды, г	
1.					
2.					
3.					

Таблица 5.

Число капель n	Объем, мл			V ср.	V n
	V ₁	V ₂	V ₃		

ЗАНЯТИЕ 5. МЕТОД КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: На основе знаний теории метода кислотно-основного титрования уметь обоснованно использовать метод для определения кислот, оснований, солей; приобрести навыки практической работы по титриметрическому анализу, научиться выполнять вычисления по результатам титрования, рассчитывать и строить кривые кислотно-основного титрования.

Знание теории и практики метода необходимо для последующего изучения инструментальных методов анализа, других химических дисциплин (фармацевтической, токсикологической химии, фармакогнозии, заводской и аптечной технологии лекарств). Метод кислотно-основного титрования широко применяется в практической деятельности провизора. Кислотно-основное титрование используется для количественного определения лекарственных веществ неорганической и органической природы.

В Государственной фармакопее XI издания (ГФХI) этот метод предложен для определения хлороводородной кислоты, аммиака, натрия гидрокарбоната, натрия тетрабората, ароматических кислот, (бензойной, салициловой) и их производных (натрия бензоата, натрия салицилата, ацетилсалициловой кислоты и др.). Методом кислотно-основного титрования

также определяют уксусную кислоту, едкие щелочи в биологическом материале при судебно-химическом анализе.

Лабораторная работа № 5: ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО СТАНДАРТИЗАЦИЯ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь приготовить и стандартизировать раствор хлороводородной кислоты.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Приготовление раствора хлороводородной кислоты путем разбавления концентрированного раствора.
2. Приготовление стандартного раствора натрия тетрабората по навеске с точно известной массой и расчет его концентрации.
3. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по натрия тетраборату с использованием двух индикаторов: метилового оранжевого и смешанного индикатора.
4. Освоение техники выполнения титриметрического анализа.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №5.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №5: «Стандартизация раствора соляной кислоты тетраборатом натрия».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. Решение расчетных задач.

Количество часов: 5 ч.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Сущность титриметрических методов анализа.
2. Способы выражения концентраций растворов, применяемые в титриметрическом анализе.
3. Сущность метода кислотно-основного титрования, методику

стандартизации раствора хлороводородной кислоты по натрия тетраборату.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Брать навеску с точно известной массой на аналитических весах методом двух взвешиваний (по разности). Готовить растворы заданной концентрации.
2. Рассчитывать молярную массу эквивалента кислот, солей, оснований по уравнениям реакций.
3. Переходить от одних способов выражения концентраций растворов к другим: от массовой доли к молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента и наоборот, пользуясь справочными данными.
4. Рассчитывать рН растворов сильных и слабых кислот, оснований, солей, буферных смесей.
5. Составлять уравнения реакций нейтрализации и гидролиза.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. Натрия тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
2. Концентрированная хлороводородная кислота с известной плотностью;
3. Водный раствор индикатора метилового оранжевого (0,15%-ный);
4. Смешанный индикатор: смесь равных объемов водных растворов метилового оранжевого (0,10%-ного) и индиго-кармина (0,25%-ного).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Перечислите виды мерной химической посуды, используемой в титриметрическом анализе.
2. Какой закон лежит в основе расчетов в титриметрическом анализе? Напишите его математическое выражение.
3. Перечислите основные способы выражения концентрации растворов.
4. Дайте определения понятий: титрование, титрант, аликвотная доля, точка эквивалентности, точка конца титрования.
5. Какие требования предъявляются к химическим реакциям в титриметрическом анализе?
6. Перечислите требования, предъявляемые к стандартным веществам.
7. Какие растворы называются стандартными? Что такое стандартизация раствора?
8. Что такое интервал перехода окраски индикатора, показатель титрования pT ? Для чего используют индикаторы при титровании?
9. Какие вещества можно определять методом кислотно-основного титрования? Что такое ацидиметрия и алкалиметрия?

10. Какие титранты применяют в методе кислотно-основного титрования?
11. Назовите основные стандартные вещества метода кислотно-основного титрования и напишите их формулы. Чем объясняется щелочная реакция раствора натрия тетрабората?
12. Назовите наиболее часто применяемые индикаторы метода кислотно-основного титрования. Укажите их интервал перехода и рТ.
13. В чем состоит сущность методики стандартизации раствора хлороводородной кислоты по натрия тетраборату? Напишите соответствующее уравнение реакции.

Методика:

1. Приготовление 50 мл раствора хлороводородной кислоты $C(\text{HCl}) \approx 0,1$ моль/л

Раствор готовят путем разбавления концентрированного раствора хлороводородной кислоты с известной плотностью. Молярную концентрацию исходного раствора кислоты находят по таблице 19 Справочника Лурье.

Необходимый объем раствора вычисляют из соотношения:

$$C_1(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) = C_2(\text{HCl}) \cdot V_2(\text{HCl}),$$

где $C_1(\text{HCl})$ и $C_2(\text{HCl})$ - значения молярной концентрации кислоты до и после разбавления;

$V_1(\text{HCl})$ и $V_2(\text{HCl})$ - объемы исходного и конечного растворов.

Рассчитанный объем концентрированной хлороводородной кислоты отмеряют при помощи мерного цилиндра или градуированной пробирки и переносят в склянку вместимостью 0,05-0,1 л, прибавляют 50 мл дистиллированной воды, перемешивают и закрывают пробкой. На склянку наклеивают этикетку с обозначением содержимого, фамилии и группы студента.

2. Приготовление 50 мл стандартного раствора натрия тетрабората $C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1$ моль/л

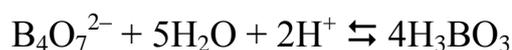
Раствор натрия тетрабората готовят по навеске с точно известной массой кристаллического натрия тетрабората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Необходимую массу рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7),$$

где $C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ – молярная концентрация эквивалента натрия тетрабората, моль/л;

$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – молярная масса эквивалента натрия тетрабората, г/моль, находят на основании уравнения реакции:



V_k ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) – объем приготавливаемого раствора натрия тетрабората, л.

Навеску с рассчитанной массой вначале взвешивают на аптечных весах, переносят в стеклянный бюкс, бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 . Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл.

Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах m_2 . Точную массу навески соли, взятую для приготовления раствора, определяют по разности масс бюкса до и после его опорожнения $m_1 - m_2$. Воронку обмывают струей горячей воды из промывалки, после чего заполняют колбу водой до половины объема. Содержимое колбы перемешивают вращательным движением до полного растворения буры, охлаждают до комнатной температуры и доливают водой до метки, (последние капли добавляют с помощью пипетки). Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, переворачивая ее вверх дном 25 — 30 раз.

Концентрацию приготовленного раствора вычисляют по формулам:

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{V_k \cdot 1000}$$

$$C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k}$$

$$\text{или } T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{1000}$$

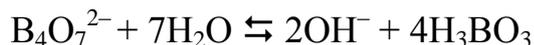
На этикетке колбы обозначают содержимое, фамилию студента, номер группы.

3. Стандартизация раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия

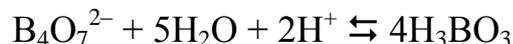
Сущность методики

Стандартизацию проводят путем титрования стандартного раствора натрия тетрабората раствором хлороводородной кислоты.

Приготовленный раствор натрия тетрабората имеет щелочную реакцию вследствие гидролиза



При титровании этого раствора соляной кислотой происходит связывание ионов OH^- в молекулы воды. Суммарное уравнение имеет следующий вид:



В т.э. в растворе находятся натрия хлорид и слабая борная кислота. Хлорид натрия не подвергается гидролизу, поэтому рН в т.э. определяет процесс ионизации борной кислоты. Из суммарного уравнения реакции следует, что на 1 моль натрия тетрабората образуется 4 моль борной кислоты. Поэтому молярная концентрация борной кислоты в т.э. с учетом разбавления раствора в 2 раза равна:

$$C(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0,05 \cdot 4/2 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, рН раствора в т.э. равен:

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a + \text{pC}_a) = 1/2 (9,15 + 1,00) = 5,07$$

Из этого следует, что титрование необходимо проводить с кислотно-основными индикаторами, имеющими показатель титрования рТ, близкий к 5, т.е. с метиловым красным (рТ = 5), метиловым оранжевым (рТ = 4) или со смешанным индикатором (рТ = 4,1).

Методика

3.1. Титрование стандартного раствора натрия тетрабората раствором хлороводородной кислоты

В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 2 мл стандартного раствора тетрабората, добавляют 1 каплю индикатора (метилового оранжевого) и титруют раствором хлороводородной кислоты из бюретки вместимостью 5 мл. Перед работой пипетку ополаскивают раствором натрия тетрабората, бюретку - хлороводородной кислотой, колбу для титрования — дистиллированной водой. Титрование заканчивают при изменении окраски раствора от желтой до золотисто-оранжевой.

Для более точного установления конца титрования следует применять «свидетель». Для его приготовления к 10 мл воды добавляют 1 каплю титранта и 1 каплю индикатора. В конце титрования окраска раствора должна совпадать с окраской «свидетеля».

Вначале проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант к раствору натрия тетрабората порциями по 0,1 мл. После этого повторяют титрование аликвотных долей раствора натрия тетрабората, осторожно, по каплям прибавляя НСl вблизи точки эквивалентности. Раствор НСl в бюретке перед каждым титрованием доливают до «0» деления.

Титрование проводят не менее трех раз. Объем титранта отсчитывают с точностью 0,02 мл. Результаты титрования не должны отличаться между собой более чем на 0,05 мл. В противном случае число операций титрования увеличивают. Для расчета (в этой и во всех последующих работах) берут среднее значение затраченного объема титранта \bar{V} .

Результаты титрования заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты стандартизации раствора хлороводородной кислоты

Индикатор	Объем аликвотной доли $V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, мл	Объем титранта $V(\text{HCl})$, мл	$\bar{V}(\text{HCl})$, мл	$C(\text{HCl})$ моль/л	$T(\text{HCl})$ г/л
Метиловый Оранжевый	2,00				
	2,00				
	2,00				

3.2. Расчет молярной концентрации и титра раствора хлороводородной кислоты

Концентрацию хлороводородной кислоты рассчитывают, используя закон эквивалентов:

$$C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) = C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$$

Отсюда

$$C(\text{HCl}) = \frac{C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{\bar{V}(\text{HCl})}$$

Титр хлороводородной кислоты рассчитывают по формуле:

$$T(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{1000}$$

Молярную массу хлороводородной кислоты находят по табл.4 Справочника Лурье.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Как рассчитать массу навески соли, необходимую для приготовления раствора с заданной концентрацией?
2. Как приготовить разбавленный раствор кислоты из более концентрированного раствора с известной плотностью?
3. Как рассчитать концентрацию стандартного раствора натрия тетрабората, приготовленного по навеске с точно известной массой?
4. Какие индикаторы и почему можно использовать при титровании натрия тетрабората хлороводородной кислотой?
5. Почему нельзя приготовить раствор хлороводородной кислоты с точной концентрацией, а необходимо стандартизировать раствор с приблизительно известной концентрацией?
6. С какой точностью измеряют объем титранта при титровании?
7. Почему титрование натрия тетрабората хлороводородной кислотой лучше проводить со "свидетелем"? Как приготовить «свидетель» для этого анализа?
8. Напишите уравнение реакции взаимодействия раствора натрия тетрабората с серной кислотой. Чему равна молярная масса эквивалента натрия тетрабората в этой реакции?
9. Почему для титрования рекомендуется пользоваться растворами с

молярной концентрацией эквивалента 0,1 и 0,05 моль/л?

10. Какие вещества можно использовать для стандартизации хлороводородной кислоты?
11. Как рассчитывают концентрацию раствора хлороводородной кислоты по результатам титрования?
12. Какую окраску имеет метиловый оранжевый в растворах с $\text{pH} = 2, 4, 7$ и 11 ?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 6. «ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ЩЕЛОЧИ В РАСТВОРЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ЩЕЛОЧИ И КАРБОНАТА В РАСТВОРЕ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ»

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь практически определять массу щелочей в растворе, щелочей и карбонатов при совместном присутствии в растворе.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №6.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – контрольной лабораторной задачи: «Определение количества щелочи в анализируемом растворе» и лабораторной работы: «Определение количества щелочи и карбоната в анализируемом растворе при совместном присутствии».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. Решение расчетных задач.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Титрование анализируемого раствора щелочи стандартным раствором хлороводородной кислоты и расчет содержания щелочи по результатам титрования. Обработка полученных данных

методом математической статистики.

2. Титрование раствора, содержащего смесь щелочи и карбоната, стандартным раствором хлороводородной кислоты, расчет содержания определяемых веществ по результатам титрования.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Построение кривых кислотно-основного титрования.
2. Принцип выбора индикатора для титрования, ошибки титрования.
3. Сущность методики определения массы щелочи и карбоната при совместном присутствии в растворе методом кислотно-основного титрования.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Выполнять все операции титриметрического анализа.
2. Выполнять все виды расчетов массы определяемого вещества по результатам титрования.
3. Рассчитывать молярные массы эквивалента кислот, оснований, солей в реакциях нейтрализации.
4. Рассчитывать рН растворов солей, сильных и слабых кислот, оснований, буферных растворов.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. Хлороводородная кислота $C(HCl) = 0,1$ моль/л, стандартизованная на прошлом занятии;
2. Водный раствор метилового оранжевого (0,1%-ный);
3. Спиртовой раствор фенолфталеина (0,1%-ный).

