

№ ФАРМ-18

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 И
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ (ВНЕАУДИТОРНОЙ) РАБОТЫ**

(для студентов 1 курса фармацевтического факультета, 2 семестр)

по дисциплине «**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ**»

ЧАСТЬ I

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

И МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

основной профессиональной образовательной программы высшего образования –
программы специалитета по специальности 33.05.01 Фармация.

Составители:

Зав.кафедрой химии и физики, д.х.н. Калагова Р.В., к.х.н. Закаева Р.Ш., преп. Плиева А.Г.

г. Владикавказ

Обучение по элективному курсу «Физико-химические методы исследования веществ» должно обеспечить формирование системы теоретических знаний, практических умений и навыков применения высокочувствительных и селективных инструментальных методов для целей фармации. Изучение курса может служить одним из этапов высшего профессионального и послевузовского образования для категорий обучаемых, специализирующихся в области фармацевтической и токсикологической химии и технологии лекарств.

В настоящее время в обиход фармацевтического анализа вошли многие физико-химические методы, обеспечивающие получение уникальной информации и позволяющие реализовывать высокие современные требования к качеству, глубине и диапазону анализа лекарственных веществ, большинство из которых являются органическими соединениями. Физико-химические методы – высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия – приобрели решающее значение при изучении состава, строения, свойств и превращений лекарственных средств на всех этапах от создания и разработки препаратов до их применения в лекарственной терапии. Сочетание перечисленных методов позволяет успешно решать задачи разделения сложных многокомпонентных смесей, определять их качественный и количественный состав, а также природу отдельных компонентов, в том числе и в биологических объектах.

Первоначальные сведения о физико-химических методах исследования веществ включены в программу, однако для значительной части студентов, интересующихся будущей профессиональной деятельностью, большой интерес представляет более детальное знакомство с устройством и принципами работы приборов, практикой эксперимента, интерпретацией получаемых данных. Удовлетворить такой интерес и призван элективный курс «Физико-химические методы исследования веществ». В элективе сконцентрированы современные подходы к анализу исследуемых веществ, в том числе лекарственных средств на базе высокоразрешающих физико-химических методов. Содержание данного элективного курса включает изучение современных физико-химических методов, которые широко используются в фармацевтическом анализе – в научно-исследовательской работе, в производстве лекарственных средств, в фармакопейном анализе.

Введение

Оценка качества любых изделий и материалов с информацией обоих физико-химических свойствах и химическом составе. Под физико-химическими свойствами объектов исследований понимают те физические свойства, которые определяются особенностями их химического состава. Поэтому в определении состава и оценке качества анализируемых веществ всё большее место занимает измерение их физико-химических свойств.

В зависимости от исследуемых свойств различают следующие группы физико-химических методов анализа:

а) **Оптические**, основанные на измерении оптических свойств систем:

Фотометрия (Фотоколориметрия и спектрофотометрия);

Рефрактометрия;

Поляриметрия;

Флуориметрия;

Спектрометрия;

б) **Электрохимические**, основанные на измерении электрохимических свойств систем:

Потенциометрия;

Полярография;

Кондуктометрия;

Электроанализ;

в) **Сорбционно-экстракционные**, основанные на различной сорбируемости и экстрагируемости компонентов характеризуемых систем:

Хроматография;

Ионный обмен;

Экстракция.

Существует ряд методов анализа, основанных на измерении других индивидуальных физических свойств веществ, такие как:

Масс-спектрометрия (измеряется масса молекул);

Калориметрия (измеряется удельный тепловой эффект);

Радиохимия (измеряет радиоактивность);

(ЭПР) Электронный парамагнитный резонанс (измеряется число свободных радикалов);

(ЯМР) Ядерный магнитный резонанс (определяется строение молекул, качественный и количественный состав смесей);

Эти методы требуют применения уникального дорогостоящего измерительного оборудования, что не всегда является экономически обоснованно.

Физико-химические методы по сравнению с классическими (химическими) отличаются повышенной чувствительностью и избирательностью, требуют незначительное количество анализируемых материалов. Во многих случаях здесь отпадает необходимость выделения определяемых компонентов из анализируемых материалов, а на весь ход анализа иногда требуется всего лишь несколько минут. Поэтому физико-химический контроль позволяет быстро собрать необходимую информацию для оценки качества разнообразных товаров. Он позволяет определить уровень чистоты веществ, наличие и вид примесей. Физико-химический контроль находит применение при характеристике полезных ископаемых, пищевых продуктов, а также материалов технического назначения и происхождения.

Тема: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАБОЧЕГО И СТАНДАРТНОГО РАСТВОРОВ ДЛЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Цель занятия: Диагностика множества заболеваний основана на сравнении результатов анализа для данного больного с нормальным содержанием определенных компонентов в крови, моче, желудочном соке, других жидкостях и тканях организма. Поэтому медицинским работникам надо знать основные принципы и методы аналитической химии. Изучить теоретические основы метода. Научиться находить эквиваленты окислителя и восстановителя. Закрепить навыки приготовления растворов точно известной концентрации. Научиться титровать растворы, не применяя индикаторы для определения точки эквивалентности.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Классификацию методов анализа.
- б) Виды количественных методов анализа.
- в) Преимущества и недостатки титриметрического метода анализа.
- г) Физико-химические методы анализа.

Студент должен уметь:

- а) Пользоваться мерной посудой и другим оборудованием для проведения титриметрического анализа.
- б) Готовить растворы с точно известной концентрацией.
- в) Определять концентрации растворов методом прямого и обратного титрования, а так же титрованием методом замещения.
- г) Взвешивать на технохимических весах, на аналитических весах и приготавливать заданные стандартные растворы.

Теоретическая часть

Количественный анализ предназначен для определения количественных соотношений составных частей исследуемого вещества. Количественный анализ дает возможность установить количественный элементный или молекулярный состав анализируемого вещества или содержание отдельных его компонентов.

Количественный анализ – совокупность химических, физических и физико-химических методов исследования, позволяющих с требуемой точностью определить в образце анализируемого вещества количественное содержание отдельных составных частей или концентрацию их в растворе, а также устанавливать содержание примесей в исследуемом техническом объекте.

Основоположником современного количественного анализа является М.В. Ломоносов, положивший начало систематическому применению весов при химических исследованиях. В 1756 г. М.В. Ломоносов экспериментальным путем доказал сформулированный им еще ранее (1748 г.) закон сохранения массы вещества, являющийся основой количественного анализа.

Все методы количественного анализа в зависимости от характера экспериментальной техники, применяемой для конечного определения составных частей анализируемого вещества или смеси веществ, делятся на три группы: *химические, физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа.*

К химическим методам анализа относятся:

1. Гравиметрический (весовой) анализ – основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде осадка точно известного постоянного состава, в котором содержится определяемое соединение или ион. Например, определение HCl по количеству выделившегося осадка AgCl

относится к гравиметрическому методу анализа. Массу получаемого осадка определяют при помощи аналитических весов.

Гравиметрический метод включает операции – взвешивание, осаждение, фильтрование, промывание осадка, высушивание, повторное взвешивание.

Длительность операций от 2 до 24 часов. Точность – 0,01-0,005%

2. Титриметрический (объемный) анализ – основан на измерении объема раствора реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с данным количеством определяемого вещества. Например, определение содержания HCl в хлористоводородной кислоте по объему раствора AgNO₃ точно известной концентрации, пошедшему на реакцию образования AgCl, относится к объемному методу анализа.

Длительность – от нескольких минут до 1 часа. Точность – 0,1-0,05%.

Недостатки химических методов анализа:

1. Недостаточно чувствительны для определения некоторых примесей в исследуемых материалах.

2. Гравиметрические определения слишком длительны, а титриметрические имеют ограниченную область применения.

3. Сравнительно малая их чувствительность, несмотря на относительно большую точность определений.

Методы количественного анализа, позволяющие определить состав анализируемого вещества, не прибегая к использованию химических реакций, называют **физическими методами анализа**. При использовании физических методов для определения состава анализируемого вещества оказывается достаточным измерить показатели каких-либо физических свойств, например коэффициент лучепреломления, электро- или теплопроводность, разность потенциалов электродов и т.п. Так, определив плотность раствора кислоты или щелочи, можно найти по соответствующим справочным таблицам процентное содержание их в данном растворе.

Методы анализа, основанные на наблюдении изменений физических свойств анализируемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций, называют **физико-химическими методами**. Для количественного анализа вещества можно использовать также химические реакции, протекание которых сопровождается изменением физических свойств анализируемого раствора, например изменением его цвета, интенсивности окраски, электропроводности и т.п. Измеряя электропроводность какого-либо электролита, изменяющуюся в результате взаимодействия его с другим веществом, можно определить количество этого вещества в растворе. Например, электропроводность баритовой воды изменяется в процессе поглощения ею двуокиси углерода. На этом основан метод определения CO₂.

Физические и физико-химические методы анализа отличаются большой чувствительностью и быстротой выполнения аналитических определений.

Титриметрический (объемный) анализ

Титриметрическим методом анализа называют метод количественного анализа, основанный на измерении количества реагента, требующегося для завершения реакции с данным количеством определяемого вещества.

Основоположником титриметрического анализа является французский ученый Ж.Л. Гей-Люссак.

В титриметрическом анализе используют так называемые **титрованные** (или стандартные) **растворы**, концентрация, или, иначе говоря, титр которых точно известен. Эти растворы именуют **титрантами**.

Титром раствора называется масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре (или в одном миллилитре) раствора. Единица измерения титра г/см³ (или г/мл).

Процесс постепенного приливания раствора-титранта к раствору анализируемого вещества называют **титрованием**.

При титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, химически эквивалентное определяемому веществу, т.е. точно отвечающее уравнению реакции. Поэтому в ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции, или, как говорят, определить **точку эквивалентности**. Обычно ее устанавливают по изменению окраски индикатора (индикаторный способ), но иногда прибегают к измерению электрической проводимости или других свойств раствора (физико-химические способы).

Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объему титранта и его концентрации вычисляют результат анализа. Предположим, что определяют содержание гидроксида натрия в растворе. Для этого отмеривают в коническую колбу точный объем анализируемого раствора и приливают к нему из бюретки титрант – титрованный раствор хлороводородной кислоты. По бюретке определяем объем раствора, умножаем его на титр, получаем израсходованное на реакцию количество реагента в граммах. А по уравнению между веществами определяем количество вещества в исследуемом растворе.

Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

1. Вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (стехиометрических отношениях);
2. Реакции между определяемым веществом и стандартным (титрованным) раствором реактива должны протекать быстро и практически до конца;
3. Посторонние вещества, присутствующие в исследуемом продукте и переходящие вместе с основным определяемым компонентом в раствор, не должны мешать титрованию определяемого вещества;
4. Точка эквивалентности должна фиксироваться тем или иным способом резко и точно;
5. Реакции должны по возможности протекать при комнатной температуре;
6. Титрование не должно сопровождаться побочными реакциями, искажающими результаты анализа.

По типу используемых химических реакций методы титриметрического анализа разделяют на три группы:

1. Метод кислотно-основного титрования (или нейтрализации)
2. Методы осадительного и комплексометрического титрования
3. Методы окислительно-восстановительного титрования (редокс-методы).

В зависимости от применяемого титрованного раствора различают редоксометрические методы:

перманганатометрия (титрантом этого метода является перманганат калия, играющий в реакциях роль окислителя);

иодометрия (метод основан на том, что свободный йод ведет себя в реакциях как окислитель, а ион I^- – как восстановитель);

дихроматометрия (в основе лежат процессы окисления веществ титрованным раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$);

броматометрия (использует в качестве окислителя бромат калия $KBrO_3$).

Способы выражения концентрации стандартных и вспомогательных растворов

Массовая доля вещества в процентах показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащегося в 100 г (единиц массы) раствора

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%.$$

Молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора

$$C = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л.}$$

Моляльная концентрация показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}}, \text{ моль/кг.}$$

Нормальность или молярная концентрация эквивалента показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора

$$C_n = \frac{n_{\text{э}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

Эквивалент элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Масса вещества в граммах, численно равная его эквиваленту, называется грамм-эквивалентом и обозначается г-экв.

Грамм-эквивалент кислот определяется количеством ионов водорода H^+ , которые принимают участие в данной реакции

$$\mathcal{E}_{\text{к-ты}} = \frac{M}{\text{основность}};$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49; 1 \text{ г-экв} = 49 \text{ г.}$$

Грамм-эквивалент оснований будет определяться числом OH^- -ионов, которые прореагируют с ионами H^+

$$\mathcal{E}_{\text{осн.}} = \frac{M}{\text{валентность Me}};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{74}{2} = 37.$$

При вычислении грамм-эквивалентов солей учитывают число ионов металла и степень его окисления

$$\mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M}{\text{вал} - \text{ть Me} \times \text{число атомов Me}};$$

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57.$$

Г-экв не постоянное число, зависит от реакции, в которой участвует вещество.

Переход от нормальности к титру:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000};$$

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}},$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – навеска растворенного вещества, г;

V – объем раствора, мл;

$\mathcal{E}$ – эквивалентная масса растворенного вещества.

N – концентрация раствора, выраженная в единицах нормальности, г-экв/л;

T – титр раствора, г/мл.

Нормальность раствора N показывает, сколько грамм-эквивалентов вещества содержится в 1 л раствора.

При определении концентрации раствора вычисления производят, исходя из положения, что в точке эквивалентности произведения объемов (в мл) реагирующих растворов на их нормальности равны:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Другими словами, в точке эквивалентности объемы прореагировавших растворов реактива и определяемого вещества обратно пропорциональны их нормальностям:

$$\frac{N_1}{V_2} = \frac{N_2}{V_1}$$

Это правило называют правилом пропорциональности.

Виды стандартных растворов и способы их приготовления

Различают *первичные* и *вторичные* стандартные растворы. Все возможные способы их приготовления представлены ниже.

Стандартные растворы

1) *первичные* (приготовленные):

- из стандартного исходного вещества
- из фиксанала

2) *вторичные* (установленные):

- из кристаллического вещества
- из более концентрированного раствора

Первичный стандартный раствор можно приготовить сразу с точно известной концентрацией и не стандартизировать.

Способы приготовления первичных стандартных растворов:

1. Из кристаллического стандартного вещества (установочного вещества, исходного вещества, первичного стандарта). Взвешивают на аналитических весах *точную* навеску стандартного вещества, переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, затем доводят до метки.

Ориентировочную массу навески вещества для приготовления раствора рассчитывают по формуле:

$$m(A) = C(1/z A) \cdot V(A) \cdot M(1/z A)$$

После взятия навески и ее растворения в мерной колбе рассчитывают точную концентрацию приготовленного раствора по формуле:

$$C(1/z A) = m(A) / M(1/z A) \cdot V(A)$$

Например, надо приготовить 100 мл 0,1 н. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$) из кристаллического препарата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Рассчитали ориентировочную массу навески:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 190,686 = 1,9069 \text{ г}$$

Затем провели взятие навески на аналитических весах:

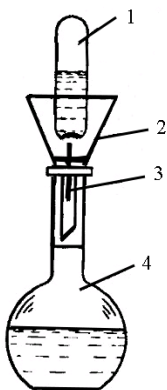
$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1,9371 \text{ г,}$$

перенесли ее в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, растворили и довели дистиллированной водой до метки. Рассчитаем точную концентрацию полученного первичного стандартного раствора:

$$C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 1,9371 / 190,686 \cdot 0,1 = 0,1016 \text{ моль/л.}$$

Кристаллическое вещество для приготовления первичного стандартного раствора должно соответствовать ряду *требований* (см. дальше). Если взять вещество, удовлетворяющее этим требованиям, взвесить его на аналитических весах и растворить в мерной колбе, то получится первичный стандартный раствор.

2. Из фиксаналя (стандарт-титра).



Поскольку чаще всего в ампуле содержится 0,1 моль-экв вещества, то концентрацию стандартного раствора, приготовленного из фиксаналя в мерной колбе вместимостью V , находят по формуле:

$$C(1/z A) = n(1/z A) / V(A) = 0.1 / V(A)$$

Фиксаналя - запаянная ампула, в которой находится точно известное количество вещества или раствора (0,1н.).

Содержимое ампулы количественно переводят в мерную колбу заданного объема, разбивая ампулу о вложенный в воронку боек, вторым бойком разбивают верхнее углубление ампулы, с помощью промывалки через отверстие тщательно промывают ампулу. Для промывки рекомендуется не менее, чем 6-кратный объем воды (по сравнению с вместимостью ампулы). Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Из фиксаналя готовят как стандартные, так и рабочие растворы. Это быстрый и достаточно точный способ приготовления титрованных растворов, т.е. растворов с точно известной концентрацией.

Вторичный стандартный раствор готовят в два этапа.

1. Готовят раствор с *примерно* известной концентрацией из кристаллического вещества или из более концентрированного раствора, используя *технические* весы и мерную посуду с *ориентировочными* делениями (мерные цилиндры, стаканы с делениями).

2. Определяют его *точную* концентрацию (стандартизируют) путем титрования первичного стандартного раствора.

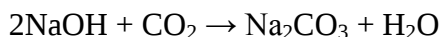
Например, рабочие растворы HCl и NaOH можно приготовить как *вторичные стандарты* путем разбавления более концентрированных растворов с последующей стандартизацией по *первичным стандартным растворам* тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Концентрацию растворов установочных веществ задают близкой к концентрации рабочих растворов.

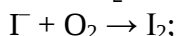
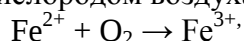
Требования к установочному веществу

Кристаллическое вещество для приготовления первичного стандартного раствора должно соответствовать ряду *требований*:

- состав вещества должен строго соответствовать его формуле;
- вещество должно быть устойчиво на воздухе (не должно окисляться, поглощать CO_2 , H_2O) при хранении в твердом состоянии и в растворе. Например, из кристаллического препарата NaOH невозможно приготовить первичный стандартный раствор, поскольку на воздухе протекает реакция:



При хранении растворов, содержащих соединения железа (II), растворов иодидов металлов происходит окисление их кислородом воздуха:



- вещество должно быть хорошо растворимым, нелетучим, желателен безводный;
- вещество должно быть чистым (квалификации не ниже «х. ч.» или «ч. д. а»).

Внимание! Вещества квалификации «тех.» и «ч.» в аналитической химии не используются;

- вещество должно легко очищаться от примесей перекристаллизацией;
- вещество должно иметь большую молярную массу эквивалента (тогда ошибка при взятии навески будет меньше);
- вещество должно быть доступным и недорогим.

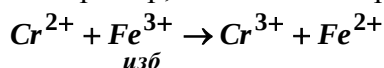
Под *стандартизацией раствора* титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1\%$. Высокая точность, с которой определятся концентрация титранта, является обязательным условием, обеспечивающим необходимую точность титриметрического определения.

Важной характеристикой титриметрических методов являются *кривые титрования*. Они показывают графическую зависимость логарифма концентрации участника реакции, протекающей при титровании, или какого-то свойства раствора от объема добавленного титранта (или от степени оттитрованности). Например, для реакции кислотно-основного взаимодействия кривые титрования строят в координатах pH-объем титрования.

По способу титрования различают:

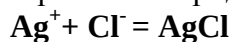
1. Метод *прямого титрования* – определяемый ион титруют раствором реагента или наоборот. Типичным примером прямого титрования является титрование щелочи кислотой.

2. Метод *замещения* – когда трудно определить точку эквивалентности, например, при работе с неустойчивым веществом. В этом методе к определенному веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия оттитровывается рабочим раствором. Например, если хотим определить Cr^{2+} :

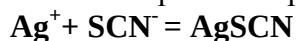


Fe^{2+} оттитровываем окислителями, его содержание эквивалентно Cr^{2+} , определяем исходное содержание Cr^{2+} .

3. Метод *обратного титрования* (титрование *по остатку*) – применяют, когда мала скорость прямой реакции, отсутствует подходящий индикатор или при прямом титровании возможны потери определяемого вещества, например, вследствие его летучести. В методах *обратного титрования* используется два титрованных рабочих раствора – основной и вспомогательный. Сначала к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток одного титрованного раствора, а затем не вступивший в реакцию остаток этого раствора оттитровывается другим стандартным раствором. Например, обратное титрование хлорид-иона в кислых растворах. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток титрованного раствора нитрата серебра (основного рабочего раствора). При этом происходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра:



Не вступившее в реакцию избыточное количество нитрата серебра оттитровывают раствором тиоцианата аммония (вспомогательного рабочего раствора):



Содержание хлорида легко рассчитать, т.к. известно общее количество вещества (моль) серебра, введенное в раствор, и количество нитрата серебра, не вступившее в реакцию с хлоридом.

Измерительная посуда

Мерные цилиндры – используют, когда точность не имеет большого значения.

Мерные колбы – для приготовления растворов определенной концентрации.

Пипетки – используют для отбирания точного объема жидкости.

Бюретка – для титрования и точного отмеривания объема израсходованного реактива.

Лабораторная работа

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы: Приготовление *первичных* и *вторичных* стандартных растворов, применяемых в методе кислотно-основного титрования.

Задачи работы: Приготовление первичного стандартного 0,1 Н раствора карбоната натрия и вторичных стандартных 0,1 Н растворов хлороводородной кислоты и гидроксида натрия.

Материалы и оборудование:

1. Аналитические весы.
2. Бюксы.
3. Безводный карбонат натрия (х.ч.).
4. Мерные колбы емкостью 100,00 и 200,00 мл, воронки.
5. Пипетки объемом 2 мл, мерные пробирки.
6. Соляная кислота плотностью = 1,182 г/мл/фиксанал.
7. Раствор гидроксида натрия 0,1 н (Фиксанал).

Опыт 1. Приготовление 100 мл 0,1н раствора карбоната натрия.

Ход работы

Рассчитывают величину навески Na_2CO_3 , необходимую для приготовления 100 мл 0,1н раствора. Поскольку один моль карбоната натрия эквивалентен двум молям ионов водорода, фактор эквивалентности Na_2CO_3 равен 1/2. Молярная масса эквивалента карбоната натрия будет равна половине его молярной массы, т.е. $106 / 2 = 53$ (г/моль). Учитывая, что молярная масса эквивалента карбоната натрия в реакции с соляной кислотой равна 53 г/моль:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3), \text{г} = C(\text{моль} \cdot \text{экв/л}) \cdot V(\text{л}) \cdot M_{\text{э}}(\text{г/моль} \cdot \text{экв}) = \\ = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{экв/л} \cdot 0,1 \text{ дм}^3 \cdot 53 \text{ г/моль} \cdot \text{экв} = 0,53 \text{ г}$$

Следовательно, для приготовления 100 мл 0,1 М раствора Na_2CO_3 требуется 0,53 г. На часовом стекле берут навеску карбоната натрия. Отвесить точно вычисленную массу трудно, поэтому на технических весах взвешивают необходимое количество соли, а затем определяют массу навески на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. В чистую мерную колбу на 100 мл помещают сухую воронку и переносят навеску карбоната натрия, тщательно обмывая часовое стекло и воронку небольшим количеством дистиллированной воды из промывалки. Объем воды в колбе не должен быть больше 2/3. Перемешивают содержимое колбы до полного растворения соли. Доливают в колбу дистиллированную воду до метки. Прибавление воды заканчивают с помощью пипетки по каплям, держа колбу так, чтобы метка находилась на уровне глаз. Приготовив раствор, тщательно перемешивают его, закрыв колбу пробкой.

Рассчитывают концентрацию и титр приготовленного раствора карбоната натрия по формулам:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3), \text{моль} \cdot \text{экв/л} = m(\text{г}) 1000 / M_{\text{э}}(\text{г/моль} \cdot \text{экв}) \cdot V(\text{мл})$$

где, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ - навеска карбоната натрия, г;

V - объем приготовленного раствора, мл ;

$M_{\text{э}}$ (г/моль·экв) - молярная масса эквивалента Na_2CO_3 .

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3), \text{г/мл} = m(\text{г}) / V(\text{мл})$$

Опыт 2. Приготовление 200 мл 0,1 Н раствора соляной кислоты

Ход работы

Раствор соляной кислоты заданной концентрации готовят из более концентрированного раствора методом разбавления. Рассчитывают количество безводной кислоты, необходимое для приготовления 200 мл раствора, содержащего 0,1 моль HCl в 1 мл. Для дальнейших вычислений измеряют плотность концентрированного раствора кислоты с помощью ареометра. Раствор соляной кислоты наливают в сухой цилиндр и погружают в его ареометр. Отсчет по шкале ареометра проводят по нижнему мениску сверху вниз с точностью 0,001 г/мл. По таблице находят процентную концентрацию кислоты и вычисляют объем раствора, в котором содержится необходимое количество соляной кислоты. В мерную колбу объемом 200 мл переносят рассчитанный объем концентрированного раствора соляной кислоты и разбавляют его дистиллированной водой, перемешивая содержимое колбы. Прибавление воды заканчивают с помощью пипетки по каплям, держа колбу так, чтобы метка находилась на уровне глаз. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор соляной кислоты готов для стандартизации.

Пример. Рассчитать объем концентрированного раствора соляной кислоты, необходимый для приготовления 200 мл 0,1М раствора кислоты. Вычисляют количество безводной HCl, необходимое для приготовления 200 мл 0,1М раствора. Молярная масса эквивалента соляной кислоты равна 36,5 г/моль, поэтому в 200 мл 0,1 м раствора ее должно содержаться 0,73 г:

$$m_{(HCl)} = C_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)} \cdot M_{(HCl)} = 0,1 \text{ моль/мл} \cdot 0,2 \text{ мл} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 0,73 \text{ г.}$$

Предположим, что измеренная плотность концентрированного раствора соляной кислоты $\rho = 1,050$ г/мл. По таблице в справочнике находят, что данной плотности соответствует 10%-ная концентрация HCl. Рассчитывают массу 10%-ного раствора кислоты, содержащей 0,73 г безводной кислоты.

100 г раствора содержит 10 г HCl

$m_{\text{г}}$ - 0,73 г HCl,

$$m_{\text{г}} = 100 \cdot 0,73 / 10 = 7,3.$$

Определяют объем исходного раствора кислоты, соответствующий вычисленной массе

$$V, \text{ мл} = m / \rho = 7,3 / 1,050 = 7,0.$$

Таким образом, для приготовления 200 мл 0,1 М раствора соляной кислоты необходимо взять 7,0 мл кислоты плотностью 1,050 г/мл.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. В чем состоит задача количественного анализа?
2. Перечислите важнейшие методы количественного анализа?
3. В чем сущность титриметрического анализа?
4. Какова точность титриметрического анализа?
5. В чем сущность гравиметрического анализа?
6. Какова точность гравиметрического анализа?
7. Перечислите методы титриметрического анализа.
8. Что такое титр раствора?
9. Способы выражения концентрации растворов.
10. Приемы титрования.
11. Какие вещества называются первичными и вторичными стандартами?
12. Каковы методы, применяемые при приготовлении стандартных растворов и какова их сущность?

Задачи:

1. Определите массу 0,5 эквивалента нитрата хрома (III); 0,25 эквивалента сульфата натрия; 0,5 эквивалента гидроксида аммония.
2. Рассчитать навеску NaOH для приготовления 2 л раствора с $C_n = 1$ моль/л, который используется в фармации для установления титра фосфорной кислоты. (80 г).
3. Какой объем 20 % -го раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,18$) необходим для приготовления 4 л раствора её с $C_n = 1,5$ моль/л ($f_{\text{экв}} = 1/3$). (553,67 мл)
4. Рассчитать навеску для приготовления 0,5 л раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей её 5 % ($\rho = 1,08$). (27 г).
5. Приготовить 3 л физиологического раствора ($\rho = 1,03$) (27,8 г).
6. Сколько мл 10 % -го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,065$) необходимо для приготовления 5 л её раствора с $C_n = 0,1$ моль/л ($f_{\text{экв}} = 0,5$). (230 мл).
7. Рассчитать навеску для приготовления 4 л раствора $FeSO_4$ с $C_n = 0,1$ моль/л, если в реакция идет по схеме: $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$. (60,8 г).
8. Рассчитать навеску для приготовления 3 л 0,1 М раствора HCl. (10,96 г).
9. Рассчитать C_x раствора, который содержит 30 г NaOH в 2 л раствора. (0,375 моль/л).

10. В каком объеме воды необходимо растворить 1,5 моль NaOH для получения 5%-го раствора? (1140 мл).
11. В каком соотношении надо взять 37%-ный раствор HCl и воду для приготовления 8,2%-го раствора. (1 мл 37%-ный раствора HCl и 3,5 мл воды).
12. Сколько мл воды надо добавить к 50 г 2%-го раствора NaCl для приготовления 0,9%-го раствора? (ответ: 48,9 мл воды).
13. Опишите приготовление 1000 мл 0,1 н. раствора серной кислоты из 62%-ного раствора серной кислоты с плотностью 1,52 г/мл.
14. Опишите приготовление 400 мл 6 М раствора ортофосфорной кислоты из 85%-ного раствора ортофосфорной кислоты плотностью 1,69 г/мл.
15. Сколько мл 40 % раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,25$ г/мл) потребуется для приготовления 3 л 0,15 н раствора ортофосфорной кислоты. (26 мл)

Тестовые задания:

1. К химическим методам анализа относится:
- а) фотометрия
 - б) титриметрия
 - в) кулонометрия
 - г) кондуктометрия
2. К физико-химическим методам анализа относятся:
- а) нейтрализация
 - б) комплексонометрия
 - в) рефрактометрия
 - г) эмиссионный спектральный анализ
 - д) потенциометрический анализ
 - е) поляриметрический анализ
3. В основе метода нейтрализации лежит реакция:
- а) кислотно-основного взаимодействия
 - б) окислительно-восстановительная
 - в) осаждения
 - г) комплексообразования
4. Эквивалент – это условная или реальная частица, соответствующая
- а) одному протону
 - б) одному электрону
 - в) одному однозарядному иону
 - г) всему вышеперечисленному
5. Эквивалент в методах кислотно-основного титрования определяют по соответствию
- а) одному протону
 - б) одному электрону
 - в) одному однозарядному иону
6. Эквивалент в методах окислительно-восстановительного титрования определяют по соответствию:
- а) одному протону
 - б) одному электрону
 - в) одному однозарядному иону
 - г) всему вышеперечисленному

7. Молярная концентрация эквивалента вещества – это:

- а) число граммов вещества в 1 литре раствора
- б) число молей вещества в 1 литре раствора
- в) число граммов вещества в 1мл раствора
- г) число молей-эквивалентов вещества в 1 литре раствора
- д) отношение массы вещества к массе раствора

8. Молярная концентрация вещества – это:

- а) число граммов вещества в 1 литре раствора
- б) число молей вещества в 1 литре раствора
- в) число граммов вещества в 1мл раствора
- г) число молей-эквивалентов вещества в 1 литре раствора
- д) отношение массы вещества к массе раствора

9. Титр раствора – это:

- а) число граммов вещества в 1 литре раствора
- б) число молей вещества в 1 литре раствора
- в) число граммов вещества в 1мл раствора
- г) число молей-эквивалентов вещества в 1 литре раствора
- д) отношение массы вещества к массе раствора

10. Молярная концентрация эквивалента измеряется в:

- а) г- экв/л
- б) моль-экв/л
- в) безмерная (доли единицы или %)
- г) г/мл

11. Запись «0,89%-ный раствор NaCl» означает, что:

- а) в 100 г раствора содержится 0,89 г NaCl
- б) в 100 мл раствора содержится 0,89 г NaCl
- в) в 1 л раствора содержится 0,89 г NaCl

12. Запись «3М раствор глюкозы» означает, что:

- а) в 1 л раствора содержится 3 моль глюкозы
- б) в 100 мл раствора содержится 3 моль глюкозы
- в) в 1 кг раствора содержится 3 моль глюкозы
- г) в 100 г раствора содержится 3 моль глюкозы

13. Для приготовления 500г 0,5%-ного раствора NaCl необходимо:

- а) взвесить 0,5 г соли и добавить 100 г дистиллированной воды
- б) взвесить 2,5 г соли и добавить 497,5 г дистиллированной воды
- в) взвесить 50 г соли и добавить 500 г дистиллированной воды
- г) взвесить 25 г соли и добавить 475 г дистиллированной воды

14. Для приготовления 50г 20%-ного раствора KCl необходимо:

- а) взвесить 10 г соли и добавить 40 г дистиллированной воды
- б) взвесить 20 г соли и добавить 100 г дистиллированной воды
- в) взвесить 20 г соли и добавить 80 г дистиллированной воды
- г) взвесить 0,2 г соли и добавить 49,8 г дистиллированной воды

15. Классификация методов титриметрического анализа основана на:

- а) применении определенного вида индикатора
- б) использовании конкретного способа титрования
- в) типах реакций, лежащих в основе определения

г) применении определенного титранта

16. *Титриметрический анализ - это:*

а) метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема раствора определяемого вещества

б) метод качественного анализа, основанный на измерении объема раствора-титранта

в) метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема раствора реагента, необходимого для эквивалентного взаимодействия с определяемым веществом

г) метод количественного анализа, основанный на измерении массы раствора

17. *В основе титриметрического анализа лежит закон:*

а) сохранения массы

б) кратных отношений

в) эквивалентов

г) постоянства состава

18. *Молярная масса эквивалента H_3PO_4 (г/моль) в реакции $H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow$ равна:*

а) 98

б) 49

в) 32,67

г) 196

19. *Молярная масса эквивалента H_3PO_4 (г/моль) в реакции $H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow$ равна:*

а) 98

б) 49

в) 32,67

г) 196

20. *К протолитическим (кислотно-основным реакциям) относятся следующие виды реакций:*

а) $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

б) $CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$

в) $CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + 2H_2O$

г) $CuSO_4 + 4KCN \rightarrow K_2[Cu(CN)_4] + K_2SO_4$

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 5 мин.

Опрос – 40 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 25 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа [Текст] 6 учебник / Ю.Я. Харитонов. - 6-ое издание., испр. и доп. - ГЭОТАР-Медиа, 2014.

2. Харитонов, Ю.Я. Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные) методы анализа) учебник

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб.: в 2 кн.. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.

2. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа : Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М. : Химия, 2001. – 496 с.

3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова -: Высшая школа, 2002- Методы химического анализа -494с. ISBN 5-06-003559-X (кн.2).

4. Родина, Т.А. Методы химического анализа (избранные главы) : учеб. пособие: / Т.А. Родина, В.И. Митрофанова. - Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2005. - 116 с.

5. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.

6. Сайты учебных центров –ЭБС «Консультант студента»

Тема: МЕТОД КИСЛОТНО - ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ)

Цель занятия: Изучить теоретические основы метода. Научиться титровать растворы, не применяя индикаторы для определения точки эквивалентности.

Студент должен знать:

- а) Классификацию методов анализа.
- б) Виды количественных методов анализа.
- в) Преимущества и недостатки протолимитрического метода анализа.
- г) Индикаторы метода протолимитрии и на чем основано их действие.
- д) Определение кривых титрования и скачка титрования.

Студент должен уметь:

- а) Пользоваться мерной посудой и другим оборудованием для проведения титриметрического анализа и разделения веществ.
- б) Готовить растворы с точно известной концентрацией.
- в) Определять концентрации растворов методом прямого и обратного титрования, а так же титрованием методом замещения.
- г) Взвешивать на теххимических весах, на аналитических весах и приготавливать заданные стандартные растворы.
- д) Устанавливать нормальность и титр раствора HCl по стандартному раствору гидроксиду натрия.
- е) Применять практически данный метод анализа.

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях *кислотно-основного взаимодействия*. В зависимости от применяемых титрантов различают две разновидности метода:

- *алкалиметрия* – рабочими растворами являются растворы сильных оснований (NaOH, KOH и др.);
- *ацидиметрия* – рабочими растворами являются растворы сильных кислот (HCl, H₂SO₄ и др.).

Рабочие растворы метода чаще всего готовят с молярной концентрацией эквивалента вещества от 0,05 до 0,1 моль/л.

Для определения точной концентрации рабочих растворов (*стандартизации*) используют *установочные вещества* – химически чистые соединения известного состава, реагирующие с кислотой или с основанием в стехиометрических соотношениях (например, тетраборат натрия Na₂B₄O₇ · 10H₂O, карбонат натрия Na₂CO₃, щавелевая кислота H₂C₂O₄ · 2H₂O и др.). Раствор установочного вещества готовится такой же концентрации, как и рабочий раствор.

Для фиксирования конечной точки титрования применяют *индикаторы*, реагирующие на изменение pH раствора: метиловый оранжевый, фенолфталеин, метиловый красный и др.

Методы кислотно-основного титрования широко применяются в количественном анализе неорганических и органических веществ, обладающих кислотно-основными свойствами. Эти методы являются фармакопейными и используются при контроле качества многих лекарственных препаратов: аскорбиновой, ацетилсалициловой, глутаминовой и др. кислот; дикумарина; метионина; бетазина и т. д. Метод нейтрализации используется для анализа кислотности биологических жидкостей – кислотности мочи, желудочного сока, а также для определения кислотности молока, хлеба, мяса, муки и др. пищевых продуктов.

Теоретическая часть

Метод основан на применении реакции нейтрализации. Основное уравнение в водных растворах:



Эта реакция идет с большой скоростью (практически мгновенно), строго стехиометрично и до конца. Таким образом, она удовлетворяет важнейшим требованиям к реакциям в титриметрии.

Методы нейтрализации позволяют количественно определять кислоты (с помощью стандартных растворов щелочей), основания (с помощью стандартных растворов кислот) и другие вещества, реагирующие с кислотами и щелочами в водных растворах, например, соли аммония NH_4^+ , реагирующие со щелочами, карбонаты, реагирующие с кислотами и т. д.

По этому методу можно, пользуясь титрованным (стандартным) раствором какой-либо кислоты, проводить количественное определение щелочей (алкалиметрия) или, пользуясь титрованным раствором щелочи, количественно определять кислоты (ацидиметрия).

Рабочими растворами метода являются:

1) растворы **сильных кислот** – HCl , HNO_3 (применяют при определении фосфора), H_2SO_4 и HClO_4 (применяют, когда прибегают к кипячению анализируемых растворов) и др. Рабочие растворы кислот устойчивы, могут храниться довольно долго. Их можно приготовить как *первичные* стандартные растворы из фиксанала либо как *вторичные* стандартные растворы путем разбавления более концентрированных с последующей *стандартизацией* по установочным веществам Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.;

2) растворы **сильных оснований** (щелочей) – NaOH , KOH и др.

Растворы щелочей устойчивы, но они взаимодействуют со стеклом и поглощают CO_2 из воздуха, поэтому их не хранят в стеклянной посуде и закрывают емкости пробками с поглотительными трубками. Их можно приготовить как *первичные* стандартные растворы из фиксанала либо как *вторичные* стандартные растворы из кристаллических препаратов или путем разбавления более концентрированных растворов с последующей *стандартизацией* по установочным веществам $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бензойной кислоте, янтарной кислоте и др.

Рабочие растворы метода нейтрализации обычно готовят с *концентрацией* от 0,01 до 1,0 моль экв/л.

Классификация методов кислотно-основного титрования проводится по применяемым титрантам и включает 2 группы методов:

- 1) **ацидиметрия** (титрантом является раствор сильной кислоты);
- 2) **алкалиметрия** (титрантом является раствор щелочи).

Фиксирование к. т. т. проводят с применением кислотно-основных индикаторов (рН-индикаторов), которые меняют свою окраску в зависимости от значения рН титруемого раствора.

Точность метода составляет 0,1–0,2%.

Индикаторы в методе нейтрализации

Как известно, реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями, например переменной окраски раствора. Поэтому для фиксирования точки эквивалентности приходится прибавлять к титруемому раствору какой-либо подходящий индикатор.

Индикаторы – это вещества, изменяющие цвет, люминисценцию (свечение вещества, возникающее после поглощения им энергии) или образующие осадок при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. Индикаторами в методе кислотно-основного титрования служат вещества, окраска которых меняется в зависимости от изменения величины рН. Поэтому эти вещества называют кислотно-основными индикаторами. Окраска каждого из них изменяется внутри определенного узкого интервала значений рН, причем этот интервал не зависит от природы реагирующих между собой кислоты и основания.

К индикаторам предъявляются следующие требования:

1. Окраска индикатора при близких значениях pH должна явно отличаться.
2. Изменение цвета индикатора должно происходить резко в небольшом интервале значений pH.
3. Окраска индикатора должна быть возможно более интенсивной.
4. Количество щелочи или кислоты, необходимое для изменения окраски индикатора, должно быть настолько мало, чтобы не искажались результаты титрования.
5. Изменение окраски индикатора должно быть вполне обратимым процессом.

В 1894 г. Оствальдом была создана ионная теория индикаторов. Согласно этой теории, индикаторы в методе кислотно-основного титрования представляют собой такие слабые органические кислоты или основания, у которых неионизированные молекулы и ионы имеют различную окраску. Если схематически индикаторную кислоту обозначить через HInd, а анионы ее – через Ind⁻, то диссоциация такой кислоты в растворе будет иметь вид:



Индикаторы могут быть одноцветными или двухцветными. У одноцветных недиссоциированные молекулы бесцветны, а ионы окрашены (фенолфталеин), у двухцветных – молекулы окрашены в один цвет, а ионы – в другой (лакмус, метилоранж). Перемена окраски индикатора связана с изменением pH раствора. Например, при растворении лакмуса в воде неионизированные молекулы его, присутствуя совместно с ионами, придают раствору промежуточную фиолетовую окраску. Если к этому раствору прибавить каплю кислоты, то приведенное выше равновесие сместится влево, т.к. ионы H⁺ индикатора свяжут большую часть ионов Ind⁻ в неионизированные молекулы HInd, и раствор покраснеет.

Наоборот, если к раствору лакмуса прибавить щелочь, то ее OH⁻-ионы будут связывать H⁺-ионы индикатора в молекулы H₂O. В результате этого равновесие ионизации индикатора сместится вправо, т.е. в сторону накопления в растворе ионов Ind⁻, и раствор посинеет.

Однако, следует иметь в виду, что у большинства индикаторов переход одной окраски в другую происходит не в точке pH = 7, а в слабокислой или слабощелочной среде. Например, метилоранж меняет цвет из желтого (в щелочной среде) до розового (в кислой) в интервале pH от 4,4 до 3,1 (т.е. в кислой среде); фенолфталеин меняет цвет в области pH от 8 до 10 (т.е. в слабощелочной среде).