Учебные таблицы:

1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием;
2. Кривая титрования Na_2CO_3 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Дайте определение понятиям: скачок титрования, кривая титрования.
2. От каких факторов зависит интервал скачка титрования?
3. В каком интервале значений рН лежат скачки титрования при титровании сильного основания сильной кислотой, слабого основания сильной кислотой и слабой кислоты сильным основанием, если концентрации применяемых растворов $C(1/z A) = 0,1$ моль/л?
4. Почему при титровании слабого основания сильной кислотой (и наоборот) точка эквивалентности и точка нейтральности не совпадают?
5. По каким формулам рассчитывают рН растворов сильных и слабых

кислот и оснований?

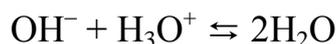
- По каким формулам рассчитывают рН растворов средних и кислых солей, слабых одно- и двухосновных кислот?
- Перечислите виды индикаторных ошибок.
- В чем состоит сущность методики определения массы щелочи в растворе методом кислотно-основного титрования?
- В чем состоит сущность методики определения массы щелочи и карбонатов в растворе при совместном присутствии?
- Напишите в ионной форме уравнение реакции, протекающей при титровании натрия карбоната хлороводородной кислотой.

Лабораторная работа №6.

1. Определение массы щелочи в растворе

Сущность методики

Определение массы щелочи в анализируемом растворе проводят путем его титрования стандартным раствором хлороводородной кислоты:



В точке эквивалентности в растворе присутствует только соль сильной кислоты и сильного основания, поэтому $\text{pH} = 7$. Скачок титрования в данном случае лежит в интервале значений рН от 10 до 4. Поэтому титрование можно проводить с индикаторами метиловым оранжевым ($\text{pT} = 4$) или фенолфталеином ($\text{pT} = 9$).

Методика

1.1. Титрование щелочи раствором хлороводородной кислоты

Студент получает от преподавателя контрольную задачу в мерной колбе вместимостью 25 мл. Содержимое колбы разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 2 мл приготовленного раствора, добавляют 1 каплю раствора индикатора метилового оранжевого и титруют из бюретки раствором хлороводородной кислоты до перехода окраски из желтой в золотисто-оранжевую. При титровании пользуются раствором «свидетеля».

Титрование проводят не менее 5-ти раз. Результаты титрования заносят в табл. 2, для расчета массы щелочи берут среднее значение объема титранта \bar{V} (HCl).

Таблица 2

Результаты титрования раствора гидроксида натрия

№ п/п	Объем аликвотной доли $V(\text{NaOH})$, мл	Объем титранта $V(\text{HCl})$, мл	\bar{V} (HCl)
1.	2,00		
2.	2,00		

3.	2,00		
4.	2,00		
5.	2,00		

1.2. Расчет массы щелочи

Массу щелочи в анализируемом растворе рассчитывают двумя способами:

1.2.1. С использованием титриметрического фактора пересчета титранта

— рассчитывают теоретический титр раствора соляной кислоты по щелочи:

$$t(\text{HCl/NaOH})_{\text{теор}} = \frac{C(\text{HCl})_{\text{теор}} \cdot M(\text{NaOH})}{1000}$$

где $C(\text{HCl})_{\text{теор}} = 0,1000$ моль/л.

— рассчитывают поправочный коэффициент титранта:

$$F_{0,1} = \frac{C(\text{HCl})}{C(\text{HCl})_{\text{теор}}}$$

где $C(\text{HCl})$ – практическая молярная концентрация кислоты, используемой в анализе.

— рассчитывают массу щелочи в анализируемом растворе:

$$m(\text{NaOH}) = t(\text{HCl/NaOH})_{\text{теор}} \cdot F_{0,1} \cdot \bar{V}(\text{HCl}) \frac{V_k(\text{NaOH})}{V_n(\text{NaOH})}$$

1.2.2. С использованием молярной концентрации титранта

- рассчитывают молярную концентрацию щелочи в анализируемом растворе:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl})}{V_i(\text{NaOH})}$$

- рассчитывают массу щелочи в анализируемом растворе:

$$m(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_k(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl})}{V_i(\text{NaOH})} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_k(\text{NaOH})$$

Молярную массу $M(\text{NaOH})$ находят по табл. 4 справочника Лурье.

1.3. Статистическая обработка результатов анализа

Руководствуясь материалами [2], кн. 2, с.7-25, рассчитывают значения массы щелочи в колбе, соответствующие результатам пяти титрований, среднее значение массы щелочи в колбе (\bar{m}), отклонение d_i и квадраты отклонений. Результаты заносят в таблицу отклонений (табл. 3).

Таблица 3

Таблица отклонений

m_i	$d_i = m_i - \bar{m}$	d_i^2
1.		
2.		
3.		
4.		
5.		

Затем рассчитывают сумму квадратов отклонений $\left(\sum_i d_i^2\right)$, определяют стандартные отклонения (S), полуширину доверительного интервала среднего $\Delta \bar{m}$ (при $n=5$ и $p=0,95$), рассчитывают относительную ошибку среднего $\bar{\varepsilon}$. Полученные результаты представляют в виде итоговой таблицы.

Таблица 4

Итоговая таблица

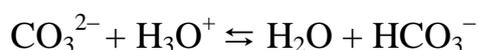
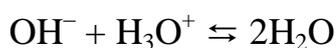
m_i, , , ,
n	5
\bar{m}	
S	
$\Delta \bar{m}$	
$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	
$\bar{\varepsilon}$	

2. «Определение массы щелочи и карбонатов при совместном присутствии»

Сущность методики

Щелочи NaOH и KOH и их растворы обычно содержат примеси соответствующих карбонатов. Эти вещества могут быть отдельно определены титрованием раствора стандартным раствором хлороводородной кислоты с двумя индикаторами.

Сначала оттитровывают щелочь и половину карбоната (до гидрокарбоната):



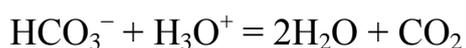
Величина pH полученного раствора определяется при этом присутствием HCO_3^- ионов и равна:

$$pH = 1/2 (pK_{a_1} + pK_{a_2}) = 1/2 (6,35 + 10,32) = 8,34$$

Поэтому первое титрование ведут с фенолфталеином ($pT = 9$).

Объем титранта при этом титровании $V_1(\text{HCl})$ эквивалентен всей щелочи и половине карбоната, присутствующих в растворе.

При дальнейшем добавлении кислоты происходит превращение гидрокарбонат-иона в угольную кислоту. Затраченный при этом объем титранта эквивалентен второй половине карбонатов, присутствующих в растворе:



Величина pH полученного раствора определяется присутствием угольной кислоты и равна:

$$pH = 1/2 (pK_{a_1} + pC_a) = 1/2 (6,35 + 2) = 4,18$$

Молярная концентрация угольной кислоты зависит от количества карбоната и может немного отличаться от 10^{-2} моль/л, однако это не вносит большой ошибки в расчет величины pH.

В соответствии с полученным значением pH второе титрование ведут с метиловым оранжевым ($pT = 4$). Объем титранта, израсходованный при титровании с двумя индикаторами, $V_2(\text{HCl})$ эквивалентен щелочи и всему карбонату, присутствующим в растворе. Поэтому объем $V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})$ равен объему титранта, эквивалентному половине карбоната, а объем $2[V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})]$ – объему титранта, эквивалентному всему карбонату, присутствующему в растворе. Отсюда объем титранта, эквивалентный щелочи, равен:

$$V_2(\text{HCl}) - 2[V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})] = 2V_1(\text{HCl}) - V_2(\text{HCl})$$

Методика

2.1. Титрование анализируемого раствора хлороводородной кислотой

Полученную контрольную задачу в мерной колбе вместимостью 25 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 2 мл анализируемого раствора ($V_{\text{п}}$), добавляют одну каплю раствора фенолфталеина и титруют раствором хлороводородной кислоты до исчезновения розовой окраски. Записывают объем кислоты, затраченный при титровании с индикатором фенолфталеином $V_1(\text{HCl})$. Затем в ту же колбу для титрования добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого и продолжают титровать до перехода окраски из желтой в оранжевую. Записывают суммарный объем кислоты $V_2(\text{HCl})$, затраченный на титрование с двумя индикаторами. Титрование проводят не менее пяти раз, беря из расчета среднее значение объемов.

Полученные результаты заносят в табл. 5.

Результаты титрования раствора гидроксида натрия и карбоната натрия при совместном присутствии

№ п/п	Объем аликвотной доли анализируемого раствора, мл	Объем титранта, мл			
		V_1 (HCl)	V_2 (HCl)	$2[V_2$ (HCl) – V_1 (HCl)]	$2V_1$ (HCl) – V_2 (HCl)
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
\bar{V}_1 (HCl) = \bar{V}_2 (HCl) = $2[\bar{V}_2$ (HCl) – \bar{V}_1 (HCl)] = $2\bar{V}_1$ (HCl) – \bar{V}_2 (HCl)					

2.2. Расчет массы щелочи и карбоната, присутствующих в растворе

Примечание: При определении щелочи и карбонатов при совместном присутствии массу NaOH рассчитывают с точностью до третьей цифры после запятой, а массу карбоната – до второй цифры после запятой.

Массу щелочи в растворе рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot [2\bar{V}_1(\text{HCl}) - \bar{V}_2(\text{HCl})]}{V_i} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V_k (p - p)$$

Массу натрия карбоната в той же задаче рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot 2[\bar{V}_2(\text{HCl}) - \bar{V}_1(\text{HCl})]}{V_i} \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_k (p - p)$$

Молярную массу $M(\text{NaOH})$ и молярную массу эквивалента $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ находят по табл. 4 Справочника Лурье.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие индикаторы можно использовать при титровании раствора щелочи раствором хлороводородной кислоты?
2. Какие индикаторы применяют при титровании слабого основания сильной кислотой?
3. Почему при титровании сильной кислоты щелочью лучше пользоваться в качестве индикатора метиловым оранжевым или метиловым красным, чем фенолфталеином?
4. Какие индикаторные ошибки имеют место при титровании гидроксида натрия хлороводородной кислотой с метиловым

- оранжевым и фенолфталеином?
5. Какие индикаторные ошибки имеют место при титровании уксусной кислоты гидроксидом натрия в присутствии фенолфталеина?
 6. По какой формуле рассчитывают содержание щелочи по результатам титрования аликвотной доли раствора стандартным раствором хлороводородной кислоты?
 7. По какой формуле рассчитывают содержание щелочи и карбонатов при совместном присутствии по результатам титрования аликвотной доли раствора стандартным раствором хлороводородной кислоты последовательно в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилового оранжевого?
 8. Чему равны молярные массы эквивалента натрия карбоната в реакции нейтрализации натрия карбоната хлороводородной кислотой при титровании с индикатором метиловым оранжевым и с фенолфталеином?
 9. Каков физический смысл величин $C(1/z A) \cdot V(A) \cdot M(1/z A)$; $C(1/z A) \cdot V(A)$?
 10. По какой формуле рассчитывают стандартное отклонение результатов единичного измерения? Что характеризует эта величина?
 11. По какой формуле рассчитывают доверительный интервал среднего значения?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 7: КОНТРОЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ ЗАДАЧА №1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ АММИАКА В РАСТВОРАХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь практически определять массу аммиака в растворах, аммониевых солей методом кислотно-основного титрования.

План занятия:

1. Модульная контрольная №4.
2. Объяснение преподавателем темы занятия, техники выполнения

экспериментальной контрольной задачи и оформления лабораторного журнала.

3. Выполнение эксперимента – контрольной задачи №1: «Определение массы аммиака в растворах аммониевых солей».

4. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.

5. Проверка результатов, составление и защита отчетов.

6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.

Количество часов: 5 ч.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Определение аммиака в растворе аммониевой соли обратным и косвенным титрованием.
2. Письменная контрольная работа по теме «Метод кислотно-основного титрования».

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Сущность метода косвенного и обратного титрования.
2. Сущность методики определения аммиака в растворах аммониевых солей.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Выполнять все виды расчетов, применяемых в титриметрическом анализе при проведении кислотно-основного титрования.
2. Решать типовые расчетные задачи по теме "Кислотно-основное титрование".

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. Хлороводородная кислота $C(HCl) = 0,1$ моль/л, стандартизованная на предыдущем занятии.
2. Стандартный раствор гидроксида натрия $C(NaOH) = 0,1$ моль/л.
3. Водный раствор формальдегида (40%-ный), не содержащий примеси органических кислот.
4. Красная лакмусовая бумага.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Как проводят стандартизацию раствора гидроксида натрия?
2. В чем состоит сущность метода обратного титрования? Разберите на примере определения аммиака в солях аммония.
3. В чем состоит сущность метода косвенного титрования? Разберите на примере формальдегидного метода определения аммиака в солях аммония.
4. Напишите реакцию разложения иона аммония под воздействием

щелочи.

5. Как рассчитать водородную и гидроксидную ошибки титрования?

Прямые методы определения аммиака в водных растворах солей аммония отсутствуют. Существует несколько косвенных способов определения аммиака в аммониевых солях. Для анализа чистых солей, не содержащих примесей кислот и мешающих солей, наиболее пригодными являются метод обратного титрования и формальдегидный метод.

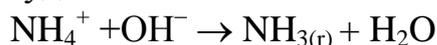
Лабораторная работа №7.

Методика

1. Определение массы аммиака в солях аммония обратным титрованием

Сущность методики

К анализируемому раствору соли аммония, например, NH_4Cl добавляют в избытке точно известное количество стандартного раствора гидроксида натрия. После удаления аммиака кипячением раствора



избыток щелочи оттитровывают стандартным раствором хлороводородной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Молярную концентрацию соли аммония рассчитывают из соотношения, связывающего количества реагирующих веществ:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) + n(\text{HCl}),$$

$$C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot V(\text{NH}_4\text{Cl}) + C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_{\text{r}}(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

где $V_{\text{r}}(\text{NH}_4\text{Cl})$ – объем раствора соли аммония для титрования;
 $C(\text{NaOH})$ и $V(\text{NaOH})$ – концентрация и объем раствора щелочи, взятой в избытке;

$C(\text{HCl})$ и $V(\text{HCl})$ – концентрация и объем хлороводородной кислоты, затраченной на титрование;

$C(\text{NH}_4\text{Cl})$ – концентрация соли, моль/л.

Массу аммиака в анализируемом растворе рассчитывают по формуле;

$$m(\text{NH}_3) = C(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot M(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{k}}(\text{NH}_4\text{Cl})$$

Понятно, что указанное соотношение справедливо только для солей одноосновных кислот.

1.1. Разложение соли аммония и удаление аммиака с последующим титрованием избытка гидроксида натрия раствором хлороводородной кислоты

Полученную от преподавателя контрольную задачу в мерной колбе вместимостью 25 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 1 мл приготовленного раствора, добавляют из бюретки 2 мл стандартного раствора гидроксида натрия, предварительно стандартизированного по хлороводородной кислоте. Колбу нагревают на асбестовой сетке пламенем газовой горелки до кипения, после чего кипятят еще 5-10 минут, не допуская разбрызгивания, до получения отрицательной реакции на аммиак.

Полноту удаления аммиака проверяют, держа над паром влажную розовую лакмусовую бумажку, которая не должна синеть. Содержимое колбы охлаждают, обмывая стенки колбы водой до восстановления первоначального объема раствора и титруют стандартным раствором хлороводородной кислоты с одной каплей индикатора метилового оранжевого до золотисто-оранжевой окраски раствора. Титрование проводят не менее пяти раз.

1.2. Расчет массы аммиака в растворе соли аммония

Массу аммиака в анализируемом растворе аммониевой соли рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{соли})} \cdot M(\text{NH}_3) \cdot V_k(\text{соли})$$

По полученным данным рассчитывают водородную ошибку титрования гидроксида натрия хлороводородной кислотой с метиловым оранжевым:

$$X_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot V_2 \cdot 100\%}{C(\text{NaOH}) \cdot V_1}$$

где V_1 и V_2 – начальный и конечный объемы титруемого раствора, л.

Молярная концентрация гидроксида натрия в титруемом растворе была равна:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V_1}$$

Подставив это выражение в формулу для расчета водородной ошибки, получим:

$$X_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{10^{-\text{pT}} \cdot V_2}{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})} \cdot 100\%$$

2. Определение массы аммиака в растворе соли аммония формальдегидным методом (косвенное титрование)

Сущность методики

При взаимодействии солей аммония с избытком формальдегида CH_2O в водном растворе образуется гексаметиленetetрамин (уротропин) и выделяется эквивалентное количество сильной кислоты:



Выделившуюся кислоту (заместитель) титруют стандартным раствором натрия гидроксида с индикатором фенолфталеином (гексаметилентетрамин – основание, поэтому точка эквивалентности соответствует щелочной среде). Объем щелочи, пошедшей на титрование кислоты, эквивалентен содержанию аммиака в соли аммония.

Методика

2.1. Замещение иона аммония эквивалентным количеством сильной кислоты и титрование последней раствором гидроксида натрия

В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 2 мл анализируемого раствора, добавляют 1 мл раствора формальдегида, выдерживают 1–2 мин, затем добавляют 1 каплю фенолфталеина и титруют стандартным раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

2.2. Расчет массы аммиака в растворе соли аммония

Массу аммиака рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_n(\text{соли})} \cdot M(\text{NH}_3) \cdot V_k(\text{соли})$$

По результатам титрования можно вычислить гидроксидную ошибку титрования сильной кислоты раствором щелочи в присутствии фенолфталеина:

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14 - \text{pT})} \cdot V_2 \cdot 100\%}{C(\text{H}^+) \cdot V_1}$$

Молярная концентрация ионов водорода в титруемом растворе была равна:

$$C(\text{H}^+) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V_1}$$

Подставляя это выражение в формулу для расчета гидроксидной ошибки, получим:

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-(14 - \text{pT})} \cdot V_2 \cdot 100\%}{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Можно ли использовать формальдегидный метод определения

аммиака в растворе солей аммония, содержащем примесь кислот?
Ответ мотивируйте.

2. Можно ли использовать обратное титрование для определения аммиака в растворе солей аммония, содержащих посторонние соли и кислоты?
Ответ мотивируйте.

3. Объясните, почему титрование раствора кислоты раствором щелочи в присутствии уротропина необходимо проводить с индикатором фенолфталеином, но нельзя проводить с метиловым оранжевым?

4. Почему раствор формальдегида нейтрализуют щелочью перед использованием в работе?

5. Как удаляют аммиак из раствора соли аммония?

6. Как определяют полноту удаления аммиака из раствора соли аммония?

7. По какой формуле подсчитывают массу аммиака в растворе при обратном титровании?

8. Почему при титровании хлороводородной кислоты щелочью в присутствии фенолфталеина через некоторое время после окончания титрования розовая окраска раствора исчезает?

9. По какой формуле рассчитывают массу аммиака в соли аммония при косвенном титровании (формальдегидный метод)?

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 8: МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: на основе знаний теории процессов окисления и восстановления и навыков работы по титриметрическим методам анализа уметь обоснованно выбирать и использовать метод окислительно-восстановительного титрования для определения окислителей и восстановителей.

Знание теории и практики методов окислительно-восстановительного титрования необходимо для последующего изучения инструментальных методов анализа, изучения физической и токсикологической химии, заводской и аптечной технологии лекарств, практической деятельности провизора.

Изучаемые методы окислительно-восстановительного титрования являются фармакопейными. С использованием этих методов согласно ГФ XI издания определяют многие лекарственные вещества: калия перманганат, йод, перекись водорода, мышьяк(III), новокаин, стрептоцид и т.п. При судебно-химических исследованиях в биологических объектах определяют сурьму(III), мышьяк(III), фенолы, крезолы и т.д.

**Тема занятия: ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РАСТВОРЕ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖЕЛЕЗА(II) В РАСТВОРЕ И В
СУХОМ ОБРАЗЦЕ**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь выполнять определение восстановителей в растворе методом прямого перманганатометрического титрования.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №8.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №8: «Определение массы пероксида водорода в растворе» и «Определение массовой доли железа (II) в растворе и сухом образце».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.

Количество часов: 5 ч.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Приготовление раствора перманганата калия с заданной концентрацией путем разбавления более концентрированного раствора.
2. Приготовление стандартного раствора натрия оксалата по навеске с точно известной массой; расчет молярной концентрации эквивалента и титра приготовленного раствора.
3. Стандартизация раствора перманганата калия по раствору натрия оксалата.
4. Определение массы водорода пероксида в растворе.
5. Определение массовой доли железа(II) в растворе и в сухом образце.
6. Статистическая обработка результатов анализа.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Основные понятия окислительно-восстановительных процессов, окислительно-восстановительные потенциалы редокс-систем,

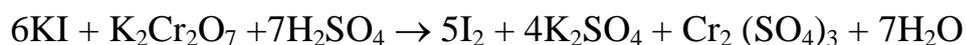
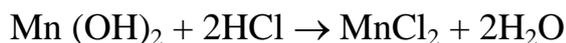
- уравнение Нернста.
2. Методика построения кривых окислительно-восстановительного титрования.
 3. Сущность и условия перманганатометрического титрования.
 4. Примеры перманганатометрического определения восстановителей.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций.
2. Рассчитывать молярные массы эквивалента калия перманганата, водорода пероксида, солей железа(II) в реакциях окисления-восстановления.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными?
2. Дайте определение понятиям: окисление, восстановление, окислитель, восстановитель.
3. Какие из приведенных ниже уравнений реакций являются окислительно-восстановительными?



Укажите в них окислитель и восстановитель.

4. Допишите следующие реакции, расставьте в них коэффициенты, используя метод электронно-ионного баланса:



5. Чему равна молярная масса эквивалента калия перманганата, калия дихромата, железа(II) сульфата, водорода пероксида, натрия нитрита, щавелевой кислоты в вышеперечисленных реакциях?
6. Почему стандартный раствор калия перманганата не может быть приготовлен по навеске с точно известной массой?
7. Какие процессы протекают в свежеприготовленном растворе калия перманганата?
8. Почему растворы калия перманганата хранят в темных склянках?
9. Какие вещества можно определять прямым перманганатометрическим титрованием?
10. От каких факторов зависит реальный потенциал окислительно-восстановительной пары? Напишите уравнения Нернста.
11. Какие величины используют для оценки точности результатов

анализа? Как вычисляют эти величины?

Лабораторная работа №8.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. Натрия оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
2. Раствор калия перманганата $\text{C} (1/5 \text{KMnO}_4) = 0,5$ моль/л.
3. Раствор серной кислоты $\text{C} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л.

1. Приготовление 50 мл стандартного раствора натрия оксалата

$\text{C} (1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx 0,05$ моль/л

Необходимую массу натрия оксалата рассчитывают по формуле:

$$m (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \text{C} (1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M (1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_k (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

Молярную массу эквивалента натрия оксалата определяют, исходя из полуреакции:



и пользуясь табл. 4 Справочника Лурье.

Стандартный раствор натрия оксалата готовят в мерной колбе вместимостью 50 мл по точной навеске, взятой на аналитических весах, как описано ниже:

Навеску с рассчитанной массой вначале взвешивают на аптечных весах, переносят в стеклянный бюкс и бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 . Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл.

Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах m_2 . Точную массу навески соли, взятую для приготовления раствора, определяют по разности масс бюкса до и после его опорожнения $m_1 - m_2$. Воронку обмывают струей воды из промывалки, после чего заполняют колбу водой до половины объема. Содержимое колбы перемешивают вращательным движением до полного растворения соли, и доливают водой до метки, (последние капли добавляют с помощью пипетки). Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, переворачивая ее вверх дном 25 – 30 раз.

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и титр приготовленного раствора.

2. Приготовление 50 мл раствора перманганата калия

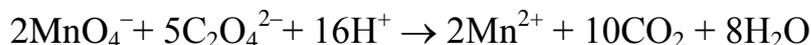
$\text{C} (1/5 \text{KMnO}_4) \approx 0,05$ моль/л

Раствор перманганата калия готовят разбавлением концентрированного раствора $\text{C} (1/5 \text{KMnO}_4) = 0,5$ моль/л.

3. Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия

Сущность методики

Аликвотную долю натрия оксалата титруют раствором калия перманганата в сернокислой среде при 70–80°C до появления слабо розовой окраски:



Реакция является автокаталитической и ускоряется катионами Mn^{2+} . По результатам титрования рассчитывают концентрацию титранта.

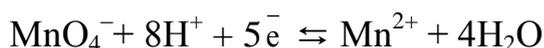
Методика

3.1. Титрование натрия оксалата раствором калия перманганата

В колбу для титрования отбирают пипеткой 2 мл стандартного раствора натрия оксалата, добавляют с помощью цилиндра 2 мл раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, смесь нагревают до температуры 70–80°C (до появления паров) и титруют раствором калия перманганата. Первые капли титранта обесцвечиваются медленно, а последующие мгновенно. Титрование проводят до появления устойчивого розового окрашивания раствора от одной капли титранта, не исчезающего в течение одной минуты. Отсчет уровня титранта в бюретке проводят по верхнему мениску.

3.2. Расчет молярной концентрации и титра раствора калия перманганата По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и титр раствора KMnO_4 .

Молярную массу эквивалента KMnO_4 определяют, исходя из полуреакции:



и пользуясь табл. 4 Справочника Лурье.

4. Определение восстановителей в растворе

Сущность методики

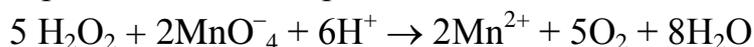
Аликвотную долю анализируемого раствора восстановителя титруют раствором калия перманганата в сернокислой среде до появления устойчивой окраски.

По результатам титрования рассчитывают массу восстановителя в анализируемом растворе.

4.1. Определение массы водорода пероксида в растворе

Методика

В основе определения лежит реакция:



Полученную контрольную задачу в мерной колбе вместимостью 25 мл доводят водой до метки и тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают пипеткой 2 мл анализируемого раствора, добавляют пипеткой 2 мл

раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л и титруют раствором калия перманганата до появления устойчивой розовой окраски.

Титрование проводят не менее пяти раз. Молярную массу эквивалента пероксида водорода определяют, исходя из полуреакции:

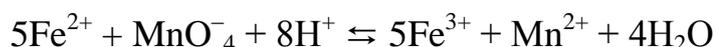


и пользуясь **табл. 4** Справочника Лурье.

Рассчитывают массу водорода пероксида в растворе. Статистическую обработку результатов анализа проводят в соответствии с рекомендациями [2], кн. 2, с. 7-25.

4.2. Определение массы железа(II) в растворе соли

В основе определения лежит реакция:



Методика

В полученную в мерной колбе вместимостью 25 мл контрольную задачу добавляют мерным цилиндром 10 мл раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, доводят раствор до метки и перемешивают. В колбу для титрования отбирают пипеткой 2 мл приготовленного раствора соли железа(II) и титруют раствором калия перманганата. Рассчитывают массу железа(II) в растворе. Полученные результаты обрабатывают методом математической статистики.