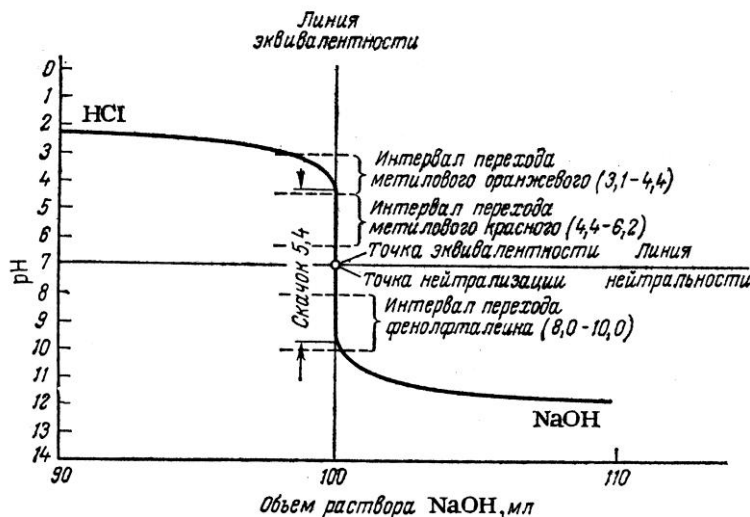
Зона перемены окраски или интервал перехода индикатора – это область между двумя значениями pH, в котором происходит заметное изменение окраски индикатора. Глаз человека имеет ограниченную способность к восприятию окрасок и обычно перестает замечать присутствие одной из окрашенных форм индикатора, если ее концентрация примерно в 10 раз меньше концентрации другой формы, следовательно, интервал перехода равен двум единицам pH.

Значение pH, при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется его показателем титрования pT (при этом pH изменение цвета индикатора становится отчетливым для глаза). pT примерно лежит в середине интервала перехода индикатора.

Кривые титрования

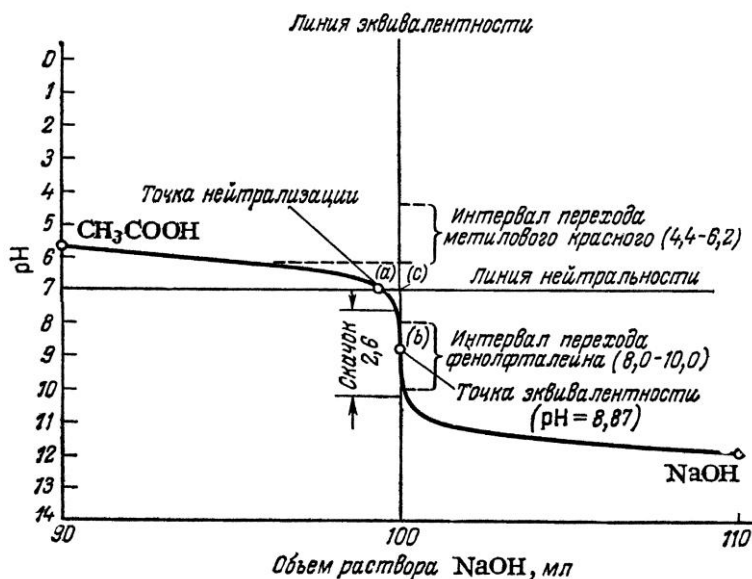
Кривые титрования – это графическое изображение изменения pH раствора при постепенном добавлении рабочего раствора к определенному количеству исследуемого раствора.

а) *Титрование сильной кислоты щелочью.* (Например, соляную кислоту HCl титруют щелочью NaOH)



Резкое изменение pH раствора вблизи точки эквивалентности, т.е. в конце титрования, называют скачком pH (скачком титрования, скачком нейтрализации). Эквивалентная точка совпадает с точкой нейтральности, т.к. в момент эквивалентности в растворе находится только NaCl, который не подвергается гидролизу, $pH = 7$. Чем выше концентрация титруемого и стандартного раствора, тем больше скачок pH. На скачок pH влияет и температура – чем выше температура титруемого раствора, тем меньше скачок титрования.

б) **Титрование слабой кислоты щелочью.** (Например, уксусную кислоту CH_3COOH титруют щелочью NaOH)

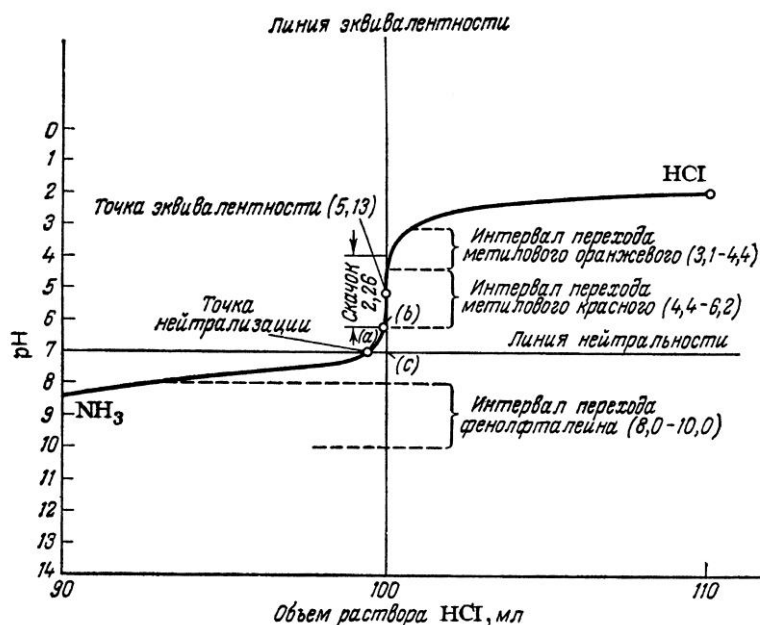


Когда вся кислота нейтрализована, pH раствора зависит только от присутствия CH_3COONa . Из-за гидролиза этой соли $pH > 7$, поэтому точка эквивалентности лежит в щелочной среде.

Скачок pH меньше, чем в случае HCl т.к. система $CH_3COOH + CH_3COONa$, образовавшаяся в процессе титрования, обладает буферным действием, т.е. противодействует изменению pH при добавлении кислоты или щелочи. Чем слабее титруемая кислота, тем при большем pH наступает момент эквивалентности.

Кривая титрования начинается ближе к линии нейтральности ($pH = 7$) и наклонена к оси абсцисс. Чем слабее титруемая кислота, тем меньше скачок pH.

в) **Титрование слабого основания сильной кислотой.** (Например, гидроксид аммония NH_4OH титруют раствором соляной кислоты HCl).



Эквивалентная точка титрования лежит при pH меньше 7 (т.к. гидролиз NH_4Cl дает кислую среду). Скачок pH также невелик, т.к. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – аммонийный буфер. Чем слабее титруемое основание, тем меньше скачок pH.

г) **Титрование слабой кислоты слабым основанием** или наоборот – на практике не применяется, т.к. скачок pH почти исчезает, резкого изменения окраски индикаторов от одной капли кислоты или основания не происходит, следовательно, точное титрование невозможно.

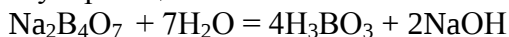
ВЫБОР ИНДИКАТОРА

Анализ кривых титрования показывает, что наступление нейтральной реакции среды, определяемое изменением цвета индикатора, не всегда совпадает с точкой эквивалентности, поэтому точка перегиба кривой должна находиться в пределах интервала перехода индикатора.

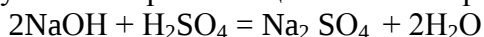
Титрованные растворы кислот и щелочей нельзя приготовить по точно взятой навеске, т.к. щелочи, поглощая углекислый газ из воздуха, расплываются и превращаются в карбонаты, значит, состав их постоянно меняется. Кислоты нельзя взвешивать на аналитических весах, т.к. это агрессивные жидкости.

Точную концентрацию щелочей устанавливают титрованием по щавелевой кислоте, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а точную концентрацию кислот устанавливают по соде Na_2CO_3 или по буре $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Применение буры для установки титра раствора кислоты основано на том, что она как соль слабой кислоты и сильного основания, легко гидролизует и сообщает раствору щелочную реакцию:



Количество NaOH, выделяющееся в результате реакции, эквивалентно количеству буры. Титруя NaOH при помощи кислоты определяем нормальность и титр кислоты:



Суммарное уравнение:



Количество NaOH эквивалентно количеству буры, поэтому нормальность кислоты, которая требуется для нейтрализации NaOH можно рассчитать по количеству буры, т.е. по нормальности буры.

$$\text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M/2 = 98/2 = 49 \text{ г}$$

$$\text{Э}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = M/2 = 381,42/2 = 190,71 \text{ г}$$

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Для получения правильных результатов все операции в титриметрическом анализе необходимо выполнять очень тщательно. Приступая к работе, следует убедиться в чистоте рабочего места, наличии всей необходимой посуды и ее пригодности к работе, внимательно ознакомиться с методикой анализа, произвести расчеты и приготовить лабораторный журнал для записи результатов.

Наполнение бюретки рабочим раствором. Бюретку ополаскивают сначала дистиллированной водой, а затем раствором, которым предполагается ее заполнять. Для ополаскивания раствор наливают в бюретку на $1/3$ высоты и сливают через носик. После этого рабочий раствор наливают немного выше нулевого деления. Пузырек воздуха из носика бюретки выгоняют, отогнув слегка носик вверх и нажимая при этом на шарик в шланге. Вынимают воронку и уровень раствора устанавливают на нулевом делении. Нажимая на шарик, медленно выпускают раствор из бюретки до тех пор, пока нижний край мениска раствора не окажется на уровне нулевого деления. Отсчет делений производят так, чтобы глаз наблюдателя и мениск находились на одной горизонтальной линии. Установив нулевой уровень, нужно снять каплю жидкости с носика бюретки, поднеся к нему горлышко стеклянной колбы.

Для выполнения каждого титрования бюретку наполняют до нулевого деления. Начиная титрование каждый раз с «0», уменьшают ошибку, связанную с возможным непостоянством диаметра бюретки. Отсчет показаний бюретки следует производить с точностью 0,5 от наименьшего деления.

Отмеривание растворов пипетками. Один из растворов при титровании (чаще анализируемый раствор) отмеривают пипеткой. Ее опускают в склянку с раствором почти до дна и в первый раз набирают раствор для ополаскивания пипетки. Перенеся эту порцию раствора в сливную склянку, набирают раствор снова немного выше метки. Верхний конец пипетки быстро зажимают указательным пальцем. Ослабляя нажим пальца, дают избытку раствора вытекать по каплям, чтобы мениск установился точно на уровне метки. Снимают каплю раствора с носика пипетки, коснувшись им горлышка склянки. Осторожно, следя за тем, чтобы раствор не капал, подносят пипетку к колбе, в которую нужно перенести заданный объем раствора. Открывают верхний конец пипетки, чтобы раствор свободно переливался в колбу. Следят за уменьшением уровня раствора в пипетке и в нужный момент, когда из пипетки в колбу перелился требуемый объем раствора, вновь зажимают пипетку сверху указательным пальцем.

Проведение титрования. Коническую колбу с раствором, приготовленным для титрования, помещают на листе белой бумаги под носиком бюретки. Кончик носика должен находиться на уровне горлышка колбы. Оттягивая большим и указательным пальцем левой руки резиновый шланг от шарика бюретки, добавляют титрант в колбу небольшими порциями. Проводя титрование, нельзя сжимать шланг ниже шарика бюретки, так как после этого в носик попадает воздух. Одновременно с добавлением титранта правой рукой осторожно встряхивают колбу для быстрого перемешивания растворов. Вблизи точки эквивалентности раствор в месте попадания капли титранта на короткое время приобретает окраску, характерную для точки эквивалентности. Это служит признаком приближающегося конца титрования. Титрант начинают добавлять по одной капле, каждый раз полностью перемешивая растворы. Как только произошло стойкое изменение окраски титруемого раствора, титрование прекращают и записывают показание бюретки. Первое титрование служит для ориентировочного установления объема и его результат при расчетах не используют. Затем проводят титрование еще не менее четырех раз. При этом каждый раз отмеривают из бюретки объем раствора, лишь немного меньший результата первого титрования. После этого точно дотитровывают раствор по каплям.

Лабораторная работа

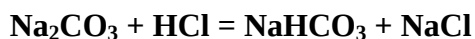
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТА НАТРИЯ И ВРЕМЕННОЙ (КАРБОНАТНОЙ) ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы: освоить технику титрования с визуальной индикацией точки эквивалентности при помощи различных индикаторов. Закрепить навыки титриметрического определения веществ на примере анализа раствора карбоната натрия.

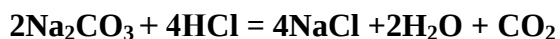
Сущность работы

Определение основано на титровании карбоната натрия соляной кислотой с двумя индикаторами - фенолфталеином и метиловым-оранжевым.

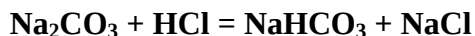
При титровании раствора, содержащего карбонат натрия, хлороводородной кислотой в присутствии фенолфталеина происходит реакция:



Обесцвечивание фенолфталеина указывает на то, что реакция полностью завершилась и вместо исходных веществ в растворе имеются NaCl и NaHCO₃ и если титрование продолжать, то будет протекать реакция



При титровании раствора, содержащего карбонат натрия, хлороводородной кислотой при добавлении метилового оранжевого он окрашивается в желтый цвет, поскольку бесцветный раствор, образующийся при титровании NaHCO₃ имеет слабощелочную реакцию.



Изменение желтой окраски на оранжевую свидетельствует том, что реакция полностью свершилась.

Материалы и оборудование:

1. Бюретка емкостью 25 мл
2. Набор пипеток вместимостью 10 – 20 мл
3. Мерная колба вместимостью 100 мл
4. Мерные цилиндры вместимостью 10 и 200 мл
5. Конические колбы для титрования вместимостью 250 мл
6. Воронка
7. Стандартный раствор щелочи NaOH 0,1н (фиксанал)
8. Водный раствор карбоната натрия с определённым титром
9. Вода дистиллированная
10. Метиловый оранжевый 0,1 %-ный водный раствор
11. Фенолфталеин 0,1 %-ный раствор.

Опыт 1. Стандартизация рабочего раствора соляной кислоты.

Ход работы

Из концентрированного раствора HCl готовят приблизительно 0,1н. раствор объемом 100 мл, измеряя плотность раствора HCl ареометром в цилиндре вместимостью 200 мл и по справочнику находят массовую долю HCl. Бюретку наполняют раствором соляной кислоты, заполняют носик и устанавливают уровень жидкости на нуле. В колбу для титрования с помощью пипетки отмеривают 10,00 мл 0,1н. раствора NaOH, приливают 1-2 капли индикатора метиловый оранжевый и титруют раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в оранжевую. Записывают объем израсходованной кислоты. Первое результатов

(титрование можно считать удовлетворительным, если последующее титрование отличается от предыдущего не более, чем на 0,1 мл).

Примечание: Перед каждым титрованием выливают оттитрованный раствор, ополаскивают колбочку дистиллированной водой и вновь заполняют бюретку раствором HCl.

Из полученных данных отсчётов объёмов HCl в точке эквивалентности находят среднее арифметическое

$$\begin{array}{l} V_1 = \\ V_2 = \\ V_3 = \\ \hline V_{\text{ср}} = \end{array}$$

Затем рассчитываем нормальность и титр раствора HCl по формулам:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}},$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{э}}(\text{HCl})}{1000}, \text{ г/мл}$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 2. Определение содержания карбоната натрия.

Ход работы

Титрование с индикатором *метиловый оранжевый*. Исследуемый раствор Na_2CO_3 переносят в колбу для титрования, приливают 1-2 капли индикатора и титруют раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски раствора в оранжевую, отмечают объём HCl, затраченный на титрование.

Титрование с индикатором *фенолфталеин*. Исследуемый раствор Na_2CO_3 переносят в колбу для титрования, приливают 4-5 капель индикатора и титруют раствором соляной кислоты до обесцвечивания, отмечают объём HCl, затраченный на титрование. Для каждого титрования вычисляют массу Na_2CO_3 (г) в анализируемом объеме, учитывая молярную массу эквивалента Na_2CO_3 по формуле

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{(HCl)}} \cdot M_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) / 1000$$

Опыт 3. Определение временной (карбонатной) жесткости воды

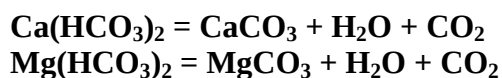
Цель работы: определить карбонатную жесткость воды методом кислотно-основного титрования.

Материалы и оборудование:

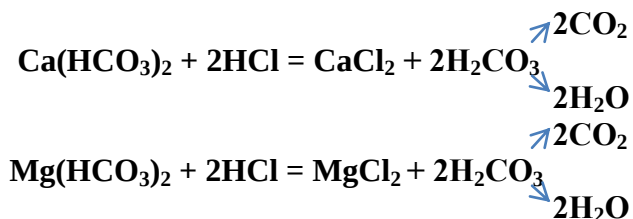
1. Бюретка емкостью 25,00 мл
2. Пипетка емкостью 50,00 мл
3. Колба для титрования
4. Воронка
5. Стандартный раствор соляной кислоты 0,1 М
6. Анализируемый раствор
7. Метиловый оранжевый.

Сущность работы

Жесткость воды обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния. Карбонатная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов. При кипячении они разлагаются:



При этом жесткость воды устраняется или уменьшается, поэтому карбонатную жесткость называют устранимой. Жесткость воды выражают молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния ($f_{\text{экв}} = 1/2$) в ммоль/дм³. Карбонатную жесткость определяют титрованием воды стандартным раствором соляной кислоты с метиловым оранжевым. В результате титрования протекают реакции:



В точке эквивалентности образуется слабая угольная кислота, рН раствора равен 3,85. Титрование проводят с индикатором метиловым оранжевым.

Ход работы

В колбу для титрования отбирают пипеткой 50,00 мл анализируемой воды. Прибавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты до перехода окраски

индикатора от желтой в розовую. Титрование проводят со «свидетелем» (свидетель: к 10 мл H_2O прибавить 1 каплю титранта и 1 каплю индикатора). Повторяют анализ несколько раз, полученные результаты записывают в таблицу и рассчитывают среднее значение объема соляной кислоты, пошедшего на титрование. Расчет карбонатной жесткости воды проводят по формуле:

$$N, \text{ ммоль/дм}^3 = \frac{C_{(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{H}_2\text{O})}} \cdot 1000,$$

где $V_{(\text{H}_2\text{O})}$ - объем воды, взятый на титрование.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Какой метод анализа называют методом нейтрализации? Какие вещества можно определять данным методом?
2. Что такое индикаторы? Какие индикаторы используют в методе нейтрализации.
3. Перечислить требования, предъявляемые к индикаторам.
4. Что называется одноцветными и двуцветными индикаторами? Привести их примеры.
5. Что называется зоной перемены окраски индикатора и показателем титрования?
6. Дать определения кривых титрования и скачка титрования.
7. Как зависит скачок титрования от концентрации и температуры титруемого и стандартного растворов?
8. Почему титрованные растворы кислот и щелочей нельзя приготовить по точно взятой навеске? (Подтвердить уравнениями реакций).
9. На чем основано применение буры для установки титра раствора кислоты?
10. Описать ионную теорию индикаторов Оствальда.
11. Особенности кривой титрования слабого основания сильной кислотой.
12. Написать суммарное уравнение титрования кислоты при помощи буры.
13. Что такое жесткость воды? В каких единицах она измеряется?
14. Дайте определение общей, временной и постоянной жесткости. Приведите основные формулы для вычислений результатов определений жесткости методами кислотно-основного титрования.
15. Какими способами проводят умягчение воды? Для чего это делается?

Задачи:

1. Вычислите массу уксусной кислоты, находившейся в растворе, если известно, что на титрование было затрачено 20,50 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией, равной 0,1145 моль/л. (0,140 г)
2. Сколько граммов соляной кислоты содержится в 500 мл раствора ее, если на титрование 10 мл такого раствора расходуется 1,2 мл раствора 0,11М раствора гидроксида калия? (0,2409 г)
3. На титрование 10 мл раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равной 0,02 моль/л израсходовано 12,6 мл раствора перманганата

калия в сильноокислой среде. Вычислите молярную концентрацию эквивалента в растворе. (0,15 моль/л).