4.3. Определение массы железа(II) в сухом образце соли железа(II)

Методика

Готовят раствор анализируемой соли железа с примерной молярной концентрацией $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,05$ моль/л. Необходимую массу навески рассчитывают по формуле:

$$m(\text{соли}) = \frac{C(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_k \cdot 100\%}{W\%(\text{Fe}^{2+})}$$

Массовая доля железа $W\% (\text{Fe}^{2+})$ в контрольных образцах солей железа колеблется в пределах 10–13%.

Навеску образца соли железа(II) взвешивают в бюксе на аналитических весах и переносят при помощи воронки в мерную колбу вместимостью 25 мл. Для предотвращения гидролиза соли добавляют мерным цилиндром 10 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/л. После растворения соли объем раствора доводят водой до метки и перемешивают. Далее поступают, как описано выше при определении железа(II) в растворе соли.

Расчет массовой доли железа в анализируемом образце проводят по формуле:

$$W\% = \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}) \cdot V_k \cdot 100\%}{V_{\Pi}(\text{Fe}^{2+}) \cdot m},$$

где m — масса навески анализируемого образца соли, г.

Внимание! После окончания работы неиспользованный раствор перманганата сдать лаборанту. Бюретку промыть и залить водой.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Как рассчитывают массу навески натрия оксалата, необходимую для приготовления стандартного раствора?
2. Как рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и титр стандартного раствора натрия оксалата, приготовленного по точной навеске?
3. Как отсчитывают уровень раствора калия перманганата в бюретке в процессе титрования?
4. Почему при титровании горячего раствора натрия оксалата калия перманганатом первые капли титранта обесцвечиваются медленно?
5. Какую кислоту используют для подкисления при этом титровании?
6. По каким формулам рассчитывают молярную концентрацию и титр калия перманганата по результатам титрования?
7. По какой формуле рассчитывают массу водорода пероксида в растворе по результатам прямого перманганатометрического титрования?
8. Как рассчитать необходимую для анализа перманганатометрическим методом массу навески соли железа(II)?
9. Почему при растворении навески соли железа(II) в воде раствор подкисляют серной кислотой?
10. Можно ли определять методом перманганатометрического титрования окислители?

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 9. ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И МЕДИ(II) В РАСТВОРЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь использовать косвенное йодометрическое титрование (титрование заместителя) для определения окислителей.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №9.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №9 «Определение массы пероксида водорода и меди (II) в растворе».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. На основании лекционного материала решение расчетных задач.

Количество часов: 5 ч.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Приготовление стандартного раствора калия дихромата по навеске с точно известной массой, расчет молярной концентрации и титра.
2. Приготовление раствора натрия тиосульфата с заданной концентрацией путем разбавления более концентрированного раствора известной концентрации.
3. Стандартизация раствора натрия тиосульфата по дихромату калия.
4. Применение метода косвенного йодометрического титрования для определения массы водорода пероксида и массы меди(II) в растворе.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Основные сведения по косвенному йодометрическому титрованию:
 - уравнения используемых реакций;
 - титрант, его приготовление, стандартизация;
 - условия титриметрического определения окислителей.
2. Определение окислителей косвенным методом йодометрического титрования.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять уравнения реакций йода с натрия тиосульфатом, ионов меди (II), дихромат-ионов и водорода пероксида с йодид-ионами.
2. Рассчитывать молярные массы эквивалента натрия тиосульфата, калия дихромата и меди(II) в йодометрических определениях.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Назовите титрант, применяемый в йодометрическом определении окислителей.
2. Как стандартизуют раствор натрия тиосульфата?
3. Какой индикатор применяют при йодометрических определениях

- окислителей?
4. В чем состоит сущность косвенного йодометрического метода? Какие вещества можно определять этим методом? Приведите примеры.
 5. Напишите уравнения реакции взаимодействия между:
 - йодом и натрия тиосульфатом;
 - калия дихроматом и калия йодидом;
 - меди(II) сульфатом и калия йодидом;
 - пероксидом водорода и калия йодидом.
 6. Чему равны молярные массы эквивалента йода, натрия тиосульфата, водорода пероксида, калия дихромата и меди(II) в вышеприведенных реакциях?

Лабораторная работа №9

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы

1. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$;
2. Раствор натрия тиосульфата $C(Na_2S_2O_3) = 0,5$ моль/л;
3. Раствор крахмала (0,2%-ный);
4. Раствор калия иодида (10%-ный, не содержащий примеси KIO_3);
5. Раствор серной кислоты 1 моль/л;
6. Раствор аммония молибдата (10%-ный).

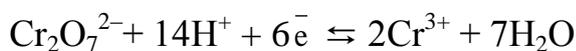
1. Приготовление 50 мл стандартного раствора калия дихромата

$C(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \approx 0,05$ моль/л

Необходимую массу калия дихромата рассчитывают по формуле:

$$m(K_2Cr_2O_7) = C(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \cdot M(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \cdot V_k$$

Молярную массу эквивалента калия дихромата вычисляют, исходя из полуреакции:



и пользуясь **табл. 4** Справочника Лурье.

Стандартный раствор калия дихромата готовят в мерной колбе на 50 мл по точной навеске:

Навеску с рассчитанной массой вначале взвешивают на аптечных весах, переносят в стеклянный бюкс и бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 . Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл.

Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах m_2 . Точную массу навески соли, взятую для приготовления раствора, определяют по разности масс бюкса до и после его опорожнения

$m_1 - m_2$. Воронку обмывают струей воды из промывалки, после чего заполняют колбу водой до половины объема. Содержимое колбы перемешивают вращательным движением до полного растворения соли, и доливают водой до метки, (последние капли добавляют с помощью пипетки). Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, переворачивая ее вверх дном 25 – 30 раз.

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента и титр приготовленного раствора калия дихромата.

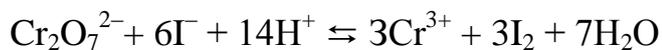
2. Приготовление 50 мл раствора тиосульфата натрия С ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) \approx 0,05 моль/л

Раствор натрия тиосульфата готовят в темной склянке путем разбавления раствора с концентрацией С ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) \approx 0,5 моль/л.

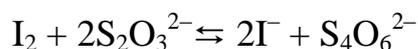
3. Стандартизация раствора натрия тиосульфата по дихромату калия

Сущность методики

В основе стандартизации натрия тиосульфата по калия дихромату лежит косвенное йодометрическое титрование. Аликвотную долю стандартного раствора калия дихромата обрабатывают избытком раствора калия йодида в кислой среде, в результате чего выделяется масса йода, эквивалентная калия дихромату:

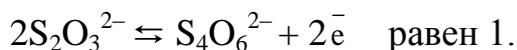


Выделившийся йод оттитровывают раствором натрия тиосульфата:



в присутствии индикатора крахмала, вводя его в конце титрования, т.к. крахмал образует с йодом достаточно прочное адсорбционное соединение. Рассчитывают молярную концентрацию натрия тиосульфата.

Фактор эквивалентности натрия тиосульфата в соответствии с уравнением полуреакции:



Методика

В колбу для титрования вместимостью 25 мл мерной пипеткой отбирают 2 мл стандартного раствора калия дихромата, добавляют цилиндром при перемешивании 1 мл серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, 1 мл 10%-ного раствора калия йодида, накрывают колбу часовым стеклом и ставят на 10 мин в темное место. За это время дихромат-ион количественно реагирует с йодид-ионом с выделением эквивалентного количества йода. Выделившийся йод титруют раствором натрия тиосульфата до зеленовато-желтой окраски.

Разбавляют раствор водой приблизительно в 2 раза, добавляют 10 капель раствора крахмала и продолжают титровать по каплям при тщательном перемешивании раствора до исчезновения синей окраски крахмала.

Раствор после окончания титрования имеет бледно-зеленый цвет из-за присутствия катионов трехвалентного хрома.

Количество йода, которое оттитровывается тиосульфатом, эквивалентно количеству калия дихромата, поэтому молярную концентрацию раствора натрия тиосульфата рассчитывают по формуле:

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

Затем рассчитывают титр раствора натрия тиосульфата:

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000}$$

4. Определение окислителей косвенным йодометрическим титрованием (титрование заместителя)

Сущность методики

К аликвотной доле окислителя добавляют избыток раствора калия йодида. Выделившийся йод (количество которого эквивалентно окислителю) оттитровывают раствором натрия тиосульфата в присутствии индикатора крахмала, который добавляют незадолго до окончания титрования. По результатам титрования рассчитывают массу окислителя в анализируемом растворе.

4.1. Определение массы водорода пероксида в растворе

Методика

Полученную от преподавателя контрольную задачу в мерной колбе вместимостью 25 мл разбавляют дистиллированной водой, доводят до метки и перемешивают. В колбу для титрования отбирают пипеткой 2 мл полученного раствора, добавляют цилиндром при перемешивании 2 мл раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, 2 мл 10%-ного раствора калия йодида и 1 каплю аммония молибдата (катализатор).

Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 10 мин.

При этом выделяется йод:



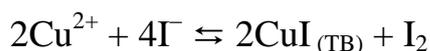
Выделившийся йод титруют раствором натрия тиосульфата до соломенно-желтой окраски, после чего прибавляют 5 капель раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Рассчитывают массу водорода пероксида в анализируемом растворе.

4.2. Определение массы меди(II) в растворе

Методика

Полученную от преподавателя контрольную задачу в мерной колбе вместимостью 25 мл разбавляют дистиллированной водой, доводят до метки и перемешивают. В колбу для титрования отбирают 2 мл полученного раствора, добавляют 2 мл 10%-ного раствора калия йодида и 1 мл раствора

серной кислоты с концентрацией 1 моль/л, накрывают часовым стеклом и оставляют стоять 10 мин в темном месте. При этом выделяется йод:



Выделившийся йод титруют раствором натрия тиосульфата до бледно-желтой окраски, прибавляют 5-6 капель раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Рассчитывают массу меди в анализируемом растворе.

ВНИМАНИЕ! Раствор натрия тиосульфата сохранить до следующих занятий!

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие процессы протекают в растворе натрия тиосульфата при хранении? Напишите соответствующие уравнения реакций.
2. Почему стандартный раствор натрия тиосульфата нельзя приготовить по навеске с точно известной массой?
3. Как проводят стандартизацию раствора натрия тиосульфата по калия дихромату? Напишите соответствующие уравнения реакций.
4. С какой целью при стандартизации натрия тиосульфата по калия дихромату раствор перед титрованием разбавляют дистиллированной водой?
5. Почему растворы натрия тиосульфата, иодида калия хранят в темных склянках?
6. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе йодометрического определения окислителей: водорода пероксида, меди(II).
7. Почему при определении окислителей йодометрическим методом исследуемые растворы после добавления избытка калия иодида закрывают часовым стеклом и оставляют на некоторое время в темном месте? Почему KI прибавляют в избытке?
8. Как рассчитывают массу водорода пероксида, меди(II) при определении их косвенным йодометрическим титрованием?
9. Почему раствор калия иодида нельзя использовать в качестве титранта для определения окислителей?

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 10. ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь выполнять дихроматометрическое определение железа в растворе.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №10.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №10: «Дихроматометрическое определение массы железа в растворе».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.
7. На основании лекционного материала решение расчетных задач.

Количество часов: 5 ч.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Приготовление 0,1 н. стандартного раствора дихромата калия.
2. Расчет молярной концентрации эквивалента и титра приготовленного раствора.
3. Расчет массы железа в образце по результатам титрования.
4. Тестируемый контроль знаний по теме.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Основные сведения по дихроматометрическому титрованию:
 - уравнения реакций, лежащих в основе метода дихроматометрии;
 - титрант, его приготовление и стандартизация.
2. Метод дихроматометрического определения массы железа в растворе.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять уравнения реакций, лежащих в основе дихроматометрического титрования.
2. Рассчитывать молярную массу эквивалента дихромата калия при взаимодействии его с железом(II).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. На чем основано дихроматометрическое титрование восстановителей?

2. Чему равна молярная масса эквивалента дихромата калия при взаимодействии его с железом(II)?

3. В чем преимущества дихромата калия перед перманганатом калия?

4. В чем дихроматометрическое титрование уступает перманганатометрическому?

5. Что такое редокс-индикаторы?

6. Как производят хроматометрическое определение железа (II)? Что при этом служит индикатором? Зачем к раствору прибавляют ортофосфорную кислоту?

Лабораторная работа №10

1. СУЩНОСТЬ ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Дихроматометрическое титрование — один из методов окислительно-восстановительного титрования, основанный на использовании дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в качестве окислителя. При действии на восстановители дихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ приобретает шесть электронов и восстанавливается до Cr^{3+} :



Следовательно, молярная масса эквивалента дихромата калия равна $\frac{1}{6}$ молярной массы. Из уравнения реакции видно, что восстановление анионов $Cr_2O_7^{2-}$ до катионов Cr^{3+} происходит в присутствии ионов H^+ . Поэтому титруют дихроматом в кислой среде. Окислительно-восстановительный потенциал системы $Cr_2O_7^{2-} \leftrightarrow 2Cr^{3+}$ составляет 1,36 В при $[H^+] = 1$ моль/л. Следовательно, в кислой среде дихромат калия является сильным окислителем. Поэтому дихроматометрию успешно применяют для определения почти всех восстановителей, определяемых перманганатометрически. Дихроматометрия имеет даже некоторые преимущества перед перманганатометрией.

Дихромат калия легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией. Поэтому стандартный раствор его готовят растворением точной навески. Растворы дихромата калия чрезвычайно устойчивы при хранении в закрытых сосудах; он не разлагается даже при кипячении подкисленного раствора и практически не изменяется при стоянии раствора. Кроме того, дихромат калия труднее, чем перманганат, восстанавливается органическими веществами. Поэтому он не окисляет случайные примеси органических веществ. Этим также обуславливается постоянство его титра в

растворе. Дихромат калия не окисляет (без нагревания) хлорид-ионы. Это позволяет титровать им восстановители в присутствии HCl. Индикатором при дихроматометрическом титровании чаще всего служит *дифениламин*, окрашивающий раствор в синий цвет при малейшем избытке дихромата. Дифениламин относится к группе так называемых *редокс-индикаторов* (*окислительно-восстановительных индикаторов*). Они представляют собой окислительно-восстановительные системы, изменяющие окраску при переходе восстановленной формы в окисленную, или наоборот.

Если обозначить окисленную форму индикатора $\text{Ind}_{\text{окисл}}$, восстановленную форму $\text{Ind}_{\text{восст}}$, а число передаваемых электронов n , то превращение одной формы такого индикатора в другую можно изобразить схемой



Каждый окислительно-восстановительный индикатор характеризуется определенным окислительно-восстановительным потенциалом. Для дифениламина он составляет +0,76 В. Окисленная форма дифениламина окрашена в синий цвет, а восстановленная - бесцветна.

К редокс-индикаторам кроме дифениламина относятся ферроин, дифениламиносульфонат натрия, фенилантраниловая кислота и др.

Дихроматометрически определяют ионы Fe^{2+} в растворах HCl или в серноокислых растворах. Хлорид-ионы не мешают определению, если концентрация их не превышает 1 моль/л.

Однако при титровании солей Fe^{2+} дихроматом в растворе накапливаются катионы Fe^{3+} , окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ повышается и дифениламин окисляется. Поэтому синяя окраска может появиться, когда точка эквивалентности еще не достигнута.

Чтобы понизить окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, к раствору кроме дифениламина и хлороводородной кислоты прибавляют еще ортофосфорную кислоту. Последняя маскирует ионы Fe^{3+} , связывая их в прочный бесцветный комплекс $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ДИХРОМАТА КАЛИЯ

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

Приготовление 100 мл приблизительно 0,1 н. стандартного раствора дихромата калия. Выше было отмечено, что при взаимодействии с восстановителями в кислой среде дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ приобретает шесть электронов. Следовательно, молярная масса эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна $294,20:6 = 49,03$ г/моль и для приготовления 0,1 л 0,1 н. раствора потребуется $49,03 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,4903$ г дихромата калия.

Возьмите в маленькую пробирку около 0,5 г свежеперекристаллизованного дихромата калия и взвесьте на аналитических весах. С помощью воронки перенесите содержимое пробирки в мерную колбу вместимостью 100 мл. Снова взвесьте пробирку и по разности найдете массу навески.

Растворите навеску дихромата калия в дистиллированной воде, уберите воронку и, пользуясь пипеткой, доведите объем раствора в колбе до метки. Вычислите титр и нормальную концентрацию раствора дихромата калия.

Допустим, что навеска дихромата калия составила 0,4916 г. Тогда титр раствора

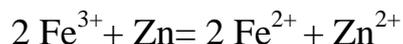
$$T = m/V = 0,4916/100 = 0,004916 \text{ г/мл,}$$

а нормальная концентрация

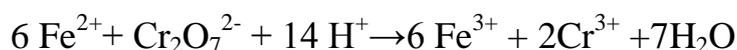
$$C_n = 0,004916 \cdot 1000/49,03 = 0,1003 \text{ моль/л.}$$

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА(II) В РАСТВОРЕ

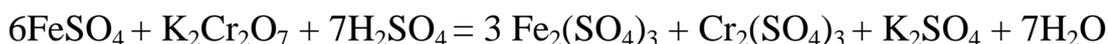
Дихроматометрически железо определяют главным образом в рудах, сплавах, шлаках и других материалах. Однако при растворении их железо частично переходит в ионы Fe^{3+} . Поэтому перед определением приходится восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} . Достигается это действием металлов (или их амальгам), например действием металлического цинка:

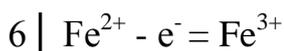
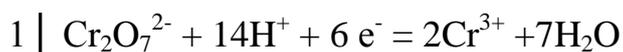


Избыток цинка удаляют из раствора фильтрованием (например, через вату). Сущность реакции, используемой для дихроматометрического определения Fe^{2+} , можно выразить уравнением



Определение состоит в прямом титровании анализируемого раствора стандартным раствором дихромата калия в присутствии дифениламина:





К исследуемому раствору прибавляют серную кислоту для поддержания высокой кислотности среды и фосфорную кислоту для связывания накапливающихся ионов Fe^{3+} , которые могут преждевременно переводить дифениламин в окисленную (окрашенную) форму.

Подготовка к анализу руды или сплава занимает очень много времени. Поэтому познакомимся только с дихроматометрическим определением Fe^{2+} в готовом растворе соли железа(II).

Ход работы. В мерную колбу вместимостью 100 мл возьмите немного раствора, в котором все железо предварительно восстановлено до железа(II). Доведите объем раствора водой до метки и хорошо перемешайте.

Ополосните полученным раствором пипетку, перенесите 10,00 мл его в коническую колбу, прибавьте 1-2 капли (не больше!) раствора дифениламина, 3 мл ортофосфорной кислоты (пл. 1,7 г/см³) и 5 мл разбавленной серной кислоты.

Титруйте полученную смесь из бюретки стандартным раствором дихромата до появления устойчивой (не исчезающей при встряхивании) сине-фиолетовой окраски раствора. Повторите титрование несколько раз и возьмите среднее из сходящихся отсчетов. Вычислите массу железа в анализируемом растворе.

Допустим, что на титрование 10,00 мл раствора соли железа (II) расходовалось в среднем 8,25 мл 0,1003 н. раствора дихромата калия. Тогда нормальная концентрация соли

$$C = 0,1003 \cdot 8,25 / 10,00 = 0,08275.$$

Молярная масса эквивалента железа при дихроматометрическом титровании равна 55,85 г/моль. Поэтому масса Fe^{2+} в 0,1 л анализируемого раствора составит

$$m(\text{Fe}) = 0,08275 \cdot 55,85 \cdot 0,1 = 0,4624 \text{ г.}$$

В сельскохозяйственном анализе дихроматометрически определяют содержание Fe^{2+} в его солях, используемых как ядохимикаты.

Раствор с массовой долей дифениламина 1% в концентрированной серной кислоте (пл. 1,84 г/см³).

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.

2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.

3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.

4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 11: БРОМОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. НИТРИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь выполнять бромометрическое определение массовой доли натрия салицилата в препарате нитритометрическое определение массовой доли новокаина в препарате.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.

2. Контрольный тест №11.

3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.

4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №11: «Бромометрическое определение массовой доли натрия салицилата в препарате» и лабораторной работы №12: «Нитритометрическое определение массовой доли новокаина в препарате».

5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.

6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.

7. На основании лекционного материала решение расчетных задач.

Количество часов: 5 ч.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

5. Приготовление раствора калия бромата по навеске с точно известной массой.

6. Расчет молярной концентрации эквивалента и титра приготовленного раствора.

7. Бромирование салициловой кислоты, замещение избыточного количества брома йодом и титрование последнего стандартным раствором натрия тиосульфата.

8. Расчет массовой доли натрия салицилата в образце по результатам титрования.

9. Тестируемый контроль знаний по теме.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

3. Основные сведения по бромометрическому титрованию:
 - уравнения реакций, лежащих в основе метода бромометрии;
 - титрант, его приготовление и стандартизация.
4. Метод бромометрического определения натрия салицилата в препарате.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

3. Составлять уравнения реакций, лежащих в основе бромометрического титрования.
4. Рассчитывать молярную массу эквивалента бромата калия и определяемых веществ в методах бромометрического титрования.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Напишите уравнение реакции, лежащее в основе бромометрического метода анализа.
2. Что является титрантом метода и как его готовят?
3. Зависит ли окислительно-восстановительный потенциал титранта метода от pH? Дайте обоснованный ответ.
4. Чему равна молярная масса эквивалента калия бромата в бромометрических определениях?
5. Какие вещества можно определять методом бромометрического титрования?
6. Какие индикаторы можно использовать при бромометрическом титровании?
7. Как рассчитывают массу определяемых органических веществ в растворе при бромометрическом титровании?

Лабораторная работа №11

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. Калия бромат $KBrO_3$;
2. Калия бромид;
3. Калия иодид;
4. Раствор натрия тиосульфата, стандартизованный при проведении лабораторной работы №15;
5. Раствор хлороводородной кислоты (1:2);
6. Хлороформ.

Методика:

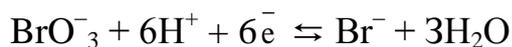
1. Приготовление 100 мл стандартного раствора калия бромата

$C (1/6 KBrO_3) \approx 0,05$ моль/л

Необходимую массу калия бромата рассчитывают по формуле:

$$m (KBrO_3) = c \left(\frac{1}{6} KBrO_3 \right) \cdot M \left(\frac{1}{6} KBrO_3 \right) \cdot V_k$$

Молярную массу эквивалента калия бромата рассчитывают исходя из полуреакции:



и пользуясь **табл. 4** Справочника Лурье.

Стандартный раствор калия бромата готовят в мерной колбе на 100 мл по точной навеске, взятой на аналитических весах.

Навеску с рассчитанной массой вначале взвешивают на аптечных весах, переносят в стеклянный бюкс и бюкс с навеской взвешивают на аналитических весах. Записывают результат взвешивания m_1 . Содержимое бюкса через сухую воронку осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Бюкс с остатками соли вновь взвешивают на аналитических весах m_2 . Точную массу навески соли, взятую для приготовления раствора, определяют по разности масс бюкса до и после его опорожнения $m_1 - m_2$. Воронку обмывают струей воды из промывалки, после чего заполняют колбу водой до половины объема. Содержимое колбы перемешивают вращательным движением до полного растворения соли, и доливают водой до метки, (последние капли добавляют с помощью пипетки). Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор, переворачивая ее вверх дном 25 – 30 раз.

Вычисляют молярную концентрацию эквивалента и титр приготовленного раствора.

2. Определение массовой доли натрия салицилата в препарате

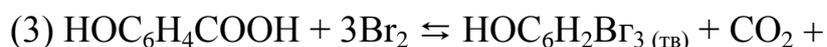
Сущность методики

Массу натрия салицилата определяют обратным бромометрическим титрованием с йодиметрическим окончанием.

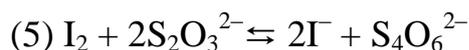
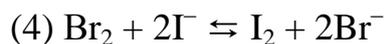
В аликвотной доле раствора проводят бромирование натрия салицилата в сильноокислой среде добавлением точно известного избытка калия бромата в составе бромид-броматной смеси (стадия обратного титрования).

Затем непрореагировавший бром заменяют эквивалентным количеством йода, добавляя избыток раствора калия иодида (стадия косвенного титрования). Выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором натрия тиосульфата (йодиметрическое окончание) в присутствии хлороформа, поскольку в сильноокислой среде индикатор крахмал гидролизуетеся.

Протекающие при определении натрия салицилата реакции можно представить следующим образом:



3HBr



В соответствии с уравнением реакции (3) фактор эквивалентности натрия салицилата равен 1/6. Полученные в ходе анализа данные используют для расчета массовой доли натрия салицилата в препарате.

Методика

2.1. Бромирование салициловой кислоты

Навеску препарата с точно известной массой ($\approx 0,1$ г) переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяют в воде, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 2 мл приготовленного раствора, добавляют последовательно другой мерной пипеткой при перемешивании 5 мл стандартного раствора калия бромата, 0,2 г сухого бромида калия и мерным цилиндром 2 мл хлороводородной кислоты (1:2). Колбу закрывают часовым стеклом и выдерживают 10 мин в темном месте.

2.2. Замещение избыточного брома йодом и титрование последнего натрия тиосульфатом

В раствор добавляют 0,2 г сухого калия иодида, содержимое колбы тщательно перемешивают, закрывают колбу часовым стеклом и оставляют в темном месте. Через 10 мин добавляют мерным цилиндром 1 мл хлороформа и медленно титруют при энергичном перемешивании выделившийся йод стандартным раствором натрия тиосульфата до обесцвечивания шариков хлороформа на дне колбы.

2.3. Расчет массовой доли натрия салицилата в препарате

Массовую долю натрия салицилата в препарате рассчитывают по формуле:

$$W\% = \frac{C(\text{1/6KBrO}_3) \cdot V(\text{KBrO}_3) - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_i \cdot m} \cdot M(\text{1/6NaOOC}_6\text{H}_4\text{OH}) \cdot V_k \cdot 100\%$$

где $M(\text{1/6NaOOC}_6\text{H}_4\text{OH}) = 26,69$ г/моль

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе бромометрического определения натрия салицилата.
2. Напишите формулу, по которой рассчитывают массовую долю натрия салицилата в препарате, и объясните ее.
3. Чему равна молярная масса эквивалента натрия салицилата при бромометрическом титровании?
4. Какой индикатор используют при бромометрическом определении натрия салицилата?

5. Перечислите основные этапы методики определения натрия салицилата бромометрическим методом.
6. Какие стандартные растворы используют при выполнении этого определения?
7. Почему подкисленный раствор натрия салицилата после добавления бромид-броматной смеси закрывают часовым стеклом и выдерживают 10 мин? Напишите соответствующие уравнения реакций.
8. Объясните, почему при бромометрическом определении натрия салицилата сиодиметрическим окончанием необходимо медленно добавлять натрия тиосульфат и энергично перемешивать титруемый раствор?
9. Можно ли при этом титровании в качестве индикатора использовать раствор крахмала?
10. Как проверить отсутствие примесей калия иодата и калия бромата соответственно в растворе калия иодида и бромида?