4. Для смазывания десен приготовлен раствор из 5 мл пергидроля (30% H_2O_2) и 15 мл дистиллированной воды. Рассчитайте массовую долю H_2O_2 в полученном растворе ($\rho_{\text{раствора}} = 1$ г/мл). (7,5 %)

5. Из 100,0 мл исходного анализируемого раствора, содержащего соль цинка, отобрали аликвоту 25,00 мл, подкислили ее серной кислотой, прибавили небольшое количество индикатора дифениламина, калия феррицианида $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и медленно, при перемешивании оттитровали катионы цинка стандартным раствором калия ферроцианида $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с молярной концентрацией 0,0518 моль/л до перехода окраски из фиолетовой в салатовую. На титрование израсходовано 15,45 мл раствора титранта. Вычислите молярную концентрацию, титр исходного анализируемого раствора. (0,03 М)

6. Вычислить навеску буры для приготовления 0,5 л титрованного раствора с $C_{\text{H}} = 0,1$ моль/л. (4,55 г)

7. Вычислить C_{H} раствора фосфатной кислоты, если в 1,5 л его содержится 7,5 г кислоты. (0,15 моль/л)

8. Вычислить молярную концентрацию соляной кислоты, если в 700 мл раствора содержится 3,5 г ее. (0,13 моль/л)

9. Вычислить молярную концентрацию эквивалента серной кислоты, если в 600 мл раствора содержится 5,5 г ее. (0,18 моль/л)

10. Вычислить C_{H} раствора соляной кислоты, если в 200 мл раствора содержится 15 г кислоты. (0,2 моль/л)

Ацидиметрия - это метод определения оснований и солей, дающих при гидролизе щелочную реакцию, с помощью титрованного раствора кислоты.

Титрованные растворы кислот HCl и H_2SO_4 готовят по приблизительной навеске, а затем устанавливают их титр, т.е. точную концентрацию, по исходным веществам m натрий карбонату Na_2CO_3 , натрий тетраборату (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и натрий оксалату $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Растворы кислот готовят приблизительно такой же концентрации как и исходное вещество, т.е. навеску кислоты рассчитывают зная концентрацию исходного вещества.

Примеры решения задач.

1) Вычислить массу соляной кислоты, необходимой для приготовления 3 л раствора, если титр его будут устанавливать по 0,1 Н раствору натрий карбоната.

Дано:

$$V = 3 \text{ л}$$

$$C_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$m(\text{HCl})$ - ?

Решение:

1) Так как титр соляной кислоты будут устанавливать по 0,1 Н раствору Na_2CO_3 то раствор кислоты должен быть тоже 0,1 Н-ным.

2) Для расчета массы кислоты используем формулу C_{H} :

$$C_{\text{H}} = m_{\text{X}} / M_{\text{X}} \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ X}}$$

$$\text{отсюда } m_{\text{X}} = C_{\text{H}} \cdot M_{\text{X}} \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot V = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 1 \cdot 3 = 10,5 \text{ г.}$$

Ответ: масса кислоты 10,5 г.

2) Вычислить молярную концентрацию H_2SO_4 , если в 400 мл раствора содержится 49 г кислоты.

Дано:

$$V = 400 \text{ мл}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г}$$

C_X ?

Решение:

Записываем формулу молярной концентрации:

$$C_H = m_X / M_X \cdot V = 49 / 98 \cdot 0,4 = 1,25 \text{ моль/л}$$

Ответ: $(H_2SO_4) = 1,25 \text{ моль/л}$

3) Вычислить навеску Na_2CO_3 для приготовления 1л титрованного раствора с $C_H = 0,1 \text{ моль/л}$.

Дано:

$$V = 1 \text{ л}$$

$$C_H(Na_2CO_3) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$m(Na_2CO_3)$ -?

Решение:

Для расчета массы Na_2CO_3 используем формулу C_H :

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X},$$

$$\text{отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot V = 0,1 \cdot 106 \cdot 1/2 \cdot 1 = 5,3 \text{ г.}$$

Ответ: масса карбоната 5,3 г.

4) Вычислить массу фосфатной кислоты, необходимой для приготовления 2л раствора, если титр его будут устанавливать по 0,1Н раствору буры.

Дано: $V = 2 \text{ л}$;

$$C_H(Na_2B_4O_7) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$m(H_3PO_4)$ -?

Решение:

1) Так как титр фосфатной кислоты будут устанавливать по 0,1Н раствору буры, то раствор кислоты должен быть тоже 0,1Н-ным.

2) Для расчета массы кислоты используем формулу C_H :

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X},$$

$$\text{отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot V = 0,1 \cdot 202 \cdot 1/2 \cdot 2 = 20,2 \text{ г.}$$

Ответ: масса кислоты 20,2г.

Тестовые задания:

1. В основе кислотно-основного титрования лежит реакция взаимодействия:

- а) катионов и комплексонов
- б) H_3O^+ и OH^-
- в) окислителя и восстановителя
- г) восстановителя и окислителя

2. В зависимости от используемого титранта различают следующие типы кислотно-основного титрования:

- а)
- б)

3. В качестве рабочих растворов в методе нейтрализации используют растворы сильных кислот и оснований:

- а) насыщенные
- б) стандартные
- в) пересыщенные

г) концентрированные

4. В методе нейтрализации в качестве рабочих растворов используют растворы оснований:

- а) KOH, NaOH
- б) Ba(OH)₂, NaOH
- в) Ca(OH)₂, KOH

5. В методе нейтрализации в качестве рабочих растворов используют растворы кислот:

- а) H₃PO₄, HCl
- б) HCl, H₂SO₄
- в) H₂SO₄, HNO₃

7. Окраска индикаторов в методе нейтрализации изменяется в зависимости от:

- а) температуры
- б) давления
- в) концентрации H₃O⁺ и OH⁻

8. По теории Оствальда индикаторы:

- а) вещества, окраска которых меняется в зависимости от изменения величины pH
- б) вещества изменяющие свет, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе
- в) такие слабые органические кислоты или основания, у которых неионизированные молекулы и ионы имеют различную окраску

8. В методе кислотно-основного титрования скачок титрования не зависит от:

- а) концентрации титруемого раствора;
- б) изменения ионной силы раствора в процессе титрования;
- в) концентрации титранта и присутствия посторонних веществ в растворе;
- г) концентрации титранта и титруемого вещества, константы диссоциации и температуры.

9. Щелочную реакцию среды водного раствора имеют:

- а) натрия хлорид
 - б) магния сульфат
 - в) натрия тетраборат
 - г) натрия гидрокарбонат
- (привести уравнение реакции)

10. Соли каких катионов обуславливают жёсткость воды:

- а) Na⁺
- б) Ca²⁺
- в) Mg²⁺
- г) K⁺

11. Интервал перехода окраски индикатора – это:

- а) область концентрации гидроксид- ионов, в пределах которой индикатор разрушается
- б) область концентрации ионов водорода, в пределах которой окраска индикатора не изменяется
- в) область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм
- г) область концентрации ионов водорода, в пределах которой индикатор устойчив

12. Отличие окраски различных форм индикатора зависит от:

- а) способности молекулярной и ионной форм индикатора поглощать лучи различной длины волн
- б) Кд индикатора и рН раствора
- в) константы кислотности индикатора, которая напрямую связана с рН раствора, в котором он находится
- г) диэлектрической проницаемости среды, в которую был добавлен данный индикатор

13. Какой индикатор можно применить, если скачок титрования находится в пределах рН 3,5-7:

- а) феноловый красный
- б) лакмус
- в) метиловый красный
- г) фенолфталеин

14. Для стандартизации раствора HCl используют буру. Это – ...

- а) стандартный образец
- б) первичный стандарт
- в) вторичный стандарт
- г) химический реагент

15. Стандартный раствор NaOH используют при определении

- а) щелочности воды
- б) кислотности хлеба
- в) жесткости воды
- г) карбоната натрия

16. В каком из перечисленных титрований точка эквивалентности соответствует рН = 7?

- а) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$
- б) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$
- в) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$
- г) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$

17. Чему равна концентрация моль/л ионов H^+ , если рН = 7:

- а) 10^{-7}
- б) 10^{-2}
- в) 10^{-11}
- г) 1

18. Чему равна концентрация ионов H^+ в водном растворе, если концентрация OH^- равна:

- а) 10^{-5} моль/л
- б) 5 моль/л
- в) 10^{-9} моль/л
- г) 9 моль/л

19. Можно ли определить содержание HCl и H_3BO_3 в смеси титрованием раствором сильного основания в водной среде? С какими индикаторами и в какой последовательности?

- а) да, лакмус и фенолфталеин
- б) да, метиловый оранжевый и фенолфталеин
- в) да, лакмус и метиловый красный
- г) нет

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 5 мин.

Опрос – 40 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 25 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание, испр. и доп.-ГЭОТАР-Медиа, 2014.

2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб.: в 2 кн.. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.

2 .Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М.: Химия,2001. – 496 с.

3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова - :Высшая школа, 2002-Методы химического анализа -494с. ISBN 5-06-003559-X (кн.2).

4. Родина, Т.А. Методы химического анализа (избранные главы) : учеб. пособие: / Т.А. Родина, В.И. Митрофанова. - Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2005. - 116 с.

5. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.

6. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

7. Стоянова О.Ф. Хохлова О.Н. Орос Г.Ю. Мокшина Н.Я Техника химического эксперимента Учебное пособие для практических занятий по аналитической химии. Воронежский госуниверситет.2000г.

Тема. КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Цель занятия: Ознакомиться с комплексометрическими методами. Комплексоны. Индикаторы комплексонометрического титрования.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Классификацию методов анализа.
- б) Виды количественных методов анализа.
- в) Преимущества и недостатки комплексонометрического метода анализа.
- г) Какие вещества называются комплексонометрическими и какие их свойства дают возможность использования в комплексонометрическом титровании.
- д) Построение кривых титрования в комплексонометрии.
- е) Индикаторы метода комплексонометрии и на чем основано их действие.

Студент должен уметь:

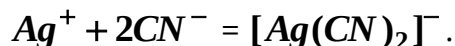
- а) Пользоваться мерной посудой и другим оборудованием для проведения титриметрического анализа и разделения веществ.
- б) Готовить растворы с точно известной концентрацией.
- в) Определять концентрации растворов методом прямого и обратного титрования, а так же титрованием методом замещения.
- г) Взвешивать на технохимических весах, на аналитических весах и приготавливать заданные стандартные растворы.
- д) Применять практически данный метод анализа.

Теоретическая часть

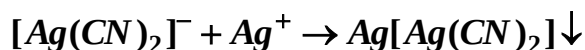
Титриметрические методы, в основе которых лежат реакции комплексообразования называют **комплексометрическими**. Для того чтобы реакция комплексообразования могла быть использована в титриметрии, она должна протекать быстро, стехиометрично и количественно.

Среди реакций с участием неорганических лигандов в титриметрии применяют реакции образования галогенидов ртути (II), фторидов алюминия, циркония, тория и цианидов некоторых металлов (никель, кобальт, цинк). На образовании этих комплексов основаны методы меркуриметрии, фторидометрии и цианидометрии.

Примером может служить метод определения цианидов раствором соли серебра:

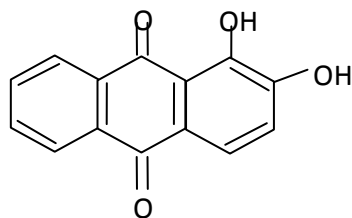
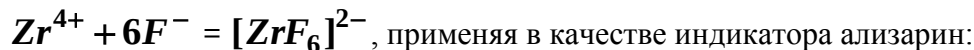


При дальнейшем прибавлении серебра в раствор комплексного цианида осаждается цианид серебра:



Точкой конца титрования считается момент появления мути.

По методу комплексометрии можно также титровать соли алюминия (III), тория, циркония:



(1,2- дигидроксиантрахинон)

Однако неорганические титранты и в настоящее время находят ограниченное применение.

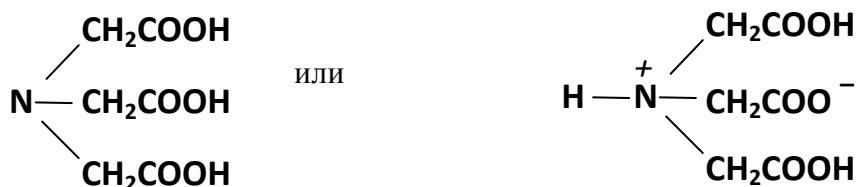
Широкое применение комплексометрия получила с тех пор, как в практику аналитической химии вошли аминополикарбоновые кислоты и их соли, получившие название комплексонов, поэтому и титриметрический метод, основанный на применении этих реагентов, называется комплексометрией.

Комплексометрия (хелатометрия) – титриметрический метод анализа, основанный на образовании прочных внутрикомплексных соединений (хелатов) между катионами металлов и комплексонами.

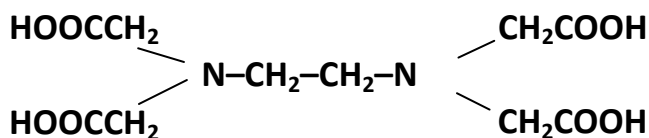
Комплексоны – органические соединения, производные аминополикарбоновых кислот.

Наиболее распространены следующие комплексоны:

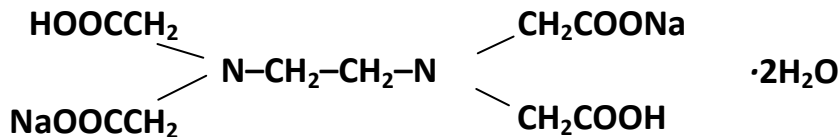
Нитрилотриуксусная кислота (НТА) – *комплексон I*:



Наибольшее значение имеет четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) – *комплексон II*

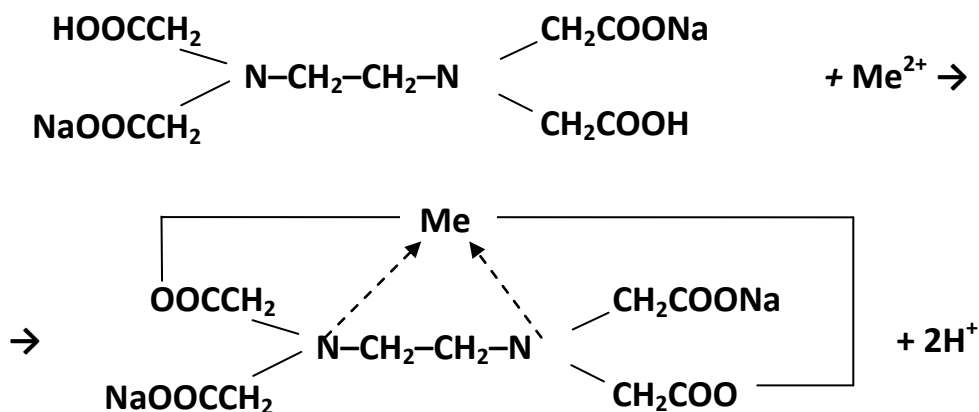


На практике обычно применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) – *комплексон III*



(без H₂O – трилон Б)

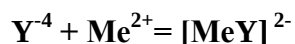
Комплексон III, как и другие комплексоны, образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соли. Они образуются путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп (за счет координационной связи). Взаимодействие трилона Б с двухзарядным катионом представим в виде схемы:



Комплексоны наряду с карбоксильными группами (–COOH) содержат аминный азот (≡N). Благодаря такому строению эти соединения отличаются полидентатностью (имеется несколько

донорных атомов), т.е. способностью образовывать сразу несколько координационных связей с ионами металлов-комплексобразователей.

Реакция комплексообразования между ионизированной формой Y^{4-} (ЭДТА) и ионами металла (Me^{2+}) проходит полностью и характеризуется общей константой образования, или устойчивости β :



$$\beta = [MeY]^{2-} / [Y^{4-}][Me^{2+}]$$

Чтобы реакция комплексообразования дошла с большей полнотой (99,99%) и могла быть использована в количественном анализе, $\beta_{[MeY]^{2-}}$ должна быть больше 10^8 .

С некоторыми ионами металлов-комплексобразователей комплексоны образуют настолько устойчивые слабые электролиты, что обычными качественными реакциями невозможно доказать присутствие данного катиона в растворе этого комплексного соединения.

Устойчивость комплексов металлов с ЭДТА различна, зависит от иона металла, его зарядности и электронной конфигурации и меняется от pH среды. Наиболее устойчивы комплексы ЭДТА с многозарядными ионами p- и d-элементов могут образовываться и в кислой среде (комплексы с Bi^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и т.д.). Менее устойчивы комплексы с ЭДТА образуют ионы s-элементов. Их определение комплексонометрическим титрованием проводят в щелочной среде.

Основным условием комплексонометрического титрования является требование, предъявляемое к реакции, которая должна протекать так, чтобы в точке эквивалентности определяемые катионы были практически полностью связаны в комплекс. Константа устойчивости таких соединений должна быть значительно высока.

Высокая прочность соединений и большая скорость взаимодействия почти со всеми ионами металлов послужили причиной широкого распространения комплексонов в титриметрическом анализе. Большим преимуществом комплексонов перед другими титрантами является то, что практически со всеми катионами они дают комплексы с соотношением ионов металла к лиганду 1:1. Широкое использование комплексонов II и III обусловлено тем, что их реакции с катионами металлов протекают полно и стехиометрически, т.е. в строго эквивалентных отношениях; их растворы устойчивы при хранении; эти реагенты доступны и можно получить их препараты высокой чистоты.

Комплексоны взаимодействуют с катионами очень многих металлов, поэтому по селективности уступают другим титрантам. Селективность комплексонов повышают различными приемами – изменением (уменьшением) pH среды, выделением (осаждением, экстракцией) определяемого иона, маскированием, изменением степени окисления катиона и т.д.

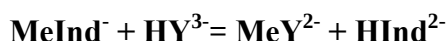
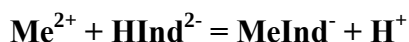
В методе комплексонометрии нужно иметь в виду то, что комплексон II – четырехосновная кислота. В образующихся комплексах ионы металла замещают водородные ионы двух или более карбоксильных групп реагента. Поэтому pH раствора имеет большое значение при титровании комплексонами II и III. Для поддержания pH раствора на требуемом уровне обычно в титруемый раствор добавляют какую-либо буферную смесь, имеющую определенное значение pH. Буферные смеси связывают выделяющиеся при титровании H^+ -ионы, смещая тем самым равновесие реакции в сторону образования комплекса.

Известны следующие способы проведения комплексонометрического титрования: прямое титрование, обратное титрование, титрование по способу вытеснения, косвенные способы.

Точность титрования определяется изменением концентрации ионов металла вблизи точки эквивалентности. Зависимость этой величины от количества прибавленного титранта удобно выражать графически в виде **кривой титрования**, на оси ординат которой откладывают $-\lg[Me] = p[Me]$, а на оси абсцисс – объем рабочего раствора (V , см³), израсходованного на титрование. Она дает наглядное представление о ходе зависимости и может служить критерием выбора оптимальных условий титрования.

Конечную точку титрования в комплексометрии можно определить по исчезновению определяемого катиона в растворе с помощью так называемых **металлиндикаторов**. Если металлоиндикаторы имеют в своем составе хромофорные группы, их иногда называют металлохромными индикаторами. К ним относятся окрашенные индикаторы: эриохром черный Т, мурексид, ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий и др. Они наиболее употребительны. Однако есть еще бесцветные металлоиндикаторы: салициловая и сульфосалициловая кислоты, тиоционаты. Металлоиндикаторы образуют с ионами металлов окрашенные комплексы, окраска которых часто настолько интенсивная, что заметна в интервале концентраций 10^{-6} - 10^{-7} моль/л. При титровании трилоном Б такого окрашенного комплексного соединения оно постепенно разлагается вследствие образования нового, более прочного внутрикомплексного соединения катиона с комплексоном. В точке эквивалентности наблюдается резкое изменение окраски – появляется окраска, свойственная свободному индикатору, т.е. образующиеся соединения отличаются по цвету от свободных ионов или молекул индикатора. Эти окрашенные комплексы менее устойчивы, чем комплексы тех же катионов с трилоном Б.

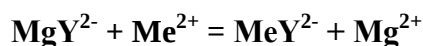
Широко используется индикатор эриохром черный Т, содержащий две фенольные и одну сульфогруппу. Поэтому сокращенно его формулу обозначают H_3Ind . При pH 7-10 преобладает его таутомерная форма $HInd^{2-}$, окрашенная в синий цвет. Комплексы же индикатора с металл-ионами (Cu, Mg, Zn, Mn, Al) красного цвета. Происходящие при *прямом титровании* реакции можно представить уравнениями:



Таким образом, в точке эквивалентности окраска раствора от одной капли избытка трилона Б переходит из красной в синюю.

При *обратном титровании* к анализируемому раствору прибавляют отмеренный объем стандартного раствора трилона Б, избыток которого оттитровывают стандартным раствором соли цинка (или другого металла) в присутствии металлоиндикатора, реагирующего на ионы цинка (или ионы другого металла).

При *вытеснительном титровании* в анализируемый раствор вводят избыток ЭДТА в виде комплекса с магнием или цинком. Если катион определяемого металла образует с ЭДТА более устойчивый комплекс, чем магний и цинк, протекает реакция:



Высвободившийся магний титруют затем стандартным раствором трилона Б.

Особенностью металл-индикаторов является то, что они меняют свою окраску в зависимости от pH раствора. Поэтому при комплексометрическом титровании требуется поддерживать постоянное значение pH в ходе титрования. Это достигается использованием в процессе титрования буферных смесей.

Поскольку ЭДТА может образовывать хелаты с большинством катионов, на первый взгляд кажется, что это малоизбирательный реагент. Однако регулирование кислотности раствора и введение маскирующих агентов позволяет значительно повысить селективность действия комплексона и проводить определение некоторых катионов в смеси без их предварительного разделения. Так, при $pH \approx 1$ можно определить Me^{3+} (например, Fe^{3+}) в присутствии двухзарядных катионов металлов, комплексы которых менее устойчивы и в этих условиях не образуются. Аналогично, кадмий образует с ЭДТА более устойчивый комплекс, чем магний, и его можно определять в присутствии магния в буферном растворе с $pH=7$. Использование различных маскирующих агентов (аммиачного буфера – для маскирования Cu, Ag, Zn, Ni, Cd; цитратного – для Al и Fe) позволяет селективно проводить определение отдельных компонентов сложной смеси.

Широкое распространение получила комплексонометрия в медико-биологических работах. Этот метод необходим для определения в живых организмах кальция, магния и многих микроэлементов.

В фармации комплексонометрическое титрование применяют для анализа препаратов кальция: хлорида, глюконата, лактата; препаратов цинка, сульфата магния и др., а при анализе воды для определения ее жесткости, обусловленной солями кальция и магния.

В биологии и медицине комплексоны применяют не только в аналитических целях. Их используют как стабилизаторы при хранении крови, так как они связывают ионы металлов, катализирующие реакции окисления. При профессиональных заболеваниях с помощью комплексонов из организма выводят ионы токсичных металлов, радиоактивные изотопы и продукты их распада.

Лабораторная работа

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы – анализ воды на жесткость.

Жесткость - один из технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод. Жесткой называют воду с повышенным содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Сумма концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} является количественной мерой жесткости воды:

$$Ж = c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{Mg}^{2+}}$$

Измеряют жесткость числом миллимоль ионов жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}) в 1 кг воды (ммоль/кг). В связи с тем, что плотность воды близка к единице, жесткость можно измерять в ммоль/дм³ или ммоль/л.

Различают жесткость воды общую $Ж_0$, карбонатную $Ж_k$ и некарбонатную $Ж_{нк}$.

В связи с тем, что в воздухе достаточно велико содержание CO_2 , в природной воде есть растворенный диоксид углерода. Протекает взаимодействие CO_2 с H_2O :



результатом которого является образование гидрокарбонат-иона.

Концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде, эквивалентная содержанию иона HCO_3^- , определяет карбонатную жесткость воды, а концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , эквивалентная всем прочим анионам (SO_4^{2-} , Cl^- и т.д.), - некарбонатную. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости составляет общую жесткость воды.

Оценка природных вод по степени общей жесткости в разных литературных источниках дается различная. В краткой химической энциклопедии качество воды по жесткости оценивается следующим образом: вода с жесткостью менее 4 мг-экв/л - *мягкая*, от 4 до 8 мг-экв/л - *средней жесткости*, от 8 до 12 мг-экв / л - *жесткая*, выше 12 мг-экв / л - *очень жесткая*.

Использование природной воды в технике требует ее предварительной очистки, в том числе умягчения (снижения жесткости до определенной нормы). В настоящее время для умягчения воды широко используют ионный обмен.

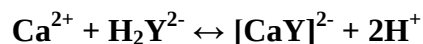
Опыт 1. Определение общей жесткости воды комплексонометрическим методом.

Комплексон III (или трилон Б) получил широкое применение в химическом анализе, так как он образует достаточно прочные комплексы с такими катионами как Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами. Титрование комплексом III используют для количественного определения этих катионов, в частности, для определения общей жесткости воды.

Комплексон III обозначают сокращенной формулой $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ или ЭДТА. Анион этой соли образует особо прочные пятичленные циклы с ионами металлов, проявляя себя как четырех-, пяти- и шестичленный лиганд. Независимо от состава, как правило, образуются комплексы с

соотношением компонентов 1:1. В результате реакции с ЭДТА катионы металла замещают катионы водорода в карбоксильных группах $-COOH$ комплексона и связываются донорно-акцепторной связью с атомами азота.

Реакцию взаимодействия комплексона III с катионами кальция условно можно представить уравнением:



Эта реакция обратима. Чтобы сместить равновесие в сторону образования внутрикомплексного соединения $Na_2[CaY]$, необходимо связать катионы водорода. Это достигается добавлением аммонийной буферной смеси, состоящей из хлорида аммония и гидроксида аммония. Именно аммонийная буферная смесь обеспечивает требуемое значение pH раствора.

Раствор трилона Б готовят из фиксанала или из точной навески, как *первичный стандарт*. Или как *вторичный стандарт* – из кристаллического $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ или из более концентрированного раствора.

Его химическая формула $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$. Молярная масса 372,30 г/моль. Число эквивалентности равно 2 (независимо от степени окисления катионов металла). Следовательно, молярная масса эквивалента равна $\frac{1}{2}$ моль, т.е. 186,15 г/моль.

Чаще всего используют растворы с молярной концентрацией эквивалентов 0,01-0,1 моль/л. Для приготовления 1 л раствора трилона Б (комплексона III), имеющего мольную концентрацию эквивалентов, равную 0,1 моль/л, необходимо 18,615 г кристаллического комплексона III. Следует учесть также, что для приготовления этого раствора (комплексона III) применяют не обычную дистиллированную воду, а бидистиллят (дважды дистиллированную воду).

Титр приготовленного раствора трилона Б (комплексона III) можно проверить методом пипетирования по стандартному раствору, например, сульфата магния (х.ч), приготовленного из фиксанала; установлением точной концентрации по металлическому Zn (растворяют в HCl), ZnO (растворяют в H_2SO_4), $CaCO_3$ и т. д.

Материалы и оборудование:

1. Трилон Б, 0,1 н стандартный раствор.
2. Аммиачный буферная смесь с pH 9-10
3. Спиртовый раствор индикатора эриохрома черного Т (или сух. порош.)
4. Мурексида (сух. порош.)
5. 2М раствора NaOH
6. Мерные колбы емкостью 100,00 мл, 250 мл
7. Колба для титрования.
8. Пипетки емкостью 10,00 и 25,00 мл
9. Цилиндр емкостью 50 мл
10. Аналитические весы

Ход работы

Бюретку предварительно сполоснуть титрантом, а затем заполнить

Мерную колбу на 100 мл наполнить анализируемой водой. Количественно перенести воду в колбу для титрования и добавить туда же 5 мл аммиачной буферной смеси (поддерживающей pH раствора около 10). В последнюю очередь добавить в колбу для титрования спиртовый раствор индикатора эриохрома черного Т (или же несколько крупинок сухого порошка индикатора).

Титрование начать сразу же. При изменении окраски титровать аккуратно, по каплям, до перехода фиолетово-красной окраски в синюю.

Повторить титрование до получения трех воспроизводимых результатов. По среднему значению объема трилона Б, пошедшего на титрование воды, рассчитать общую жесткость воды J_o по формуле:

$$\mathbf{K}_0 = V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} \cdot \mathbf{N}_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} \cdot 1000 / V_{\text{H}_2\text{O}} ,$$

где $V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}$ - средний объем титранта – трилона Б, пошедшего на титрование воды;

$N_{Na_2H_2Y}$ - нормальность стандартного раствора трилона Б;

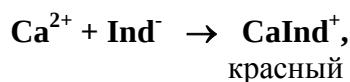
V_{H_2O} - объем воды, взятой для титрования (100 мл).

Пользуясь данными, полученными в настоящей и предыдущей работах, вычислить постоянную жесткость воды и сравнить её величину со значением временной жесткости. Используя результаты определения общей жесткости, сделать заключение о том, какая вода в нашем регионе.

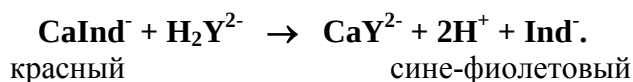
ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 2. Комплексометрическое определение кальция и магния в смеси

Комплексонометрическим методом можно определить концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} в отдельности при их совместном присутствии в пробе. Сущность определения сводится к тому, что вначале определяют суммарную концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а затем находят концентрацию только ионов Ca^{2+} , титруя раствором ЭДТА в сильнощелочной среде с мурексидом. Ионы Ca^{2+} с мурексидом образуют комплекс красного цвета:



который разрушается комплексом III в процессе титрования и при этом освобождается индикатор, который при $\text{pH} = 9$ приобретает сине-фиолетовую окраску:



Магний при этом осаждается в виде гидроксида белого цвета и с титрантом не взаимодействует. Кроме того, мурексид с ионами Mg^{2+} образует более прочный комплекс, чем комплексонат магния, поэтому с этим индикатором Mg^{2+} определен быть не может.

Зная объем раствора комплексона III, израсходованный на титрование Ca^{2+} и Mg^{2+} , и объем раствора, пошедший на титрование только Ca^{2+} , находят объем раствора комплексона III, который расходуется на титрование Mg^{2+} .

Ход анализа

Исследуемый раствор, заданным объемом, разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 200-250 мл и перемешивают. Пипеткой переносят в колбы для титрования аликвотную часть этого раствора, разбавляют вдвое водой, прибавляют 10 мл аммонийной

буферной смеси (рН = 10) и щепотку эриохрома черного Т. Титруют раствором комплексона III до перехода красной окраски раствора в голубую. Записывают объем V_1 .

Затем пипеткой отбирают в конические колбы новые аликвотные пробы, разбавляют вдвое водой, прибавляют 6-8 мл 2М раствора NaOH и щепотку мурексида. Титруют раствором комплексона III, тщательно перемешивая, до перехода окраски раствора от красной в сине-фиолетовую. Записывают объем V_2 .

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Массы кальция и магния вычисляют по уравнениям:

$$m_{\text{(Ca)}} = C_{\text{(ЭДТА)}} V_2 \cdot M (1/2 \text{ Ca}^{2+}) \cdot V_{\text{колбы}} / 1000 \cdot V_1$$

$$m_{\text{(Mg)}} = C_{\text{(ЭДТА)}} (V_1 - V_2) \cdot M (1/2 \text{ Mg}^{2+}) \cdot V_{\text{колбы}} / 1000 \cdot V_1$$

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ И ЦИНКА

Цель работы: определение содержания оксида магния и цинка в препаратах методом комплексонометрии.

Сущность метода

Препарат магния оксид (Magnesii oxydum) применяют при повышенной кислотности желудочного сока. Препарат цинка оксид (Zinci oxydum) применяют наружно в качестве вяжущего, подсушивающего и дезинфицирующего средства при кожных заболеваниях.

Препараты магния и цинка количественно определяют прямым титрованием комплексонометрическим методом с использованием индикатора эриохрома черного.

Материалы и оборудование:

1. Оксиды: MgO, ZnO.
2. Соляная кислота, HCl, 1 М раствор.
3. Аммиачный буферная смесь с рН 9-10.
4. Трилон Б, 0,025 М стандартный раствор.
5. Аммиак, NH₃.
6. Индикаторы: метиловый красный, эриохром черный.
7. Мерные колбы емкостью 250 мл и 100,00 мл.
8. Колба для титрования.
9. Пипетки емкостью 10,00 и 25,00 мл
10. Цилиндр емкостью 50 мл.
11. Аналитические весы, часовое стекло.

Опыт 3. Определение оксида магния в препарате

Ход работы

Навеску препарата 0,5000 г (взятую на аналитических весах) растворяют в 40 мл 1 М раствора соляной кислоты в мерной колбе емкостью 250 мл и доводят объем раствора водой до метки. К 25 мл полученного раствора прибавляют 20 мл воды, 10 мл аммиачного буферного раствора и титруют при энергичном перемешивании 0,025 М раствором трилона Б до синего окрашивания в присутствии индикатора эриохрома черного.

Массу оксида магния в препарате рассчитывают по формуле:

$$m_{(\text{MgO})} = C_T \cdot V_T \cdot M_{(\text{MgO})},$$

где C_T – концентрация трилона Б, М;

V_T – объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл;

M – молярная масса оксида магния, г/моль.

Массовая доля оксида магния в препарате вычисляется по формуле:

$$\omega(\text{MgO}), \% = (m / m_0) \cdot 100,$$

где m_0 – навеска препарата.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 4. Определение оксида цинка в препарате

Ход работы

Навеску препарата 0,7000 г (взятую на аналитических весах) помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 50 мл разбавленной соляной кислоты и доводят объем раствора водой до метки. Точно отмеренные 10 мл раствора переносят в колбу вместимостью 250 мл, нейтрализуют раствором аммиака в присутствии 1 капли раствора метилового красного, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 90 мл воды. Титруют 0,025 М раствором трилона Б до синего окрашивания в присутствии индикатора эриохрома черного.

Массу оксида цинка в препарате рассчитывают по формуле

$$m(\text{ZnO}) = C_T \cdot V_T \cdot M(\text{ZnO}),$$

где C_T – концентрация трилона Б, М;

V_T – объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл;

M – молярная масса оксида цинка, г/моль.

Массовая доля оксида цинка в препарате вычисляется по формуле:

$$\omega(\text{ZnO}), \% = (m / m_0) \cdot 100,$$

где m_0 – навеска препарата

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задание для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Какие методы анализа называют комплексометрическими?
2. Требования, предъявляемые к реакциям в комплексометрическом титровании.
3. На чем основан метод комплексонометрии?
4. Какие вещества объединяются под названием комплексоны?
5. Как готовят раствор трилона Б? К каким стандартам он относится – первичным или вторичным? Какие вещества используются для стандартизации раствора трилона Б?
6. Какие свойства комплексонов дают возможность использования комплексонов в титриметрии?
7. Избирательные или нет – реагенты комплексоны?
8. Как повысить селективность комплексонов?
9. Привести формулы комплексонов I, II, III.
10. Привести примеры реакций с участием комплексонов. Объяснить их.
11. Что ценного в комплексонах, что делает возможным их применение в анализе?
12. Как строятся кривые титрования в комплексонометрии?
13. Индикаторы метода комплексонометрии (на чем основано их действие)?
14. Какова медицинская роль комплексонов?

Задачи:

1. 0,0600 г металлического магния растворили в серной кислоте. Полученный раствор оттитровали 9,64 мл раствора ЭДТА в присутствии аммиачного буфера. Вычислите титр раствора ЭДТА. (0,006 г/см³)
2. Навеску магния сульфата гептагидрата массой 0,1100 г растворили в дистиллированной воде и оттитровали 13,00 мл раствора ЭДТА. Вычислите молярную концентрацию раствора ЭДТА. (0,003 моль/л)
3. 0,0500 г металлического цинка растворили в серной кислоте. Полученный раствор оттитровали 9,80 мл раствора ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в присутствии аммиачного буфера. Вычислите молярную концентрацию и титр использованного раствора ЭДТА. (0,01 моль/л 5,1)
4. При стандартизации раствора серебра нитрата по стандартному раствору натрия хлорида на титрование 20,00 мл раствора серебра нитрата в присутствии индикатора калия хромата затрачено 19,85 мл раствора натрия хлорида с молярной концентрацией 0,0512 моль/л. Вычислите молярную концентрацию, титр и массу серебра нитрата в анализируемом растворе. (0,05М, 0,17 г, 0,0085 г/см³)
5. Для обработки ран используется 3% раствор пероксида водорода. Какой объем 30% раствора H_2O_2 необходимо взять для приготовления 500 мл 3% раствора ($\rho_{\text{раствора}} = 1 \text{ г/мл}$). (50 мл)
6. Вычислить навеску буры для приготовления 0,5л титрованного раствора с $C_{\text{H}} = 0,1 \text{ моль/л}$. (4,55г)
7. Вычислить C_{H} раствора фосфатной кислоты, если в 1,5л его содержится 7,5г кислоты. (0,15моль/л)
8. Вычислить молярную концентрацию соляной кислоты, если в 700мл раствора содержится 3,5г ее. (0,13моль/л)
9. Вычислить молярную концентрацию эквивалента серной кислоты, если в 600мл раствора содержится 5,5г ее. (0,18моль/л)

10. Вычислить C_H раствора соляной кислоты, если в 200мл раствора содержится 15г кислоты. (0,2моль/л)

Примеры решения задач.

1) Сколько грамм трилона Б необходимо для приготовления 250 мл раствора с $C_H = 0,05$ моль/л?

Дано:

$$V = 250 \text{ мл}$$

$$C_H = 0,05 \text{ моль/л}$$

M_X - ?

Решение:

1. Так как в задаче дается молярная концентрация ; эквивалента C_H , то решение начинаем с формулы C_H :

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{экв } X},$$

$$\text{Отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{экв } X} \cdot V = 0,05 \cdot 372 \cdot 1/2 \cdot 0,25 = 2,3 \text{ г.}$$

Ответ: масса Тр Б = 2,3 г.

2) На титрование 10мл раствора $MgCl_2$ с $C = 0,1$ моль/л израсходовано 11,9мл рабочего раствора трилона Б. Вычислить концентрацию раствора трилона Б.

Дано:

$$V(MgCl_2) = 10 \text{ мл}$$

$$C_H(MgCl_2) = 0,1 \text{ моль /л}$$

$$V(\text{Тр Б}) = 11,9 \text{ мл}$$

$C_H(\text{Тр Б})$ - ?

Решение:

1. Для решения используем закон эквивалентности:

$$(MgCl_2) \cdot V(MgCl_2) = C_H(\text{Тр Б}) \cdot V(\text{Тр Б});$$

$$\text{отсюда } C_H(\text{Тр Б}) = C_H(MgCl_2) \cdot V(MgCl_2) / V(\text{Тр Б}) = 0,1 \cdot 10 / 11,9 = 0,084 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_H(\text{Тр Б}) = 0,084$ моль/л.

3) Вычислить общую жесткость воды, если на титрование 30мл ее израсходовано 2,7мл 0,1Н трилона Б.

Дано:

$$V(H_2O) = 30 \text{ мл}$$

$$V(\text{ТрБ}) = 2,7 \text{ мл}$$

$$C(\text{ТрБ}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$C(H_2O)$ - ?

Решение.

Для решения используем закон эквивалентности:

$$C_H(H_2O) \cdot V(H_2O) = C_H(\text{Тр Б}) \cdot V(\text{Тр Б}),$$

$$\text{отсюда } C_H(H_2O) = C_H(\text{Тр Б}) \cdot V(\text{Тр Б}) / V(H_2O) = 0,1 \cdot 2,7 / 30 = 0,009 = 9 \text{ моль / л}$$

Ответ: общая жесткость воды 9 моль/л.

4) Вычислить навеску трилона Б для приготовления 1л раствора его, если титр (точная концентрация) будет устанавливаться по 0,1Н раствору исходного вещества MgO .

Дано:

$$V(\text{ТрБ}) = 1 \text{ мл}$$

$$C(MgO) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$m(\text{MgO})$ - ?

Решение.

1. Так как титр Тр Б будут устанавливать по 0,1Н раствору исходного вещества MgO, то навеску Тр Б рассчитываем также исходя из концентрации 0,1моль/л. Так как в задаче дается молярная концентрация эквивалента C_H , то решение начинаем с формулы C_H :

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X, X},$$

отсюда $m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ } X, X} \cdot V = 0,1 \cdot 372 \cdot 1/2 \cdot 1 = 18,6 \text{ г.}$

Ответ: масса ТрБ 18,6г.

5) Вычислить навеску цинк сульфата для приготовления 200г раствора с массовой долей соли 1,5% .

Дано:

$$m_{\text{р-ра}} = 200 \text{ г}$$

$$\omega(\text{ZnSO}_4) = 1,5\%$$

$m(\text{ZnSO}_4)$ - ?

Решение.