Лабораторная работа №12
НИТРИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МАССОВОЙ ДОЛИ НОВОКАИНА В ПРЕПАРАТЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь определять методом нитритометрического титрования вещества, содержащие первичную ароматическую аминогруппу.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Приготовление титранта – раствора натрия нитрита.
2. Стандартизация раствора натрия нитрита по стандартизованному раствору калия перманганата.
3. Определение массовой доли новокаина в препарате.
4. Статистическая обработка полученных результатов.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Возможности метода нитритометрического титрования.
2. Сущность нитритометрического определения веществ, содержащих первичную ароматическую аминогруппу.
3. Сущность методики стандартизации титранта – раствора натрия нитрита
– по стандартизованному раствору калия перманганата.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять уравнения реакций и рассчитывать молярную концентрацию раствора натрия нитрита при стандартизации его по

- стандартизованному раствору калия перманганата.
2. Составлять в общем виде уравнение реакции, лежащей в основе нитритометрического титрования веществ, содержащих первичную ароматическую аминогруппу, и рассчитывать массовую долю определяемого вещества в препарате.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ:

1. Какие свойства может проявлять нитрит-ион в зависимости от природы реагирующего с ним вещества?
2. Какая реакция лежит в основе нитритометрического титрования веществ, содержащих первичную ароматическую аминогруппу? Напишите уравнение реакции в общем виде. Каковы оптимальные условия ее протекания?
3. Какие индикаторы применяют для установления точки эквивалентности в нитритометрическом титровании?
4. Напишите и объясните формулу, по которой рассчитывают массовую долю определяемого вещества в препарате по результатам нитритометрического титрования.
5. Как приготовить 0,1 моль/л раствор натрия нитрита при наличии сухой соли?
6. Какие вещества можно использовать в качестве первичных или вторичных стандартов для стандартизации раствора натрия нитрита?
7. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе стандартизации раствора натрия нитрита с помощью вторичного стандарта обратным перманганатометрическим титрованием с иодиметрическим окончанием. Чему равны факторы эквивалентности натрия нитрита, калия перманганата и натрия тиосульфата в соответствующих реакциях?

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. Натрия нитрит;
2. Калия бромид;
3. Стандартизованный раствор калия перманганата $C (1/5KMnO_4) = 0,05$ моль/л;
4. Стандартизованный раствор натрия тиосульфата $C (Na_2S_2O_3) = 0,05$ моль/л;
5. Раствор серной кислоты 1 моль/л;
6. Хлороводородная кислота ($\rho = 1,175$ г/см³);
7. Хлороводородная кислота $C (HCl) = 2$ моль/л;
8. Раствор калия йодида (10%-ный);
9. Раствор крахмала (0,2%-ный);
10. Водный раствор тропеолина 00 (0,03%-ный);
11. Водный раствор метилового синего (0,02%-ный).

Методика

1. Приготовление 50 мл раствора натрия нитрита

$C(\text{NaNO}_2) \approx 0,1$ моль/л

Рассчитанную навеску натрия нитрита берут на аптечных весах, помещают в склянку вместимостью 70-80 мл и растворяют в небольшом объеме воды, доводя затем конечный объем раствора водой до 50 мл при помощи мерного цилиндра (раствор А).

2. Стандартизация раствора натрия нитрита по стандартизованному раствору калия перманганата

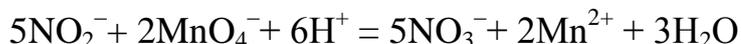
Сущность методики

Стандартизацию проводят обратным перманганатометрическим титрованием с иодиметрическим окончанием.

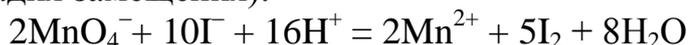
К точно известному количеству вещества эквивалента калия перманганата, взятому в избытке по отношению к натрия нитриту, прибавляют раствор серной кислоты, а затем известный объем раствора натрия нитрита.

Не следует прибавлять реагенты в обратном порядке, так как нитрит-ион в отсутствие перманганата легко разлагается кислотами с выделением оксидов азота.

После завершения реакции:



к раствору с непрореагировавшим перманганат-ионом добавляют избыток калия иодида (стадия замещения):



Выделившийся йод оттитровывают стандартизованным раствором натрия тиосульфата в присутствии крахмала.

По закону эквивалентов при стандартизации раствора натрия нитрита реагирующие вещества связаны между собой соотношением:



Методика

Раствор натрия нитрита (раствор А) предварительно разбавляют в 5 раз: в мерную колбу вместимостью 25 мл отбирают пипеткой 5 мл раствора А и доводят объем раствора водой до метки (раствор Б).

Стандартизуют раствор Б. Для этого в колбу для титрования вместимостью 50 мл отбирают пипеткой 2 мл стандартизованного раствора калия перманганата С ($1/5\text{KMnO}_4$) $\approx 0,05$ моль/л, добавляют 1 мл 1 моль/л раствора серной кислоты, раствор нагревают на водяной бане до 40°C и медленно прибавляют к нему из пипетки при непрерывном перемешивании 1 мл раствора Б. Через 15-20 мин приливают 1 мл 10%-ного раствора калия

йодида, накрывают колбу часовым стеклом и выдерживают в темном месте в течение 5 мин.

Далее к раствору прибавляют 10 мл воды и титруют стандартизованным раствором натрия тиосульфата С ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $\approx 0,05$ моль/л до слабожелтой окраски, прибавляют 1 мл 0,2%-ного раствора крахмала и продолжают титровать до резкого перехода окраски раствора из синей в бесцветную.

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента NaNO_2 .

$$C(1/2\text{NaNO}_2) = \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{KMnO}_4} - C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_i(\text{NaNO}_2)}$$

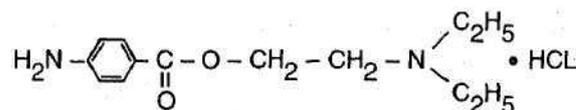
и молярную концентрацию натрия нитрита в растворе Б.

Молярную концентрацию натрия нитрита в растворе А рассчитывают с учетом его разбавления.

3. Определение массовой доли новокаина в препарате

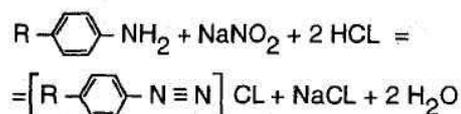
Сущность методики

Новокаин представляет собой β -диэтиламиноэтилового эфира *p*-аминобензойной кислоты гидрохлорид:



$$M(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}) = 272,78 \text{ г/моль}$$

Наличие в молекуле новокаина первичной ароматической аминогруппы позволяет применить для определения данного вещества реакцию диазотирования:



Новокаин титруют стандартизованным раствором натрия нитрита при температуре не выше 18-20°C (при более высокой температуре возможно разложение продукта реакции - диазосоединения). Титрование проводят в солянокислой среде в присутствии калия бромида, который прибавляют для ускорения реакции, и внутреннего индикатора – тропеолина 00 в смеси с метиловым синим – до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в голубую. Реакция диазотирования протекает недостаточно быстро. Поэтому титрование проводят медленно, особенно вблизи точки эквивалентности.

Методика

Готовят 25 мл анализируемого раствора новокаина с примерной молярной концентрацией 0,15 моль/л. Массу навески препарата,

необходимую, для приготовления анализируемого раствора, рассчитывают (см. лабораторную работу 14, п. 4.3) с учетом предполагаемой массовой доли новокаина в препарате (около 100%). Навеску препарата взвешивают с точностью до $\pm 0,0002$ г и растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 25 мл.

В колбу для титрования вместимостью 50 мл отбирают пипеткой 2 мл приготовленного раствора новокаина, прибавляют 1 мл 2 моль/л раствора хлороводородной кислоты, 5 мл воды, 0,1 г калия бромида, 1 каплю 0,03%-ного раствора тропеолина 00 и 2 капли 0,02%-ного раствора метиленового синего. Смесь титруют при постоянном перемешивании при температуре не выше 18-20°C стандартизованным раствором натрия нитрита ($\approx 0,1$ моль/л), прибавляя его в начале титрования по одной капле в минуту до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в голубую.

Рассчитывают массовую долю новокаина в препарате по одной из ниже приведенных формул:

$$W\% = \frac{t(\text{NaNO}_2 / \text{новокаин}) \cdot F \cdot V(\text{NaNO}_2) \cdot 10^3 V_k}{V_n \cdot m} \cdot 100\% ,$$

$$W\% = \frac{C(\text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2) \cdot M(\text{новокаина}) \cdot V_k}{V_n \cdot m} \cdot 100\% ,$$

Статистическую обработку результатов параллельных определений массовой доли новокаина в препарате проводят в соответствии с рекомендациями [2], кн. 2, с. 7-25.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. По какой формуле рассчитывают массу навески натрия нитрита, необходимую для приготовления титранта?
2. Объясните целесообразность применения обратного титрования при стандартизации раствора натрия нитрита по калия перманганату.
3. Почему при стандартизации раствора натрия нитрита обратным перманганатометрическим титрованием раствор натрия нитрита прибавляют к подкисленному раствору калия перманганата, а не наоборот?
4. Напишите и объясните формулу, по которой рассчитывают молярную концентрацию эквивалента натрия нитрита в растворе при его стандартизации обратным перманганатометрическим титрованием с иодиметрическим окончанием.
5. Почему при нитритометрическом определении новокаина титрование проводят:
 - а) в солянокислой среде;
 - б) в присутствии калия бромида;
 - в) при температуре не выше 18 – 20° С;

- г) прибавляя титрант медленно, особенно вблизи точки эквивалентности?
6. По какой формуле рассчитывают массу навески препарата новокаина, необходимую для приготовления анализируемого раствора?
7. Напишите и объясните формулы, по которым рассчитывают массу новокаина в аликвотной доле анализируемого раствора по данным нитритометрического титрования:
- а) с использованием поправочного коэффициента раствора натрия нитрита и титриметрического фактора пересчета 0,1000 моль/л раствора натрия нитрита по новокаину;
- б) с использованием молярной концентрации раствора натрия нитрита.

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 12: МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: На основе знаний теоретических основ равновесий в системе осадок – насыщенный раствор и сущности методов аргентометрии, тиоцианометрии и меркурометрии уметь выполнять осадительное титрование и обосновывать условия его проведения; уметь проводить расчеты по результатам титрования, рассчитывать и строить кривые осадительного титрования.

План занятия:

1. Проверка домашнего задания и опрос студентов по материалу текущей лекции.
2. Контрольный тест №12.
3. Объяснение преподавателем темы занятия, техники проведения эксперимента и оформления лабораторного журнала.
4. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №13: «Определение массы калия иодида и бромиды в растворе» и лабораторной работы №14: «Определение массы цинка в растворе».
5. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.

Количество часов: 5 ч.

Студенты выполняют работу либо по аргентометрическому, либо по гексацианоферратометрическому титрованию.

Наиболее распространенным среди методов осадительного титрования является аргентометрическое титрование. Этот фармакопейный метод необходим для последующего изучения фармацевтической химии и широко используется в практической деятельности провизора. Используя методы Мора и Фольгарда определяют хлорид- и бромид-ионы в лекарственных препаратах и сложных лекарственных смесях; используя метод Фаянса-Ходакова определяют йодид-ионы в калия и натрия йодидах.

Лабораторная работа №13 **АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.** **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ КАЛИЯ ИОДИДА И БРОМИДА В** **РАСТВОРЕ**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь определять хлориды, тиоцианаты иодиды методом прямого аргентометрического титрования; бромиды – методом обратного титрования.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Приготовление раствора серебра нитрата путем разбавления более концентрированного раствора.
2. Приготовление стандартного раствора натрия хлорида по навеске с точно известной массой, расчет его концентрации и титра.
3. Стандартизация раствора серебра нитрата по натрия хлориду по методу Мора.
4. Приготовление раствора аммония тиоцианата.
5. Стандартизация раствора аммония тиоцианата по раствору серебра нитрата.
6. Определение массы калия иодида в растворе по методу Фаянса-Ходакова.
7. Определение массы калия бромиды в растворе по методу Фольгарда (обратное титрование).

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Сущность и условия аргентометрического титрования.
2. Построение кривых осадительного титрования.
3. Методики определения бромидов и иодидов методом аргентометрического титрования.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять уравнения реакций, используемых в методах осадительного титрования.

2. Выполнять расчеты концентраций ионов в насыщенном растворе с использованием произведения растворимости.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Требования к реакциям, используемым в методах осадительного титрования.
2. Индикаторы, применяемые в методах осадительного титрования, принцип их действия, условия применения.
3. Адсорбционные индикаторы, принцип их действия, условия применения.
4. Определение галогенидов методом Мора. Индикатор метода. Условия титрования.
5. Определение галогенид-ионов методом Фаянса-Ходакова.
6. Устойчивость растворов серебра нитрата и их хранение.
7. Определение галогенидов, тиоцианатов методом Фольгарда. Индикатор метода. Условия титрования.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. Аммония тиоцианат;
2. Натрия хлорид;
3. Раствор калия хромата (5%-ный);
4. Водный раствор эозина (0,5%-ный);
5. Раствор азотной кислоты С (HNO_3) ≈ 2 моль/л;
6. Насыщенный раствор железомониевых квасцов;
7. Раствор серебра нитрата С (AgNO_3) $\approx 0,3$ моль/л.