1. Так как в задаче дается массовая доля, то используем формулу:

$$\omega = m_X / m_{\text{р-ра}} \cdot 100 \%$$

отсюда $m_X = \omega m_{\text{р-ра}} / 100 = 1,5 \% \cdot 200 / 100 = 3 \text{ г.}$

Ответ: навеска $\text{ZnSO}_4 = 3 \text{ г.}$

Тестовые задания:

1. В комплексных соединениях внешняя и внутренняя сферы связаны между собой следующим типом связи:

- а) ковалентным
- б) ионным
- в) водородным
- г) металлическим

2. Первичным стандартом для стандартизации раствора трилона Б может быть:

- а) Na_2CO_3
- б) KOH
- в) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- г) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3. Какая из предложенных констант является характеристикой комплексных соединений:

- а) Кнест
- б) Кравн
- в) Кд
- г) Ксольват

4. Соли каких катионов обуславливают жёсткость воды:

- а) Na^+
- б) Ca^{2+}
- в) Mg^{2+}
- г) K^+

5. При определении жёсткости воды для создания необходимого pH добавляют:

- а) NaOH
- б) аммиачный буфер
- в) HNO_3
- г) ацетатный буфер

6. Какого цвета комплекс эриохрома чёрного Т с металлами:

- а) синий
- б) красный
- в) бесцветный

7. Титрантами в методе комплексонометрии могут быть:

- а) комплексон III
- б) $NH_4Cl + NH_3$
- в) трилон Б
- г) $ZnSO_4$
- д) динариевая соль
- е) этилендиаминотетрауксусной кислоты

8. К методам комплексообразования относятся:

- а) аргентометрия
- б) меркуриметрия
- в) комплексонометрия
- г) перманганатометрия

9. При каком pH следует вести титрование $ZnSO_4$ трилоном Б с индикатором эриохром чёрный Т:

- а) 5-7
- б) 1-3
- в) 8-10
- г) 11-12

10. К металлохромным индикаторам относятся:

- а) фенолфталеин
- б) эриохром чёрный Т
- в) метилоранж
- г) кислотный хром тёмно-синий
- д) пирокатехиновый фиолетовый
- е) мурексид

11. В каком соотношении протекает реакция трилона Б с солями металлов:

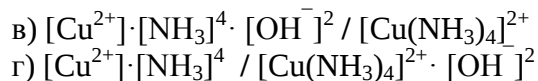
- а) 1:2
- б) зависит от валентности металла
- в) 1: 1
- г) 1: 4

12. Постоянство pH при титровании поддерживают:

- а) медленным титрованием
- б) буферным раствором
- в) индикатором

13. Для $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ укажите выражение, определяющее константу устойчивости:

- а) $[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4 / [Cu(NH_3)_4]^{2+}$
- б) $[Cu(NH_3)_4]^{2+} / [Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4$



14. Какие соединения можно количественно определить прямым комплексонометрическим методом:

- а) NaCl
- б) CaCl_2
- в) ZnCl_2
- г) NaOH
- д) $\text{BiOH}(\text{NO}_3)_2$
- е) ZnO

15. Состав аммиачного буфера:

- а) NH_4NO_3
- б) NH_4OH
- в) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- г) NH_3

16. Можно ли готовить раствор титранта трилона Б из х.ч. реактива по точной навеске:

- а) да
- б) нет

17. Чем обусловлен синий цвет раствора в точке эквивалентности при титровании ZnSO_4 трилоном Б с индикатором кислотный хром чёрный специальный:

- а) комплексом Zn-индикатор
- б) комплексом Zn-трилон Б
- в) цветом свободного индикатора
- г) окраской трилона Б

18. Важными условиями комплексонометрии являются:

- а) отсутствие побочных реакций с ионами металла
- б) строго определённое значение pH
- в) контрастный переход окраски индикатора
- г) наличие катализатора

19. Широкое применение ЭДТА и ее динатриевой соли (трилон Б) в аналитической практике объясняется наличием в них следующих функционально-аналитических группировок:

- а) карбонильная группа и третичный азот
- б) оксигруппа и азогруппа
- в) карбоксильная группа и третичный азот
- г) карбоксильная и азогруппа

20. Вычислите жесткость воды, если в 350 мл ее содержится 105 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

- а) 0,0037 мэкв/мл
- б) 1,85 мэкв/мл
- в) 3,70 мэкв/мл
- г) 0,0019 мэкв/мл

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 5 мин.

Опрос – 40 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 25 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

⋮

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание, испр. И доп.- ГЭОТАР-Медиа, 2014.

2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные методы анализа)) учебник М.: Высш. шк., 2014-752с.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб.: в 2 кн.. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.

2 .Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М.: Химия,2001. – 496 с.

3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. Высшая школа, 2002-. Методы химического анализа -494с. ISBN 5-06-003559-X (кн.2).

4. Родина, Т.А. Методы химического анализа (избранные главы) : учеб. пособие: / Т.А. Родина, В.И. Митрофанова. - Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2005. - 116 с.

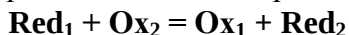
5. Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.

6. Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

7.Стойнова О.Ф. Хохлова О.Н.,Орос Г.Ю. Мокшина Н.Я Техника химического эксперимента Учебное пособие для практических занятий по аналитической химии. Воронежский госуниверситет.2000г.

Тема: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

Сущность метода. Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов - окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Окислительно-восстановительное титрование, или редоксметрия, это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red_1 к акцептору (окислителю) Ox_2 :

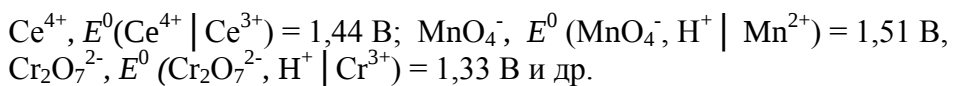


Восстановленная форма одного вещества Red_1 отдавая электроны, переходит в окисленную форму Ox_1 , того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару $\text{Ox}_1 | \text{Red}_1$.

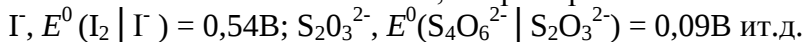
Окисленная форма Ox_2 второго вещества, участвующего в ОВ реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red_2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару $\text{Ox}_2 | \text{Red}_2$.

В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

Чем выше ОВ потенциал редокс-пары $\text{Ox}_2 | \text{Red}_2$, окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей Red_1 можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя Ox_2 . Поэтому в редоксметрии в качестве титрантов чаще всего применяют окислители, стандартные ОВ потенциалы редокс-пар которых имеют как можно более высокие значения, например (при комнатной температуре):



Напротив, если определяемые вещества - окислители Ox_2 то для их титрования целесообразно применять восстановители, стандартный ОВ редокс-пар которых имеет по возможности минимальное значение, например



Редокс-методы - важнейшие фармакопейные методы количественного анализа.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- Классификацию методов анализа.
- Виды количественных методов анализа.
- Преимущества и недостатки перманганатометрического метода анализа.

Студент должен уметь:

- Пользоваться мерной посудой и другим оборудованием для проведения титриметрического анализа и разделения веществ.
- Готовить растворы с точно известной концентрацией.
- Определять концентрации растворов методом прямого и обратного титрования, а так же титрованием методом замещения.
- Взвешивать на технохимических весах, на аналитических весах и приготавливать заданные стандартные растворы.
- Устанавливать нормальность и титр раствора KMnO_4 по раствору оксалата натрия.

Теоретическая часть

Перманганатометрия - перманганатометрическое титрование, метод количественного определения веществ (восстановителей, реже – окислителей и соединений, не обладающих

окислительно-восстановительными свойствами) с применением титранта – раствора перманганата калия KMnO_4 . Метод – фармакопейный, включен во все известные Фармокопеи.

Метод основан на реакциях окисления восстановителей ионом MnO_4^- . Окисление может быть как в кислой, так и в щелочной (нейтральной) среде.

В кислой среде: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г.}$$

В нейтральной среде: $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$

$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ г.}$$

В большом избытке OH^- : $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$

$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{1} = 158,03 \text{ г.}$$

MnO_4^{2-} зеленого цвета, устойчив только в щелочной среде, в противном случае:



Стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}$ гораздо выше, чем пары $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$, поэтому окислительная активность перманганата в кислой среде больше, чем в щелочной и нейтральной. Из кислот для создания среды пригодна разбавленная серная.

Индикатором в методе перманганатометрии служит сам перманганат калия. Свойством перманганата – обесцвечивание в результате восстановления – пользуются для определения конца реакции. Как только весь восстановитель прореагирует, лишняя капля KMnO_4 окрасит раствор в розовый цвет. Фиксирование точки эквивалентности в нейтральной и щелочной среде затруднено из-за бурой окраски MnO_2 , зеленой MnO_4^{2-} . Поэтому чаще всего титрование проводим в кислой среде.

Метод перманганатометрии применяют в клиническом анализе используя в качестве рабочего раствора KMnO_4 , определяют содержание мочевой кислоты в моче, кальция в сыворотке крови, сахара в крови.

Приготовление и хранение раствора KMnO_4

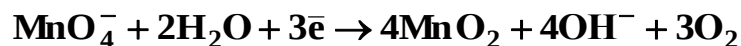
Обычно применяют 0,02-0,05 Н растворы. KMnO_4 всегда содержит примеси продуктов восстановления, например, MnO_2 . Кроме того, он легко разлагается под действием восстановителей – аммиака, органических веществ, попадающих в воду с пылью, следовательно, концентрация раствора KMnO_4 после приготовления несколько уменьшается.

Поэтому приготовить титрованный раствор перманганата калия по точной навеске нельзя. Титр его необходимо устанавливать через 7-10 дней после приготовления раствора. За это время перманганат окислит все случайные органические примеси, содержащиеся в воде, а образовавшийся в результате частичного восстановления перманганата оксид марганца (IV) осядет на дно склянки.

Если же раствор прокипятить, то окисление восстановителей сильно ускоряется, и всю операцию приготовления раствора KMnO_4 можно закончить за 1-2 часа.

Когда в качестве рабочего раствора используем перманганат калия, то пользуемся только бюретками со стеклянным краном, так как он окисляет резину, корковые пробки, бумагу и т.д.

Хранить KMnO_4 нужно только в темноте, так как свет ускоряет разложение его по реакции:



В качестве установочных веществ при стандартизации раствора KMnO_4 используют различные восстановители: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалаты, металлическое железо, KI , соль Мора и т. д.

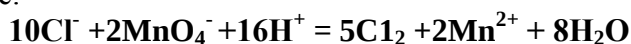
Преимущества метода перманганатометрии:

1. Раствор перманганата калия окрашен, поэтому можно титровать без индикаторов
2. Так как у перманганата калия высокая окислительная активность, то можно определять слабые восстановители, когда другие окислители непригодны
3. KMnO_4 можно применять для определения веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами. Для этого определяемые ионы осаждают в виде малорастворимых соединений действием восстановителей. Затем избыток восстановителя титруют перманганатом.

Недостатки метода перманганатометрии:

1. Нельзя приготовить титрованный раствор перманганата по точной навеске. Титр перманганата нужно установить.
2. Титр KMnO_4 меняется со временем, поэтому раствор необходимо периодически проверять.

Нельзя применять HCl для подкисления, так как ионы Cl^- могут окисляться до Cl_2 по схеме:



3. Некоторые реакции окисления перманганатом при комнатной температуре протекают очень медленно, поэтому растворы обычно нагревают. Однако при титровании легко летучих и термически разлагающихся продуктов нагревание не допускается.

Перманганатометрическое титрование применяют преимущественно для определения веществ, играющих по отношению к перманганат-иону роль восстановителей, таких, как H_2O_2 , MgO_2 , NaNO_2 , металлическое железо и некоторые другие металлы, карбоновые кислоты, соединения с гидразогруппами R-NH-NH-R , для определения общей окисляемости воды и почвы (т.е. для определения суммы восстановителей, присутствующих в этих объектах).

Лабораторная работа

Материалы и оборудование:

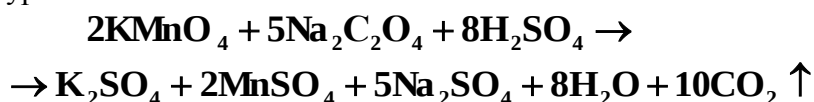
1. Сухая: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ее соли $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; KMnO_4 .
2. Мерные колбы: 250, 200 мл.
3. Пипетки, бюретки, стаканы.
4. Шпатели.
- 5 Аналитические весы.

Опыт 1. Приготовление 250 мл 0,05 Н рабочего раствора перманганата калия

Ход работы

Исходным веществом для стандартизации раствора перманганата калия служат свежеперекристаллизованная щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ее соли $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Перманганат калия взаимодействует с оксалатом натрия в сернокислой среде по уравнению:





Рассчитайте эквивалентную массу KMnO_4 и массу навески, которую необходимо взять для приготовления заданного раствора:

$$\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г}$$

в 1000 мл 1 Н раствора содержится 31,61 г KMnO_4
 0,05 Н раствора - x г

$$x = 31,61 \cdot 0,05 = 1,58 \text{ г}$$

в 1000 мл 0,05 Н раствора содержится 1,58 г KMnO_4

в 250 мл 0,05 Н раствора - y г

$$y = 250 \cdot 1,58 / 1000 \approx 0,40 \text{ г}$$

Навеску также можно рассчитать по формуле:

$$m = \frac{N \cdot \mathcal{E} \cdot V}{1000},$$

где V – объем раствора, мл;

$\mathcal{E}$ – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;

N – концентрация раствора, выраженная в единицах нормальности.

$$m_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,05 \cdot 31,61 \cdot 250}{1000} \approx 0,40 \text{ г}$$

Отвесьте на технохимических весах рассчитанную навеску KMnO_4 и высыпьте в склянку. В эту же склянку влейте 250 мл дистиллированной воды, перемешайте и поставьте на место, отведенное для хранения раствора.

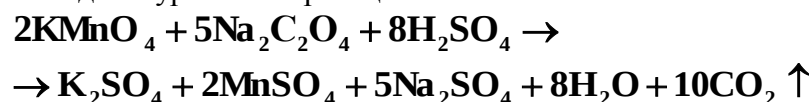
ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 2. Приготовление 100 мл 0,05 Н стандартного раствора оксалата натрия

Ход работы

Рассчитайте эквивалентную массу оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и массу навески, необходимую для приготовления заданного раствора

Исходя из уравнения реакции



определяем эквивалент оксалата натрия

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M}{2} = 67,00$$

Находим массу навески оксалата натрия

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0,05 \cdot 67,00 \cdot 100}{1000} \approx 0,34 \text{ г}$$

На технических весах отвешиваем 0,34 г оксалата натрия, а затем эту навеску уточняем на аналитических весах.

На технических весах		На аналитических весах		масса
масса бюкса без оксалата натрия		масса бюкса без оксалата натрия		x
масса бюкса с оксалатом натрия		масса бюкса с оксалатом натрия		y
		точная навеска		y – x

Взятую навеску растворите в колбе на 100 мл. К мутному раствору добавьте 5 мл конц. H_2SO_4 , а затем доведите раствор до метки по нижнему мениску.

По точной навеске вычислите титр Т и нормальность N раствора оксалата натрия по формулам:

$$T_{\text{точн.нав.}} = \frac{m_{\text{точн.нав.}}}{V} = \frac{m_{\text{точн.нав.}}}{100}$$

$$N_{\text{точн.нав.}} = \frac{T_{\text{точн.нав.}} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{T_{\text{точн.нав.}} \cdot 1000}{67,00}$$

или

$$N_{\text{точн.нав.}} = \frac{m_{\text{точн.нав.}} \cdot 10}{\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} = \frac{m_{\text{точн.нав.}} \cdot 10}{67,00}$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Лабораторная работа

Материалы и оборудование:

1. Водный раствор 6 н H_2SO_4 .
2. Мерные колбы: 250, 200 мл.
3. Пипетки Мора, бюретки, стаканы.
4. Шпатели.
- 5 Аналитические весы.

Опыт 1. Установление нормальности и титра раствора KMnO_4 по раствору оксалата натрия

Отберите пипеткой Мора 20 мл раствора оксалата натрия и перенесите в колбу для титрования. К раствору добавьте 5 мл 6 н раствора H_2SO_4 . Колбу со смесью нагрейте, не доводя до кипения, и горячий раствор титруйте раствором перманганата калия из бюретки, проверив перед этим установку уровня перманганата калия в бюретке на нуль.

При титровании раствор KMnO_4 прибавляйте медленно: каждую каплю только после исчезновения окраски предыдущей капли KMnO_4 . Титрование считать законченным, когда появится не исчезающая в течение 1-2 мин бледно-розовая окраска раствора в титрованной колбе. Замерьте объем раствора KMnO_4 и запишите результат титрования.

Титрование проводим 3 раза, затем определяем среднее арифметическое, которое и используем в дальнейших расчетах.

$$\begin{array}{l} V_1 = \\ V_2 = \\ V_3 = \\ \hline V_{\text{ср}} = \end{array}$$

Затем рассчитываем нормальность и титр раствора KMnO_4 по формулам:

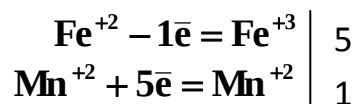
$$\begin{aligned} N_{\text{KMnO}_4} &= \frac{N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4(\text{ср.})}}; \\ T_{\text{KMnO}_4} &= \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}}{1000}, \text{ г/мл.} \\ \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} &= 31,61 \end{aligned}$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Контрольная работа

Опыт 2. Определение % содержания железа в растворе соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В основе работы лежит реакция, протекающая по уравнению:



Ионы Fe^{2+} , окисляясь, теряют 1 электрон. Поэтому молярная масса эквивалента железа (II) равна молярной массе железа.

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}} = 55,84$$

Концентрацию раствора железа (II) можно определить с помощью рабочего раствора KMnO_4 .

Бюретку промойте рабочим раствором KMnO_4 и затем заполните ее рабочим раствором KMnO_4 . Приготовьте чистую пипетку и титровальную колбу.

Получите у преподавателя контрольный раствор соли железа (II) и запишите номер контрольного раствора.

Для определения концентрации контрольного раствора отберите его в колбу для титрования, прибавьте в колбу H_2SO_4 и оттитруйте рабочим раствором KMnO_4 до появления не исчезающей розовой окраски титруемого раствора. Запишите объем раствора KMnO_4 , израсходованный на окисление железа (II).

В анализируемом растворе определяем:

1. Титр перманганата калия по определяемому веществу Fe, т.е.

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{Fe}}}{1000}$$

2. Массу железа в растворе соли Мора

$$m_{\text{Fe}} = T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} \cdot V_{\text{KMnO}_4}$$

3. Массу навески соли Мора

392,16 г соли Мора соответствует 55,84 г Fe

m соли Мора - m г Fe

$$m_{\text{соли Мора}} = \frac{392,16 \cdot m_{\text{Fe}}}{55,84}$$

4. Практическое содержание Fe в соли Мора

$$\omega_{\text{практ}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{соли Мора}}} \cdot 100\%$$

5. Теоретическое содержание

$$\omega_{\text{теор}} = \frac{55,84}{392,16} \cdot 100 = 14,24\%$$

6. Абсолютную ошибку: $\Delta = \omega_{\text{теор}} - \omega_{\text{практ}}$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность перманганатометрического титрования?
2. Почему не нужен индикатор при перманганатометрических определениях?
3. Имеет ли смысл брать точную навеску перманганата калия для приготовления титрованного раствора его? Почему?
4. Какое действие оказывает свет на раствор перманганата калия при его хранении?
5. Можно ли использовать для работы свежеприготовленный раствор KMnO_4 ?
6. Почему в перманганатометрии реакцию почти всегда проводят в кислой среде?
7. Перечислите достоинства метода перманганатометрии.
8. Перечислите недостатки метода перманганатометрии
9. Как, используя метод перманганатометрии, можно количественно определять вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами?
10. Для чего метод перманганатометрии используется в клиническом анализе?

Выполнить упражнения:

1. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих кислотно – основные свойства оксидов Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 . Какие степени окисления наиболее характерны для марганца?
2. Используя метод полуреакций допишите продукты реакции и уравняйте:
 $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
Как рассчитать эквивалент MnO_4^- в каждом данном случае?
3. 20 мл раствор нитрата серебра оттитровали стандартным 0,05 М раствором тиоцианата аммония в присутствии железоаммонийных квасцов до появления розовой окраски раствора. На титрование израсходовано 21,45 мл титранта. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу нитрата серебра в анализируемом растворе.
4. При аргентометрическом определении хлорид-ионов на титрование 20 мл раствора хлорида натрия затрачено 18 мл 0,0459 М раствора нитрата серебра. Рассчитайте молярную концентрацию, титр раствора хлорида натрия и его массу.
5. Составьте уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с оксалатом натрия в сернокислой среде, перманганата калия с сульфатом железа (II) в сернокислой среде (приведите уравнения реакций и расставив коэффициенты с помощью метода полуреакций)
6. Вычислить навеску для приготовления 400 мл раствора KMnO_4 , если титр его будут устанавливать по 0,1Н раствору исходного вещества $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. (1,26г)
7. Вычислить C_N раствора H_2O_2 , если на титрование 5мл его израсходовано 4,8мл 0,09Н раствора KMnO_4 (титрование проводится в кислой среде). (0,086)
8. В лаборатории имеется 5%-ный раствор калий перманганата ($\rho = 1,15$). Сколько мл этого раствора необходимо для приготовления 1л 0,1Н раствора калий перманганата? (54,96 г)
9. Сколько мл 5%-го раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\rho = 1,1$) необходимо для приготовления 200мл 0,1Н раствора? (24,36мл)

Примеры решения задач.

- 1) Вычислить навеску для приготовления 400 мл раствора KMnO_4 , если титр его будут устанавливать по 0,1Н раствору исходного вещества $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Дано:

$$V_{(\text{P-PA})} = 400 \text{ мл}$$

$$C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{KMnO}_4) - ?$$

Решение.

1) Так как титр раствора KMnO_4 будут устанавливать по 0,1Н раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, то концентрация раствора KMnO_4 также должна 0,1моль/л. Используем формулу молярной концентрации эквивалента:

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X},$$

$$\text{Отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ } X} \cdot V = 0,1 \cdot 158 \cdot 1 / 5 \cdot 0,4 = 12,64 \text{ г.}$$

Ответ: масса $\text{KMnO}_4 = 12,64 \text{ г.}$

1) В лаборатории есть 10%-ный раствор KMnO_4 ($\rho = 1,4 \text{ г/мл}$). Вычислить C_H .

Дано:

$$\omega(\text{KMnO}_4) = 10\%$$

$$\rho = 1,4 \text{ г/мл}$$

C_H - ?

Решение.

1) Используем формулу, которая связывает C_H и ω :

$$C_H = \omega \% \cdot \rho \cdot 10 / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X} = 10\% \cdot 1,4 \cdot 10 / 158 \cdot 1/5 = 4,43 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_H(\text{KMnO}_4) = 4,43 \text{ моль/л.}$

2) Вычислить навеску $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для приготовления 500 мл 0,1Н раствора.

Дано:

$$V_{(\text{р-ра})} = 500 \text{ мл}$$

$$C_H = 0,1 \text{ Н}$$

$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ - ?

Решение.

1) Используем формулу молярной концентрации эквивалента:

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X},$$

$$\text{Отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ } X} \cdot V = 0,1 \cdot 134 \cdot 1/2 \cdot 0,5 = 3,35 \text{ г.}$$

Ответ: масса $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 3,35 \text{ г.}$

3) Сколько грамм феррум (II) сульфата необходимо для приготовления 100мл раствора, если имеется титрованный раствор KMnO_4 с $C_H = 0,08 \text{ моль/л.}$

Дано:

$$V_{(\text{р-ра})} = 100 \text{ мл}$$

$$C_H(\text{KMnO}_4) = 0,08 \text{ моль/л}$$

$m(\text{FeSO}_4)$ - ?

Решение.

1) Так как титрование проводится 0,08 Н раствором KMnO_4 , то раствор FeSO_4 необходимо приготовить такой же концентрации. Используем формулу молярной концентрации эквивалента C_H :

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X},$$

$$\text{отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ } X} \cdot V = 0,08 \cdot 152 \cdot 1 \cdot 0,1 = 1,216 \text{ г.}$$

Ответ: масса $\text{FeSO}_4 = 1,216 \text{ г.}$

4) Вычислить объем 30%-го раствора H_2O_2 ($\rho = 1,27$) для приготовления 2л раствора, если титрование проводится 0,09Н раствором KMnO_4 в кислой среде.

Дано:

$$\omega_1(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$$

$$\rho_1 = 1,27$$

$$V_{\text{р-ра}2}(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \text{ л}$$

$$C_H(\text{KMnO}_4) = 0,09 \text{ моль/л}$$

$$V_{(P-PA)I}(\text{H}_2\text{O}_2) - ?$$

Решение.

1) Так как титрование проводится 0,09 Н раствором KMnO_4 , то раствор H_2O_2 необходимо приготовить такой же концентрации. Используя формулу молярной концентрации эквивалента C_H находим массу H_2O_2 в 200 мл 0,09Н раствора:

$$C_H = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ } X},$$

$$\text{отсюда } m_X = C_H \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ } X} \cdot V = 0,09 \cdot 34 \cdot 1/2 \cdot 2 = 3,06 \text{ г};$$

2) Масса пероксида одинакова в растворах 1 и 2:

$$m_{X1} = m_{X2};$$

3) Используя формулу массовой доли, находим массу раствора 1:

$$\omega = m_X / m_{\text{ра}} \cdot 100\%,$$

$$\text{отсюда } m_{\text{ра}} = m_{X1} / \omega_1 \cdot 100\% = 3,06 \cdot 100 / 30 = 10,2 \text{ г}$$

4) Находим объем раствора 1:

$$V = m_{\text{ра}} / \rho = 10,2 / 1,27 = 8,03 \text{ мл.}$$

Ответ: объем 30%-го раствора пероксида водорода 8,03 мл.

Тестовые задания:

1. Какая реакция лежит в основе перманганатометрии:

- а) кислотно-основная
- б) окислительно-восстановительная
- в) образования осадка
- г) образование комплекса

2. Какой титрант необходим для количественного определения FeSO_4 прямым титрованием:

- а) KOH
- б) HCl
- в) KMnO_4
- г) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

3. Чему равен фактор эквивалентности окислителя в превращении- $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$:

- а) 1/5
- б) 1
- в) 1/3
- г) 1/2

4. Какие соединения можно количественно определять перманганатометрически:

- а) окислители
- б) HCl , H_2SO_4
- в) NaOH и KOH
- г) восстановители

5. Титрование FeSO_4 раствором KMnO_4 проводят:

- а) без индикатора
- б) с катализатором SiSO_4
- в) в присутствии H_2SO_4
- г) с индикатором фенолфталеином

6. Что из перечисленного ниже верно:

- а) Mn^{2+} является катализатором в перманганатометрии
- б) раствор $KMnO_4$ является первичным стандартом
- в) окислители методом перманганатометрии определяют обратным способом
- г) перманганатометрия – безиндикаторный метод

7. Наиболее сильные окислительные свойства $KMnO_4$ проявляет:

- а) в кислой среде
- б) в щелочной среде
- в) в нейтральной среде
- г) в слабощелочной среде

8. Чему равен $f_{\text{экв.}}$ Na_2SO_3 в реакции: $Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

- а) 1
- б) 1/5
- в) 1/2
- г) 1/3

9. В какой среде титруют $H_2C_2O_4$ раствором $KMnO_4$:

- а) солянокислой
- б) сернокислой
- в) азотнокислой
- г) нейтральной

10. Чему равен фактор эквивалентности восстановителя в превращении $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$:

- а) 1/5
- б) 1
- в) $\frac{1}{2}$
- г) 1/3

11. Титрант $KMnO_4$:

- а) готовят по приблизительной навеске
- б) стандартизируют по $Na_2C_2O_4$
- в) процеживают через вату
- г) кипятят и оставляют на несколько дней до стандартизации

12. Количественно определяют $KMnO_4$ методом перманганатометрии:

- а) прямым способом
- б) обратным способом
- в) способом замещения
- г) любым из вышеназванных способов

13. Что из перечисленного ниже верно для перманганатометрии:

- а) при недостатке H^+ трудно определить точку эквивалентности
- б) первичным стандартом является бура
- в) индикатором является крахмал
- г) титрантом может быть $H_2C_2O_4$ и $KMnO_4$

14. Какие соединения можно определить перманганатометрически:

- а) Fe
- б) H_2O_2
- в) Na_2SO_3
- г) NaOH

15. Чему равен $f_{\text{экв.}}$ $FeSO_4$ в реакции: $FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

- а) 1/2
- б) 1
- в) 1/5
- г) 1/3

16. Какой индикатор следует использовать при титровании $H_2C_2O_4$ раствором $KMnO_4$ в среде H_2SO_4 :

- а) метилоранж
- б) фенолфталеин
- в) крахмал
- г) индикатор не нужен

17. Что является катализатором в методе перманганатометрии:

- а) MnO_4^-
- б) Mn^{2+}
- в) H_2SO_4
- г) MnO_2

18. Что из перечисленного ниже верно:

- а) после приготовления раствора $KMnO_4$ оставляют на некоторое время, затем фильтруют и стандартизируют
- б) стандартизацию раствора $KMnO_4$ проводят сразу же после приготовления
- в) для подкисления в методе перманганатометрии используют HCl
- г) растворы $KMnO_4$ фильтруют через бумажные фильтры

19. Чему равен $f_{экв.}$ $NaNO_2$ в реакции: $NaNO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

- а) 1/2
- б) 1/5
- в) 1
- г) 1/3

20. Чему равен $f_{экв.}$ H_2O_2 в реакции: $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

- а) 1/5
- б) 1
- в) $\frac{1}{2}$
- г) 1/3

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 5 мин.

Опрос – 40 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 25 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:

Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание., испр. И доп.-ГЭОТАР-Медиа, 2014.

2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные) методы анализа) учебник.

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб.: в 2 кн.. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.

2. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М.: Химия, 2001. – 496 с.

3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова -: Высшая школа, 2002- Методы химического анализа -494с. ISBN 5-06-003559-X (кн.2).

4 Родина, Т.А. Методы химического анализа (избранные главы) : учеб. пособие: / Т.А. Родина, В.И. Митрофанова. - Благовещенск : Изд-во Амур. гос. ун-та, 2005. - 116 с.

5.Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.

6.Сайты учебных центров – ЭБС «Консультант студента»

7. Стоянова О.Ф. Хохлова О.Н. Орос Г.Ю. Мокшина Н.Я техника химического эксперимента Учебное пособие для практических занятий по аналитической химии. Воронежский госуниверситет.2000г.

Тема: ЙОДОМЕТРИЯ

Цель занятия:

Диагностика множества заболеваний основана на сравнении результатов анализа для данного больного с нормальным содержанием определенных компонентов в крови, моче, желудочном соке, других жидкостях и тканях организма. Поэтому медицинским работникам надо знать основные принципы и методы аналитической химии. Изучить теоретические основы метода. Научиться находить эквиваленты окислителя и восстановителя. Закрепить навыки приготовления растворов точно известной концентрации. Научиться титровать растворы, не применяя индикаторы для определения точки эквивалентности. Научиться пользоваться специальной посудой для разделения веществ.

Цель деятельности студентов на занятии

Студент должен знать:

- а) Классификацию методов анализа.
- б) Виды количественных методов анализа.
- в) Преимущества и недостатки титриметрического метода анализа.
- г) Физико-химические методы анализа.
- д) Методы разделения.

Студент должен уметь:

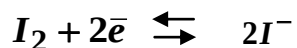
- а) Пользоваться мерной посудой и другим оборудованием для проведения титриметрического анализа и разделения веществ.
- б) Готовить растворы с точно известной концентрацией.
- в) Определять концентрации растворов методом прямого и обратного титрования, а так же титрованием методом замещения.
- г) Взвешивать на теххимических весах, на аналитических весах и приготавливать заданные стандартные растворы.
- д) Устанавливать нормальность и титр раствора KMnO_4 по раствору оксалата натрия.
- е) Пользоваться делительными воронками.

Теоретическая часть

Иодометрия

Иодометрией называется метод редоксиметрического анализа, при котором о количестве определяемого вещества судят по количеству поглощенного или выделенного йода.

Основная реакция метода описывается следующим уравнением:



Эта реакция обратима. В зависимости от условий она может протекать в прямом или обратном направлениях. Йод представляет собой окислитель средней силы: стандартный потенциал системы равен + 0,54 В. Поэтому вещества, окислительный потенциал которых ниже этой величины, будут являться восстановителями и, следовательно, будут направлять реакцию слева направо, «поглощая» йод. К таким веществам относятся, например, оксид серы (IV) SO_2 , тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, хлорид олова (II) SnCl_2 и др. Вещества, окислительный потенциал которых выше 0,54 В будут окислителями по отношению к иону I^- и будут направлять реакцию в сторону выделения свободного йода:



К таким веществам относятся, например, перманганат калия KMnO_4 дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, оксид марганца (IV) MnO_2 , хлор Cl_2 , бром Br_2 и др.

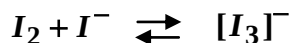
Измеряя количество поглощенного или выделенного йода, можно вычислить количество окислителей или восстановителей.

Обычно готовят раствор йода с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л по точной навеске I_2 как *первичный стандарт* либо как *вторичный стандарт* с последующим установлением точной концентрации по стандартному раствору $Na_2S_2O_3$. Концентрацию приготовленного раствора I_2 надо регулярно проверять, т. к. она быстро меняется.

Определение восстановителей

Восстановители определяют либо прямым титрованием, либо способом обратного титрования.

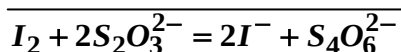
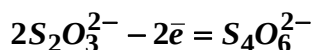
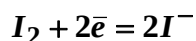
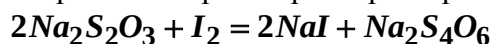
Методы прямого титрования. Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI. При растворении йода в растворе иодида калия образуются $[I_3]^-$ -ионы:



Вещества, легко окисляемые йодом, титруют непосредственно стандартными растворами йода в иодиде калия, т.е. растворами $K[I_3]$. Такие методы определения называют методами прямого иодометрического титрования. Этим путем легко определить сульфиды, сульфаты, тиосульфаты и другие сильные восстановители.

Метод обратного титрования состоит в том, что к определенному объему раствора восстановителя приливают в избытке отмеренный объем титрованного раствора йода, а затем избыток I_2 оттитровывают. Определяют, какое количество I_2 не прореагировало. Зная взятое количество I_2 , рассчитывают содержание восстановителя в растворе.

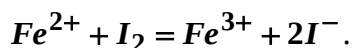
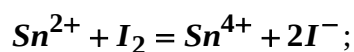
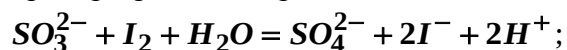
Титрованным раствором при обратном титровании служит $Na_2S_2O_3$:



Очень чувствительным индикатором в иодометрии является раствор крахмала. Он дает с йодом непрочное соединение интенсивно синего цвета. Синее окрашивание объясняется образованием адсорбционного соединения частиц крахмала с йодом, так называемого иодокрахмала. С повышением температуры соединение йода с крахмалом распадается и раствор обесцвечивается. Поэтому иодометрические определения необходимо проводить на холоде.

Если к раствору какого-либо восстановителя постепенно приливать раствор йода, то в эквивалентной точке от лишней капли йода раствор в присутствии крахмала приобретает исчезающую синюю окраску.

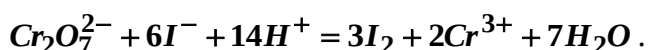
Примеры реакций определения восстановителей:



Определение окислителей

При постепенном прибавлении восстановителя к раствору йода, эквивалентная точка будет характеризоваться исчезновением синей окраски раствора.

Для определения окислителей, казалось бы, необходимо иметь рабочий раствор иодида калия:



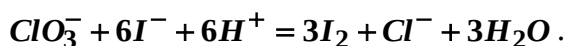
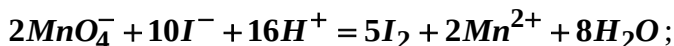
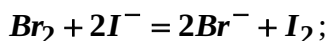
Однако при определении окислителей конец реакции характеризуется прекращением образования свободного йода, и этот момент крахмалом заметить нельзя. Крахмалом легко можно заметить появление в растворе свободного йода (посинение) и его исчезновение из раствора

(обесцвечивание синего раствора). Но момент прекращения образования свободного йода (эквивалентную точку) крахмалом заметить нельзя.

Поэтому для определения окислителей иодометрией применяют **метод замещения**: если к раствору окислителя добавить избыток раствора иодида калия, то окислитель выделит из раствора строго эквивалентное количество свободного йода. Оттитровав выделившийся йод каким-либо восстановителем, легко можно будет определить и содержание окислителя в анализируемом растворе. Таким образом, иодид калия используется не как рабочий титрованный раствор, а как вспомогательный раствор.

В качестве титрованного рабочего раствора при определении окислителей используется обычно раствор тиосульфата натрия.

Примеры определения окислителей:



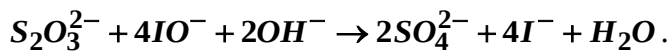
Условия проведения иодометрических определений

1. Йод – вещество летучее, поэтому титрование нужно вести на холоду. Кроме того, чувствительность крахмала как индикатора уменьшается с увеличением температуры.

2. Титрование нельзя вести в щелочной среде, т.к. протекает реакция:

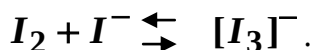


образуется гипоиодид, обладающий более высоким окислительным потенциалом, чем свободный йод, который может окислять тиосульфат частично до сульфата:



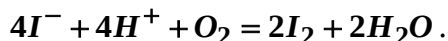
Эта побочная реакция приводит к искажению результатов анализа.

3. Йод плохо растворяется в воде, но его растворимость значительно возрастает в присутствии иодида калия, что обусловлено образованием полииодоида:



Для растворения йода целесообразно брать 3-4-кратный против эквивалентного количества избыток иодида калия. Такой избыток необходим, чтобы увеличить растворимость йода; кроме того, летучесть йода в растворах с высокой концентрацией иодида калия значительно меньше по сравнению с летучестью твердого йода.

4. Титрованные растворы йода необходимо хранить в склянках из темного стекла, чтобы избежать окисления иодида калия кислородом воздуха с выделением свободного йода:



Достоинства иодометрического метода

1. Иодометрический метод применим для определения многих соединений, не реагирующих непосредственно с йодом или иодидами.

2. Иодометрический метод отличается большой точностью, превосходящей точность других окислительно-восстановительных методов.

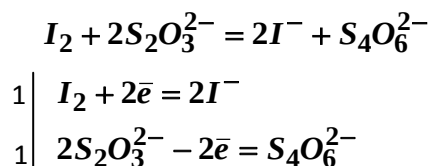
3. Растворы йода окрашены, и поэтому иодометрическое титрование можно осуществить без индикаторов, так как о конечной точке титрования можно судить по исчезновению или появлению окраски йода.

4. Йод хорошо растворим в органических растворителях, поэтому широко применяют не только водные, но и неводные растворы йода для всевозможных иодометрических определений.

Лабораторная работа

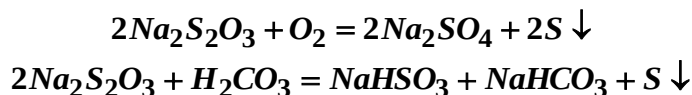
Опыт 1. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия (250 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л)

Эквивалентную массу тиосульфата натрия определяют по его реакции с йодом, протекающей по уравнению:



Из уравнения реакции следует, что два иона $S_2O_3^{2-}$ тиосульфата взаимодействуют с молекулой йода, отдают при этом два электрона, превращаясь в тетрагидрат-ион. Т.к. в окислительно-восстановительных реакциях эквивалентная масса вещества равна молекулярной массе, деленной на число электронов, принятых или отданных атомом или ионом, то эквивалентная масса $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равна его молярной массе. Кристаллический тиосульфат натрия имеет формулу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ всегда готовят как вторичный стандарт, поскольку кристаллический препарат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не соответствует требованиям к первичному стандартному веществу (кристаллизационная вода легко выветривается).

В водных растворах тиосульфат разлагается под действием кислорода воздуха и оксида углерода (IV)



Особенно интенсивно идет разложение его на солнечном свете и в присутствии микроорганизмов.

По причинам, указанным выше, приготовить раствор тиосульфата по точной навеске невозможно. Поэтому раствор готовят, беря требуемую навеску на теххимических весах. После приготовления раствор должен выстояться не менее недели, после чего уже устанавливают его точную концентрацию по стандартным растворам KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 и т. д. через 1–2 дня после приготовления. Затем контролируют концентрацию еженедельно.

Выполнение эксперимента.

1. Рассчитайте массу m навески кристаллического тиосульфата натрия для приготовления раствора заданного объема и концентрации по формуле:

$$m = \frac{N \cdot \mathcal{E} \cdot V}{1000},$$

где V – объем раствора, мл;

$\mathcal{E}$ – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;

N – концентрация раствора, выраженная в единицах нормальности.

2. Взвесьте на теххимических весах в бюксе требуемую массу кристаллического тиосульфата натрия. Пересыпьте навеску в мерную колбу. Растворите навеску в прокипяченной дистиллированной воде и доведите объем раствора до 250 мл. Поставьте склянку с раствором на отведенное для ее хранения место.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 2. Установление титра и нормальности раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по раствору I_2

Ход работы

Отбираем пипеткой 20 мл раствора йода в коническую колбу и титруем раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до перехода красно-бурой окраски в светло-желтую. К раствору добавляем 2 капли крахмала и дотитровываем раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания раствора. Обесцвечивание происходит от одной последней капли.

Пипетку предварительно ополаскиваем йодом, а бюретку – раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Титрование проводим 3 раза, затем определяем среднее арифметическое, которое и используем в дальнейших расчетах.

$$V_1 =$$

$$V_2 =$$

$$V_3 =$$

$$V_{\text{ср}} =$$

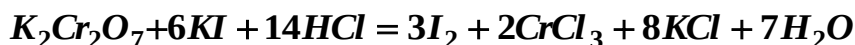
Затем рассчитываем нормальность и титр раствора тиосульфата натрия по формулам:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ср})}};$$

$$T = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000}, \text{ г/мл.}$$

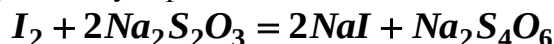
ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 3. Определение % содержания хрома в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$





Выделившийся йод титруем тиосульфатом



Выделившийся йод будет эквивалентен вступившему в реакцию $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Ход работы

Неизвестная навеска $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворена в воде. В колбу с неизвестной навеской добавляем 10 мл 2N раствора HCl и 10 мл 0,2N раствора KI . Колбу закрываем стекляшкой и оставляем на 5 минут, а затем выделившийся йод титруем раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до светло-зеленой окраски, затем добавляем 2 капли крахмала и дотитровываем до перехода раствора из синего в светло-зеленый.

На титрование выделившегося йода затрачено раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V(\text{мл}) = \dots$ с $N = \dots$

В анализируемом растворе следует определить:

1. Титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по определяемому веществу Cr

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{Cr}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \mathfrak{E}_{\text{Cr}}}{1000}$$

2. Массу Cr

$$m(\text{Cr}) = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{Cr}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

3. Массу навески $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$

294,22 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 104,02 г Cr
 $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \quad - \quad m(\text{Cr})$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{294,22 \cdot m(\text{Cr})}{104,02}$$

4. Практическое содержание Cr в бихромате

$$\omega_{\text{практ}} = \frac{m(\text{Cr})}{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \cdot 100\%$$

5. Теоретическое содержание Cr в бихромате

$$\omega_{\text{теор}} = \frac{104,02}{294,22} \cdot 100\% = 35,36\%$$

6. Абсолютная ошибка

$$\Delta = \omega_{\text{теор}} - \omega_{\text{практ}}$$

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 4. Определение содержания анальгина в препарате

Цель работы: иодометрическое определение содержания анальгина в препарате.