1. Приготовление 30 мл раствора серебра нитрата С (AgNO_3) $\approx 0,05$ моль/л

ВНИМАНИЕ! Нитрат серебра является сильным окислителем и ядовитым веществом (относится к списку А). При работе с ним необходимо соблюдать осторожность!

Раствор серебра нитрата готовят в склянке темного стекла путем разбавления раствора с концентрацией С (AgNO_3) $\approx 0,5$ моль/л (выдается преподавателем).

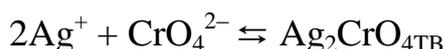
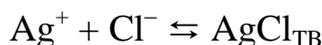
2. Приготовление 50 мл стандартного раствора натрия хлорида С (NaCl) $\approx 0,05$ моль/л

Раствор натрия хлорида готовят в мерной колбе по навеске с точно известной массой. Рассчитывают молярную концентрацию и титр приготовленного раствора.

3. Стандартизация раствора серебра нитрата по натрия хлориду по методу Мора

Сущность методики

Стандартизацию выполняют путем титрования раствора натрия хлорида нитратом серебра (pH = 7-10) в присутствии хромат-ионов в качестве индикатора. Конец титрования фиксируют по образованию красно-бурого осадка хромата серебра Ag_2CrO_4 :



Методика

В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 1 мл стандартного раствора натрия хлорида, добавляют 0,5 мл дистиллированной воды, 1 каплю раствора калия хромата, перемешивают и титруют раствором серебра нитрата при энергичном перемешивании до перехода окраски осадка из белой в розовую. Титрование проводят 2 раза. По результатам титрования рассчитывают концентрацию раствора серебра нитрата и его титр.

ВНИМАНИЕ! Содержимое колб после титрования сливать в специальную посуду! Нитрат серебра является дорогостоящим дефицитным реактивом и подлежит регенерации.

4. Приготовление 25 мл раствора аммония тиоцианата

$\text{C}(\text{NH}_4\text{SCN}) \approx 0,05$ моль/л

Рассчитывают массу навески аммония тиоцианата, необходимую для приготовления раствора и взвешивают ее на аптечных весах. Раствор готовят в склянке вместимостью 50 – 100 мл путем растворения навески в воде.

5. Стандартизация раствора аммония тиоцианата по раствору серебра нитрата

Сущность методики

Раствор серебра нитрата титруют раствором аммония тиоцианата в кислой среде в присутствии железозамещенных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в качестве индикатора. При этом сначала выделяется белый осадок AgSCN . В конце титрования избыток тиоцианат-ионов вызывает окрашивание раствора в красный цвет вследствие образования комплексного соединения железа(III):



Методика

В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 1 мл титрованного раствора серебра нитрата, добавляют при перемешивании 0,5 мл раствора азотной кислоты $C(HNO_3) = 2$ моль/л, 1 мл дистиллированной воды и 1 каплю индикатора – насыщенного раствора железоммониевых квасцов. Смесь медленно титруют раствором аммония тиоцианата при энергичном перемешивании до появления розовой окраски раствора. Титрование проводят 2 раза. Рассчитывают молярную концентрацию раствора аммония тиоцианата и его титр.

6. Определение массы калия йодида в растворе по методу Фаянса-Ходакова

Сущность методики

В основе определения лежит реакция образования осадка серебра йодида. В качестве индикатора применяют раствор эозина, анион которого после достижения точки эквивалентности адсорбируется осадком серебра йодида и окрашивает его в интенсивно красный цвет. Титрование проводится в нейтральной или уксусно-кислой среде.

Методика

Анализируемый раствор калия йодида получают в мерной колбе вместимостью 25 мл. Раствор разбавляют дистиллированной водой, доводят до метки, перемешивают. В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 1 мл анализируемого раствора, добавляют 1 мл воды и 1 каплю раствора эозина. Титруют стандартным раствором нитрата серебра до появления интенсивно красной окраски раствора. Титрование проводят 2 раза. Рассчитывают массу калия йодида в растворе.

7. Определение массы калия бромида по методу Фольгарда

Сущность методики

Определение проводят методом обратного титрования. К исследуемому раствору прибавляют известный избыток раствора серебра нитрата. Непрореагировавшую часть серебра нитрата оттитровывают стандартизованным раствором аммония тиоцианата, применяя в качестве индикатора насыщенный раствор железоммониевых квасцов.

Методика

Анализируемый раствор калия бромида получают в мерной колбе вместимостью 25 мл. Раствор разбавляют дистиллированной водой, доводят до метки и перемешивают. В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 1 мл анализируемого раствора, приливают 0,5 мл раствора 2 моль/л азотной кислоты, добавляют мерной пипеткой 2 мл стандартизованного раствора серебра нитрата, 1 каплю раствора железоммониевых квасцов. Перемешивают содержимое колбы и титруют стандартным раствором

аммония тиоцианата до слабо-розовой окраски раствора, Титрование проводят 2 раза. Рассчитывают массу калия бромиды в растворе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Каким образом проводят стандартизацию раствора аммония тиоцианата?
2. Почему в методах Мора и Фольгарда рекомендуется титровать медленно при энергичном перемешивании в отличие от метода Фаянса-Ходакова?
3. Почему определение хлоридов по методу Мора необходимо проводить в нейтральной среде или слабощелочной среде?
4. Почему определение йодидов по методу Фаянса-Ходакова нельзя проводить в сильноокислой среде?
5. В какой среде определяют бромиды по методу Фольгарда? Объясните почему?
6. С чем связано просветление раствора вблизи точки конца титрования при определении хлоридов методом Фаянса-Ходакова?
7. Какой механизм действия адсорбционных индикаторов?
8. Укажите достоинства и недостатки методов Мора и Фаянса-Ходакова.
9. Напишите формулу, по которой рассчитывают содержание калия бромиды в растворе по методу Фольгарда.
10. Какие галогениды можно определить по методу Мора, по методу Фаянса-Ходакова, по методу Фольгарда?

Лабораторная работа №14

ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ЦИНКА В РАСТВОРЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь определять массу цинка в растворе его солей методом гексацианоферратометрического титрования.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Приготовление раствора $K_4[Fe(CN)_6] \approx 0,05$ моль/л путем разбавления более концентрированного раствора.
2. Стандартизация раствора калия гексацианоферрата(II) по калию перманганату.
3. Определение массы цинка в растворе.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Сущность осадительного титрования. Требования к реакциям. Индикаторы.

2. Сущность и условия гексацианоферратометрического титрования.
3. Методику стандартизации раствора KMnO_4 по $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
4. Методику определения массы цинка в растворах его солей.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять уравнения реакций, используемых при гексацианоферратометрическом титровании.
2. Выполнять расчет массы определяемого вещества в растворе по результатам титрования.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Требования к реакциям, используемым в методе осаждения.
2. Ошибки в гексацианоферратометрическом титровании. «Ложная точка» конца титрования и фиксирование точки эквивалентности.
3. Приготовление и стандартизация раствора калия перманганата по натрия оксалату.
4. Условия протекания реакции между калия перманганатом и натрия оксалатом.
5. Определение ионов цинка в растворе осаждением калия гексацианоферратом(II).

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. Раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с концентрацией $C(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \approx 0,5$ моль/л;
2. Стандартизованный раствор калия перманганата: $C(1/5\text{KMnO}_4) \approx 0,05$ моль/л;
3. Раствор серной кислоты (1:4);
4. Раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1%-ный);
5. Раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте (1%-ный);
6. Водный раствор метилового фиолетового (0,1%-ный).

1. Приготовление 25 мл раствора калия гексацианоферрата(II) с концентрацией 0,05 моль/л

Раствор калия гексацианоферрата(II) готовят в склянке из темного стекла вместимостью 50 мл путем разбавления раствора с концентрацией $C(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 0,5$ моль/л.

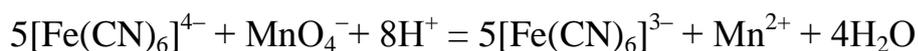
2. Стандартизация приготовленного раствора калия гексацианоферрата(II)

Сущность методики

Стандартизацию выполняют путем титрования раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ стандартизованным раствором KMnO_4 в присутствии индикатора метилового фиолетового. Конец титрования фиксируют по изменению окраски

индикатора.

При титровании протекает реакция:



Методика

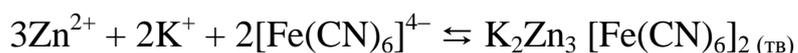
В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 2 мл приготовленного раствора калия гексацианоферрата(II), добавляют цилиндром 1 мл раствора H_2SO_4 (1:4), 1 каплю метилового фиолетового и титруют раствором калия перманганата из бюретки до перехода окраски раствора от зеленой к красно-коричневой.

По результатам титрования рассчитывают точную концентрацию калия гексацианоферрата(II).

3. Определение массы цинка в растворе его соли

Сущность методики

Титрование соли цинка калия гексацианоферратом(II) основано на реакции осаждения:



Определение конечной точки титрования проводят с помощью окислительно-восстановительного индикатора дифениламина. Перед началом титрования в колбу добавляют 1 каплю калия гексацианоферрата(III), при этом индикатор существует в окрашенной форме. В конечной точке происходит увеличение концентрации калия гексацианоферрата(II), приводящее к уменьшению редокс-потенциала системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и переходу индикатора в бесцветную восстановленную форму.

При прямом титровании цинка калия гексацианоферратом(II) может наблюдаться «ложная конечная точка» вследствие преждевременного обесцвечивания раствора. Появление «ложной точки» объясняется адсорбцией ионов цинка на поверхности осадка до наступления конечной точки титрования. После прохождения изоэлектрической точки осадок коагулирует, при этом освобождаются ионы цинка, которые реагируют с ионами калия гексацианоферрата(II), временно оказывающимися в избытке. Поэтому титровать необходимо медленно, при тщательном перемешивании содержимого колбы.

Методика

Полученную контрольную задачу в мерной колбе вместимостью 25 мл доводят водой до метки и тщательно перемешивают. В колбу для титрования мерной пипеткой отбирают 2 мл анализируемого раствора соли цинка, добавляют цилиндром 2 мл раствора H_2SO_4 , одну каплю дифениламина и одну каплю раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Раствор при этом окрашивается в фиолетовый цвет. Медленно, при энергичном перемешивании титруют раствором калия гексацианоферрата(II) до появления салатовой окраски системы. Вблизи точки эквивалентности титрование замедляют, после прибавления очередной капли титранта содержимое колбы тщательно перемешивают в течение 10 с. Рассчитывают массу цинка в растворе по формуле:

$$m(\text{Zn}) = C(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot V(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot \frac{V_k(\text{Zn})^{2+}}{V_i(\text{Zn}^{2+})} \cdot \frac{3}{2} \cdot M(\text{Zn})^{2+}$$

где $\frac{3}{2}$ – стехиометрический коэффициент перехода от числа молей титранта к числу молей цинка.

Статистическую обработку результатов определения массы цинка проводят в соответствии с рекомендациями [2], кн. 2, с. 7-25.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Каким образом проводится стандартизация раствора титранта?
2. Почему вблизи точки эквивалентности титруют медленно, при тщательном перемешивании?
3. Для чего добавляют перед титрованием раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
4. В какой цвет переходит индикатор в процессе титрования?

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.
3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

ЗАНЯТИЕ 13: КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ТЕМЫ: на основе знания теоретических основ равновесий в растворах комплексных соединений, сущности метода комплексонометрии и навыков работы по титриметрическим методам анализа уметь выполнять комплексонометрическое титрование и обосновывать условия его проведения; уметь проводить расчеты по результатам титрования.

Знание теории и практики метода комплексонометрического титрования необходимо для последующего изучения инструментальных методов анализа, изучения физической и коллоидной химии, фармацевтической, токсикологической химии, заводской и аптечной

технологии лекарств. Комплексонометрическое титрование широко используется в практической деятельности провизора.

ГФ XI рекомендует определять с помощью рассматриваемого метода соли кальция, магния, цинка, ртути, свинца в лекарственных препаратах.

План занятия:

1. Модульная контрольная работа №5.
2. Объяснение преподавателем темы занятия, техники выполнения лабораторной работы, экспериментальной контрольной задачи и оформления лабораторного журнала.
3. Выполнение эксперимента – лабораторной работы №15 «Определение массы цинка и свинца в растворе» и контрольной задачи №2: «Определение массы железа (III) и кальция в растворе».
4. Уборка рабочих мест и сдача дежурными лаборатории лаборантам.
5. Проверка результатов, составление и защита отчетов.
6. Объяснение преподавателем новой темы и выполнения домашнего задания.

Количество часов: 5 ч.

Лабораторная работа №15 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ЦИНКА И СВИНЦА В РАСТВОРЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь определять цинк и свинец методом комплексонометрического титрования.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Приготовление стандартного раствора ЭДТА и расчет его молярной концентрации.
2. Приготовление раствора магния сульфата и его стандартизация по раствору ЭДТА.
3. Определение массы цинка в растворе прямым титрованием.
4. Определение массы свинца в растворе прямым и обратным титрованием.
5. Статистическая обработка результатов определения цинка и свинца.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Сущность методики определения массы цинка и свинца в растворе прямым и обратным комплексонометрическим титрованием.
2. Теорию и практику методов осадительного и комплексонометрического титрования.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять уравнения реакций, лежащих в основе метода комплексометрического титрования, писать структурные формулы комплексонатов.
2. Решать типовые задачи по теме: «Методы осадительного и комплексометрического титрования».

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Перечислите требования, предъявляемые к реакциям комплексообразования в титриметрическом анализе.
2. Какие органические вещества называются комплексонами? Перечислите наиболее известные комплексоны.
3. Дайте химическое название ЭДТА и напишите структурную формулу этого соединения.
4. Какая реакция лежит в основе метода комплексометрического титрования?
5. Напишите в общем виде уравнения реакций взаимодействия ЭДТА с двух- и трехзарядными катионами металлов.
6. Какие органические вещества используют в качестве индикаторов в методе комплексометрического титрования? Каков принцип их действия?
7. Перечислите наиболее важные металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним.
8. В каком случае в комплексометрическом титровании используют метод обратного титрования?
9. Какие реакции лежат в основе прямого и обратного комплексометрического титрования?
10. Катионы каких металлов можно определить методом комплексометрического титрования?
11. Каково молярное соотношение атома комплексообразователя и лиганда в большинстве комплексонатов? Какова их окраска?
12. При анализе каких лекарственных веществ применяют метод комплексометрического титрования?

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

1. ЭДТА;
2. Раствор магния сульфата С ($MgSO_4$) = 0,025 моль/л;
3. Сухая смесь индикатора эриохрома черного Т с хлоридом натрия 1:100;
4. Раствор ксиленолового оранжевого (0,5%-ный);
5. Аммиачный буферный раствор (рН = 9,5–10);
6. Уротропин;
7. Универсальная индикаторная бумага.

1. Приготовление 50 мл раствора ЭДТА

$C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \approx 0,025$ моль/л

Титрант готовят в мерной колбе вместимостью 50 мл растворением навески ЭДТА с точно известной массой. Рассчитывают молярную концентрацию титранта, титриметрический фактор пересчета по свинцу и поправочный коэффициент $F_{0,025}$.

2. Приготовление 25 мл раствора сульфата магния

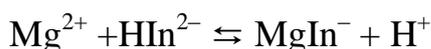
$C(\text{MgSO}_4) \approx 0,025$ моль/л

Раствор магния сульфата готовят разбавлением в 10 раз раствора магния сульфата $C(\text{MgSO}_4) \approx 0,25$ моль/л.

3. Стандартизация раствора магния сульфата по раствору ЭДТА

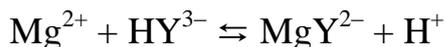
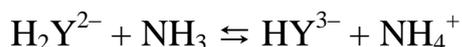
Сущность методики

Раствор магния сульфата титруют стандартным раствором ЭДТА в среде аммиачного буферного раствора с индикатором эриохромом черным Т (H_3In) до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в синюю. При этом до прибавления титранта в растворе протекают реакции:

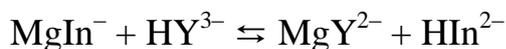


Красно-фиолетовая окраска раствора обусловлена присутствием ионов MgIn^- .

В процессе титрования в растворе протекают реакции:



Синяя окраска в конце титрования появляется в результате освобождения и накопления HIn^{2-} ионов за счет реакции:



Методика

В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 2 мл приготовленного раствора магния сульфата, добавляют цилиндром при перемешивании 1 мл аммиачного буферного раствора и вносят на кончике шпателя 4-5 мг смеси эриохрома черного Т с натрия хлоридом до появления красно-фиолетовой окраски раствора. Раствор медленно титруют стандартным раствором ЭДТА до сине-голубой окраски. Рассчитывают молярную концентрацию раствора магния сульфата.

4. Определение массы цинка прямым титрованием

В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 2 мл анализируемого раствора соли цинка и далее поступают как описано в п. 3.

Статистическую обработку результатов параллельных определений массы цинка проводят в соответствии с рекомендациями [2, кн. 2, с. 7-25].

5. Определение массы свинца в растворе прямым титрованием

Сущность методики

Раствор соли свинца титруют стандартным раствором ЭДТА в слабокислой среде (рН=5), используя в качестве индикатора спиртовой раствор ксиленолового оранжевого, который образует с катионом свинца растворимое комплексное соединение фиолетового цвета. Окраска раствора меняется в конце титрования от фиолетовой до лимонно-желтой.

Методика

Анализируемый раствор соли свинца получают в мерной колбе вместимостью 25 мл. Раствор разбавляют дистиллированной водой, доводят до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой в колбу для титрования 2 мл полученного раствора и добавляют 0,1-0,2 г сухого уротропина (до рН = 5,0; проба с универсальным индикатором) и 3 капли индикатора ксиленолового оранжевого. Титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода окраски от фиолетовой в лимонно-желтую.

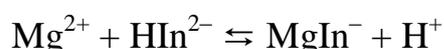
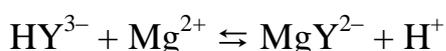
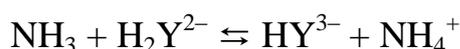
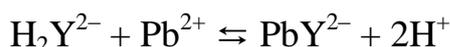
Массу свинца в анализируемом растворе рассчитывают, используя поправочный коэффициент и титриметрический фактор пересчета раствора ЭДТА по свинцу.

Статистическую обработку результатов параллельных определений массы свинца проводят в соответствии с рекомендациями [2], кн. 2, с. 7-25.

6. Определение массы свинца в растворе обратным титрованием

Сущность методики

К анализируемому раствору соли свинца прибавляют известный избыток стандартного раствора ЭДТА, который образует с катионом свинца прочный бесцветный комплекс. Непрореагировавший ЭДТА оттитровывают стандартным раствором соли магния в среде аммиачного буфера с индикатором эриохромом черным Т до перехода окраски раствора из синей в красно-фиолетовую. В процессе определения протекают следующие реакции:



Методика

В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 2 мл анализируемого раствора соли свинца и другой мерной пипеткой добавляют 5 мл стандартного раствора ЭДТА. Затем мерным цилиндром приливают при перемешивании 1 мл аммиачного буфера и на кончике шпателя вносят 4-5 мг смеси индикатора эриохрома черного Т с натрия хлоридом до заметной синей окраски раствора.

Титруют стандартизованным раствором соли магния до перехода окраски из синей в красно-фиолетовую. Рассчитывают массу свинца в растворе.

Статистическую обработку результатов параллельных определений массы свинца в растворе проводят в соответствии с рекомендациями [2, кн. 2, с. 7-25].

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Для чего при комплексонометрических определениях применяют буферные растворы?
2. Какие индикаторы используют при определении свинца прямым и обратным комплексонометрическим титрованием?
3. Какова окраска комплексных соединений свинца с индикатором эриохромом черным Т?
4. Напишите уравнения реакций, протекающих при стандартизации раствора сульфата магния по ЭДТА и при определении свинца обратным титрованием.
5. Можно ли изменить порядок добавления реагентов при определении свинца обратным титрованием? Дайте обоснование ответа.
6. Напишите формулу расчета массы свинца обратным титрованием.
7. Почему комплексонометрическое определение свинца с индикатором эриохромом черным Т проводят обратным титрованием?
8. Каков принцип действия металлохромного индикатора при комплексонометрическом титровании?
9. Почему индикатор эриохром черный Т применяют в виде сухой смеси с хлоридом натрия?
10. В форме какого аниона преимущественно присутствует ЭДТА:
а) в слабокислой среде ($\text{pH} = 3-6$);
б) в слабощелочной среде ($\text{pH} = 8-10$) ?
11. Как меняется окраска раствора в к.т.т. при определении свинца:
а) прямым титрованием;
б) обратным титрованием?
12. Как меняется окраска раствора в к.т.т. при стандартизации раствора магния сульфата по ЭДТА?

Контрольная лабораторная задача № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ЖЕЛЕЗА(III) И КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: уметь определять прямым комплексонометрическим титрованием массу железа(III) и кальция в растворе.

ЦЕЛЕВЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Определение массы железа (III) в растворе прямым комплексонометрическим титрованием.
2. Определение массы кальция в растворе прямым комплексонометрическим титрованием.
3. Статистическая обработка результатов определения массы железа(III) и кальция в растворе.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН ЗНАТЬ:

1. Сущность методики комплексонометрического определения массы железа(III) и массы кальция в растворе.

СТУДЕНТ ДОЛЖЕН УМЕТЬ:

1. Составлять уравнения реакций, лежащих в основе прямого комплексонометрического определения массы катионов в растворе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какой индикатор применяется при определении массы железа(III) в растворе прямым комплексонометрическим титрованием?
2. Какой индикатор применяется при определении массы кальция в растворе прямым комплексонометрическим титрованием?
3. В какой среде проводят комплексонометрическое титрование железа(III) в растворе? Ответ обоснуйте. Укажите pH раствора.
4. В какой среде проводят комплексонометрическое титрование кальция в растворе? Дайте обоснованный ответ. Укажите pH раствора.
5. Каково молярное соотношение металла и лиганда в комплексонах кальция и железа(III)? Какова окраска этих комплексонов?
6. Каков цвет комплекса, образуемого железом(III) с сульфосалициловой кислотой в солянокислой среде?

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

Реактивы:

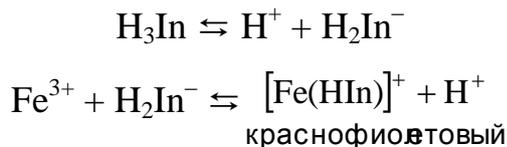
1. Раствор титранта (ЭДТА);
2. Раствор сульфосалициловой кислоты (25%);
3. Раствор соляной кислоты (2 моль/л);
4. Сухая смесь индикатора мурексида с натрия хлоридом 1:100;
5. Раствор натрия гидроксида (20%-ный);
6. Универсальная индикаторная бумага.

1. Определение массы железа в растворе хлорида железа(III)

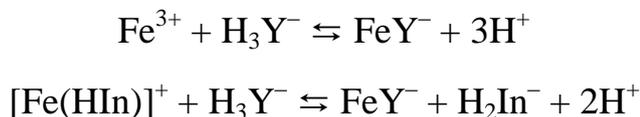
Сущность методики

Раствор соли железа(III) титруют стандартным раствором ЭДТА в кислой среде ($\text{pH} \geq 2$), используя в качестве индикатора сульфосалициловую кислоту, которая образует с катионами железа(III) растворимое комплексное соединение красно-фиолетового цвета. В конце титрования окраска раствора меняется из красно-фиолетовой в желтую.

В солянокислом растворе до прибавления титранта протекают реакции:



В процессе титрования протекают реакции:



Желтая окраска в конце титрования определяется цветом комплексогена Fe(III).

Методика

Полученную в мерной колбе вместимостью 25 мл задачу разбавляют дистиллированной водой до метки. В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 1 мл задачи, добавляют 0,2 мл 2 моль/л соляной кислоты, разбавляют дистиллированной водой до 4 мл, нагревают до 70-80°C, добавляют 1 каплю 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из красно-фиолетовой в желтую; вблизи точки эквивалентности титрант добавляют медленно, тщательно перемешивая раствор.

По результатам титрования рассчитывают массу железа в анализируемом растворе. Статистическую обработку полученных результатов проводят в соответствии с рекомендациями [2], кн. 2, с. 7-25.

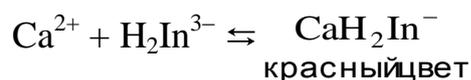
2. Определение массы кальция в растворе соли

Сущность методики

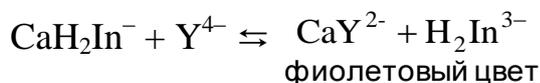
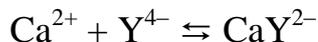
Раствор соли кальция титруют стандартным раствором ЭДТА в щелочной среде ($\text{pH} \geq 12$) в присутствии индикатора мурексида, который образует с определяемыми ионами соединение красного цвета. В конце титрования окраска раствора меняется на фиолетовую. В упрощенном виде реакции, протекающие в процессе определения, имеют вид:

– до прибавления титранта:





– в процессе титрования:



Фиолетовая окраска в конце титрования появляется в результате выделения и накапливания анионов H_2In^{3-} .

Методика

Анализируемый раствор Ca^{2+} получают в мерной колбе вместимостью 25 мл, доводят объем раствора до метки. В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 1 мл анализируемого раствора, добавляют 1 мл 10%-ного раствора натрия гидроксида, 2 мл дистиллированной воды, несколько кристаллов сухой смеси мурексида с натрия хлоридом до появления розовой окраски раствора. Титруют раствором ЭДТА до фиолетовой (или синей) окраски. По результатам титрования рассчитывают массу кальция в анализируемом растворе. Статистическую обработку результатов параллельных определений массы кальция в растворе соли проводят в соответствии с рекомендациями [2], кн. 2, с. 7-25.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какая анионная форма ЭДТА преобладает в растворе:
 - а) в умеренно-кислой среде (pH = 1-2);
 - б) в умеренно-щелочной среде (pH = 12-13)?
2. Напишите уравнения реакций, протекающих при титровании железа(III) раствором ЭДТА в солянокислой среде.
3. Напишите уравнение реакции, протекающей при титровании кальция раствором ЭДТА в щелочной среде (pH = 12).
4. Как изменяется окраска раствора в конечной точке титрования при прямом комплексонометрическом определении Fe(III) с использованием в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты? Дайте обоснованный ответ.
5. Как изменяется окраска раствора в конечной точке титрования при прямом комплексонометрическом определении кальция в растворе с использованием в качестве индикатора мурексида?
6. Для чего раствор железа(III) нагревают перед титрованием?

Литература:

1. Лекции по аналитической химии.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). М.: Высшая школа, 2014. 3-19 с.

3. Харитонов Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии. М.: ГЭОТАР – Медиа, 2007.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.