Сущность работы

Анальгин (1-фенил - 2,3 - диметил – 4 - метиламинопиразолон - 5-N-метансульфонат натрия) (Analginum) применяют в качестве болеутоляющего, жаропонижающего и противовоспалительного средства.

Иодометрическое определение анальгина основано на окислении препарата иодом в слабокислой водно-спиртовой среде до окисления серы (IV) в серу (VI).

Конец титрования можно установить по избытку титрованного раствора иода (желтое окрашивание).

1 мл 0,05 М раствора иода соответствует 0,01667 г анальгина, которого в пересчете на сухое вещество должно быть не менее 99,0%.

Материалы и оборудование:

1. Анальгин.
2. Этанол, C_2H_5OH .
3. Соляная кислота, HCl , 0,01 М раствор.
4. Иод, I_2 , 0,05 М раствор.
5. Аналитические весы, часовое стекло.
6. Бюретка емкостью 25 мл.
7. Колба для титрования.
8. Цилиндр емкостью 25 мл.

Выполнение работы

Навеску препарата 0,2000 г (взятую на аналитических весах) помещают в сухую колбу, прибавляют 20 мл этанола, 5 мл 0,01 М раствора соляной кислоты, перемешивают до растворения и титруют 0,05 М раствором иода до появления желтой окраски раствора, не исчезающей в течение 30 с.

Процентное содержание анальгина в препарате определяют по формуле:

$$\omega(ан) = \frac{V(I_2)T(I_2 / ан)}{m(ан)} \cdot 100\%$$

где $m(ан.)$ - навеска анальгина

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Примеры решения задач.

1) Вычислить навеску $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ для приготовления 200 мл раствора, если титр его устанавливают по 0,1Н раствору I_2 .

Дано:

$$V_{(р-ра)} = 200 \text{ мл}$$

$$C_N(I_2) = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) - ?$$

Так как титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ устанавливается по 0,1Н раствора иода, то концентрация тиосульфата должна быть примерно такой же концентрации. Так как в задаче дается тиосульфата должна быть примерно такой же концентрации. Так как в задаче дается молярная концентрация эквивалента C_N , то используем формулу:

$$C_N = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ.Х}},$$

$$\text{отсюда } m_X = C_N \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ.Х}} \cdot V = 0,1 \cdot 248 \cdot 1 \cdot 0,2 = 4,96\text{г};$$

Ответ: навеска $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 4,96\text{г}$.

2) В лаборатории имеется 5%-ный раствор иода ($\rho = 1,15$). Сколько мл этого раствора необходимо для приготовления 1л 0,1Нраствора иода?

Дано:

$$\omega_1 = 5\%$$

$$\rho_1 = 1,15$$

$$V_2 = 1\text{л}$$

$$C_{\text{Н}_2} = 0,1\text{моль/л}$$

$$V_1 = ?$$

Решение.

1) Данных для расчета V_1 по массовой доле недостаточно, поэтому используем формулу молярной концентрации эквивалента C_N для нахождения массы вещества в растворе:

$$C_N = m_X / M_X \cdot V \cdot f_{\text{ЭКВ.Х}},$$

$$\text{отсюда } m_X = C_N \cdot M_X \cdot f_{\text{ЭКВ.Х}} \cdot V = 0,01 \cdot 254 \cdot 1/2 \cdot 1 = 12,7\text{ г};$$

2) Масса иода одинакова в растворах 1 и 2:

$$m_{X_1} = m_{X_2};$$

3) Используя формулу массовой доли, находим массу раствора 1:

$$\omega = m_X / m_{\text{р-ра}} \cdot 100\%,$$

$$\text{отсюда } m_{\text{р-ра}} = m_{X_1} / \omega_1 \cdot 100\% = 12,7 \cdot 100 / 5 = 254\text{ г}$$

4) Находим объем раствора 1:

$$V = m_{\text{р-ра}} / \rho = 254 / 1,15 = 220,87\text{ мл.}$$

Ответ: объем 5%-го раствора иода 220,87мл.

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

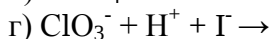
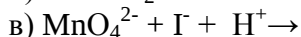
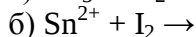
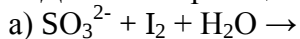
1. Запишите реакцию, лежащую в основе метода йодометрии.
2. В каких случаях метод йодометрии применяется для определения окислителей, а в каких – для определения восстановителей? Приведите примеры.
3. Запишите реакцию взаимодействия йода с тиосульфатом натрия. Уравняйте, применив метод полуреакций.
4. В каких случаях и как проводится метод прямого титрования?
5. Когда в йодометрии применяют метод обратного титрования? В чем он состоит?
6. Почему титрование в методе йодометрии нужно проводить на холоду?
9. Почему титрование в методе йодометрии нельзя вести в щелочной среде? Какая протекает реакция? Как образующийся гипоидид-ион окисляет тиосульфат-ион? Приведите соответствующие уравнения реакций.
8. Объясните, почему йодометрические определения нужно вести в присутствии избытка иодида калия?
9. Почему титрованные растворы йода необходимо хранить в склянках из темного стекла? По какой реакции иодид калия окисляется кислородом воздуха?
10. Как водный раствор тиосульфат натрия разлагается под действием кислорода воздуха и оксида углерода (IV)?

11. Приведите формулу для расчета массы навески кристаллического тиосульфата натрия для приготовления раствора заданного объема и концентрации.

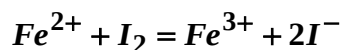
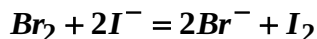
12. Как можно рассчитать нормальность и титр раствора тиосульфата натрия, используя нормальность и объем раствора йода?

Выполнить упражнения:

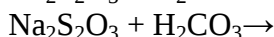
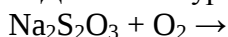
1. Допишите реакции и уравняйте, применив метод полуреакций:



2. По приведенным схемам составьте полные уравнения реакций:



3. Допишите уравнения реакций:



4. Вычислить навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 400 мл раствора, с $C_N = 0,05$ моль/л. (4,96 г)

5. Вычислить навеску йода для приготовления 1000 мл 0,1 н раствора. (12,7 г)

6. Сколько мл 10%-ного раствора йода ($\rho = 1,32$ г/мл) необходимо для приготовления 500 мл 0,1 н раствора йода?

7. Вычислить навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, для определения точной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (приблизительная концентрация которого 0,1 моль/л). Объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 200 мл. Титрование проводят в кислой среде. (1,96 г.)

Тестовые задания:

1. В основе редоксиметрии лежит реакция:

- а) окисления-восстановления
- б) нейтрализации
- в) гидролиза
- г) комплексообразования

2. В йодометрии в качестве индикатора используют:

- а) лакмус
- б) фенолфталеин
- в) раствор KMnO_4
- г) раствор I_2

3. Титрантом в йодометрии служит:

- а) раствор йода в растворе KI
- б) тиосульфат натрия
- в) щавелевая кислота
- г) KMnO_4

4. Выберите вещество для стандартизации титранта I_2 :

- а) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- б) As_2O_3
- в) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- г) Zn (метал.)

5. Чему равен фактор эквивалентности окислителя в превращении $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$:

- а) $\frac{1}{2}$
- б) $\frac{1}{6}$
- в) 1
- г) $\frac{1}{5}$

6. Индикаторы метода иодометрии:

- а) метиловый оранжевый
- б) крахмал
- в) фенолфталеин

7. Какой титрант используют при определении йода:

- а) KI
- б) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- в) NaOH
- г) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

8. Какой способ титрования используют для количественного определения H_2O_2 иодометрически:

- а) прямой
- б) обратный
- в) замещения

9. Какие соединения можно количественно определить иодометрически:

- а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- б) CuCl_2
- в) KMnO_4
- г) MgSO_4

10. Какой титрант необходим для определения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ методом прямого титрования:

- а) I_2
- б) KOH
- в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- г) KMnO_4

11. Какой титрант необходим для определения йода прямым титрованием:

- а) I_2
- б) KOH
- в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- г) KMnO_4

12. Какой индикатор следует использовать при титровании FeSO_4 раствором KMnO_4 в среде H_2SO_4 :

- а) метилоранж
- б) фенолфталеин
- в) крахмал
- г) индикатор не нужен

13. Какой титрант необходим для определения H_2O_2 методом заместительного иодометрического титрования:

- а) KMnO_4
- б) I_2

- в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
г) KOH

14. По какой формуле рассчитывается молярная масса эквивалента окислителя в реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$:

- а) $M(\text{H}_2\text{S})$
б) $M(\text{I}_2)$
в) $1/2M(\text{H}_2\text{S})$
г) $1/2M(\text{I}_2)$

15. По какой формуле рассчитывается молярная масса эквивалента восстановителя в реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$:

- а) $M(\text{H}_2\text{S})$
б) $M(\text{I}_2)$
в) $1/2M(\text{H}_2\text{S})$
г) $1/2M(\text{I}_2)$

16. Какая реакция лежит в основе иодометрии:

- а) $\text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{I}^-$
б) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \xrightarrow{+6e^-} 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
в) $\text{I}_2 + \text{KI} = \text{K}[\text{I}_3]$
г) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \xrightarrow{+5e^-} \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

17. Чему равен фактор эквивалентности окислителя в превращении $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$:

- а) $1/2$
б) $1/6$
в) $1/5$
г) 1

18. Можно ли иодометрически титровать без индикатора:

- а) да
б) нет

19. По какой формуле рассчитывается молярная масса эквивалента окислителя в реакции: $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow$:

- а) $M(\text{I}_2)$
б) $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
в) $1/2M(\text{I}_2)$
г) $1/2M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

20. Устойчив ли раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при хранении:

- а) да
б) нет

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 5 мин.

Опрос – 40 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 25 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература:Основная:

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа /Ю.Я Харитонов.-6-ое издание, испр. И доп.-ГЭОТАР-Медиа, 2014.
2. Харитонов, Ю.Я Примеры и задачи по аналитической химии (Гравиметрия, экстракция, неводное титрование, физико-химические (инструментальные) методы анализа) учебник

Дополнительная:

1. Васильев, В.П. Аналитическая химия : учеб: в 2 кн.. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.
2. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В. ред. Петрухин О.М. - М.: Химия, 2001. – 496 с.
3. Основы аналитической химии: В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова: Высшая школа, 2002- Методы химического анализа -494с. ISBN 5-06-003559-X (кн.2).
- 4 Родина, Т.А. Методы химического анализа (избранные главы) : учеб. пособие: / Т.А. Родина, В.И. Митрофанова. - Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2005. - 116 с.
- 5.Бокова Т.И. Инструментальные химические методы анализа: метод. пособие./Бокова Т.И., Чемерис М.С., Юсупова Г.П., Кусакина Н.А.- Новосибирск: НГАУ, 2002.-80 с.
- 6.Сайты учебных центров –ЭБС «Консультант студента»
- 7.Стойнова О.Ф. Хохлова О.Н. Орос Г.Ю. Мокшина Н.Я. Техника химического эксперимента Учебное пособие для практических занятий по аналитической химии. Воронежский госуниверситет. 2000г.

Тема. ЭКСТРАКЦИЯ

Сущность метода. Метод разделения, основанный на использовании экстрагента, не смешивающегося с исходной фазой и легко отделяющегося от нее и от экстрагируемых компонентов. В зависимости от исходной фазы различают экстракцию из твердого вещества и экстракцию из раствора (жидкостную). По количеству операций экстракция может быть однократной и многократной. Экстракцию сочетают с фотометрией в экстракционно-фотометрическом методе, основанном на образовании испытуемым веществом цветных продуктов реакции, способных экстрагироваться каким-либо органическим растворителем. Затем в органической фазе выполняют фотометрическое определение экстрагированного продукта.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

1. Закон распределения Нернста-Шилова.
2. Количественные характеристики процесса экстракции;
3. Применение экстракции в медицине и фармации.

Студент должен уметь:

1. Производить процесс экстракции в лабораторных условиях
2. Пользоваться делительными воронками, в соответствии с правилами
3. Рассчитывать количественные характеристики процесса коэффициента распределения и степень извлечения вещества при экстракции по экспериментальным данным;
4. Осуществлять выбор экстрагента и реэкстрагента для разделения, концентрирования и извлечения компонентов из растворов.

Теоретическая часть

Экстракционные процессы используются в медицине и фармации:

- 1) в технологиях изготовления лекарств – для извлечения лекарственных веществ и биологически активных веществ из природного сырья и для очистки полученных субстанций;
- 2) как способы разделения и концентрирования – для качественного и количественного определения веществ в многокомпонентных смесях;
- 3) как способы выделения необходимых компонентов с целью оценки качества сырья и материалов и с целью изолирования веществ, имеющих токсикологическую активность.
- 4) также для очистки реактивов и растворителей.

Экстрагирование широко используют не только в медицине, фармации, биологии, но и промышленности для выделения и разделения белков, жиров, витаминов, гормонов, антибиотиков, изотопов, и производстве синтетического каучука, капролактама, для очистки сточных вод, в производстве галеновых препаратов, настоек и т. п. Широко применяют пищевые (мясной, ягодные, солодовые), дубильные, красильные, лекарственные и другие экстракты.

Экстракция относится к химическим методам аналитической химии и применяется как в качественном, так и в количественном анализе.

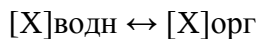
Экстракция (от лат. *extrahere* — вытягивать, извлекать — процесс извлечения растворителями соответствующих веществ из различных объектов. Объекты, из которых извлекают соответствующие соединения, могут быть твердыми веществами или жидкостями. Поэтому процессы изолирования подразделяют на экстракцию в системе твердое тело – жидкость (твердожидкостная экстракция) и на экстракцию в системе жидкость-жидкость (жидкостная экстракция).

Экстрагент – органический растворитель, в индивидуальном состоянии или содержащий какие-либо реагенты, извлекающий (экстрагирующий) данное вещество из водной фазы.

Экстракция (экстрагирование) связана с диффузией, растворением, а для биологических объектов — и с диализом.

При экстракции вещество, растворимое в воде и органическом растворителе, распределяется между двумя несмешивающимися слоями жидкости - закон распределения (закон Нернста-Шилова). Закон справедлив лишь в том случае, если распределяемое вещество в обеих фазах находится в одной и той же форме.

Переход экстрагируемого вещества из одного растворителя в другой происходит в результате разности концентраций и неодинаковой растворимости этого вещества в обоих растворителях. Этот процесс происходит до тех пор, пока не наступит равновесие концентраций извлекаемого вещества в одном и другом растворителях.



При достижении межфазного равновесия скорость перехода растворенного вещества из водной фазы в органическую становится равной скорости перехода того же вещества из органической фазы в водную, т.е. осуществляется состояние динамического равновесия. После прекращения встряхивания обе жидкие фазы расслаиваются, причем тем быстрее, чем больше разница в плотности воды (водного раствора) и применяемого органического растворителя, плотность которого может быть как выше, так и ниже плотности воды.

Для расчета количества вещества, которое экстрагируется органическими растворителями, необходимо знать константу и коэффициент распределения, степень экстракции.

Константа распределения вещества – величина, при данной температуре есть постоянная, выражающая отношение активностей (а) или концентраций (X) распределяемого вещества, находящегося в водной и органической фазах (после наступления равновесия) в одной и той же форме.

$$K_D = [X]_{\text{орг}} / [X]_{\text{водн}} \quad (1)$$

где K_D – константа распределения; $[X]_{\text{орг}}$ – концентрация вещества в фазе органического растворителя, моль/л; $[X]_{\text{водн}}$ – концентрация вещества в водной фазе, моль/л.

Константа распределения обычно мало зависит от абсолютного количества растворенного вещества. Кроме того, растворенное вещество распределяется между двумя несмешивающимися жидкостями, независимо от присутствия в растворе посторонних веществ. Величина константы распределения зависит от природы распределяемого вещества, состава и свойств применяемого экстрагента, температуры, при которой проводится экстракция. Эта константа не зависит от равновесных концентраций экстрагируемого вещества и объемов водной и неводной фаз. *Чем больше K_D , тем лучше извлекается X в новую фазу.*

Так, например, коэффициент распределения йода между водой и хлороформом равен 130. Если к воде, содержащей растворенный I_2 , добавить не смешивающийся с ней хлороформ, взболтать эту систему и дать ей отстояться, то после установления равновесия концентрация йода в хлороформе окажется в 130 раз более высокой, чем в воде, независимо от общего количества растворенного йода. Таким образом, с помощью хлороформа можно извлечь (экстрагировать) из воды преобладающую часть растворенного в ней йода. Такой, основанный на законе распределения способ извлечения растворенного вещества из раствора с помощью второго растворителя, не смешивающегося с первым, называется экстракцией.

В экстракционной системе из объема водного раствора извлекается вещество в гораздо меньший объем. Концентрация вещества в этом случае повышается. Экстрагирование позволяет выделить микрокомпонент из раствора при отношении концентраций 1:10. Так, например, при экстракции 5 мл экстрагента можно выделить 10 г вещества из 1-2 л раствора. Повысить концентрацию 200-400 раз.

Чаще экстрагируют примеси от основного вещества, но иногда экстракцией удаляют основное вещество от примесей.

При расчетах константы распределения вещества по формуле (1) необходимо быть уверенным в том, что распределяемое вещество в обеих фазах находится в одинаковой форме (в одинаковом молекулярном состоянии). Однако во многих экстракционных системах не соблюдается указанное выше условие. В одной из жидких фаз могут происходить диссоциация,

ассоциация, сольватация, гидролиз распределяемого вещества, образование комплексов и т. д. Для расчетов экстракционных равновесий в таких системах не принимают во внимание форму существования вещества в каждой фазе, а учитывают только отношение суммарных (аналитических) концентраций распределяемого вещества в обеих фазах. На основании определения суммарных концентраций можно рассчитать не константу, а коэффициент распределения данного вещества в применяемой системе растворителей (вода — органический растворитель).

Коэффициент распределения D — это отношение суммарной аналитической концентрации вещества в фазе органического растворителя к суммарной аналитической концентрации этого вещества в водной фазе (без учета того, в какой форме находится вещество в каждой фазе):

$$D = c_{\text{орг}} / c_{\text{водн}} \quad (2)$$

где D — коэффициент распределения; $c_{\text{орг}}$ — суммарная аналитическая концентрация вещества в фазе органического растворителя, моль/л; $c_{\text{водн}}$ — суммарная аналитическая концентрация вещества в водной фазе, моль/л.

Величину D определяют опытным путем, разделяя фазы и измеряя в них концентрации X . Значения K_D и D взаимосвязаны. Если вещество X может находиться только в одной форме, тогда $K_D \approx D$. Коэффициенты распределения (как и константы распределения), зависят от природы X , природы фаз и температуры. Кроме того, значения коэффициентов распределения могут зависеть от присутствия посторонних веществ, а также от других факторов. Именно это отличает D от K_D . Фактически D — это условная константа экстракционного равновесия.

Коэффициенты распределения имеют большее практическое значение, чем константы. В частности, зная эти коэффициенты, аналитик может предвидеть полноту извлечения разных компонентов пробы, возможность их разделения в заданных условиях, и т.п. В ходе таких расчетов используют следующие характеристики:

Степень экстракции R (или степень извлечения) — отношение количества экстрагированного вещества X к общему (начальному) количеству этого вещества в водном растворе:

$$R = n_{\text{орг}} / n_{\text{орг}} + n_{\text{водн}} \quad (3)$$

где R — степень экстракции вещества, %; $n_{\text{орг}}$ — количество вещества, которое экстрагировалось органическим растворителем; $n_{\text{орг}} + n_{\text{водн}}$ — общее (начальное) количество вещества в водном растворе. Вместо отношения числа молей можно взять отношение масс. Отметим, что безразмерную величину R выражают и в процентах. Степень экстракции неэлектролита зависит от константы распределения и отношения объемов водной и органической фаз. При прочих равных условиях степень экстракции тем выше, чем больше константа распределения

Величину, характеризующую возможность разделения двух веществ, называют *фактором разделения*.

Фактор разделения двух веществ A и B это отношение коэффициентов распределения $D_{(A)}$ и $D_{(B)}$ двух разделяемых веществ, обычно большего к меньшему.

$$S_{(A/B)} = D_{(A)} / D_{(B)} \quad (4)$$

Разделение возможно, если

$$S_{(A/B)} > 10$$

Необходимо также, чтобы произведение констант их распределения было меньше или равно единицы $D_{(A)} D_{(B)} \leq 1$.

В случае, когда $S_{(A/B)} = 1$ разделение двух веществ методом экстракции невозможно.

Влияние различных факторов на процесс экстракции

На экстракцию веществ органическими растворителями оказывают влияние различные факторы: природа экстрагируемого вещества, природа экстрагента, число экстракций, объем экстрагента, температура, pH среды, присутствие электролитов в водных растворах, скорость взбалтывания и др.).

Влияние объема экстрагента и числа последовательных экстракций.

Зависимость степени извлечения от объема исходной водной фазы, объема экстрагента и числа экстракций одинаковым объемом экстрагента выражается зависимостью:

$$R = [1 - 1/(1 + DV_o/V_v)] \cdot 100\%, \quad (5)$$

где **D** -коэффициент распределения, число **n** последовательных экстракций.

Из этой формулы следует:

чем больше число последовательных экстракций, тем выше степень извлечения;

чем больше объем органического экстрагента, тем выше степень извлечения;

увеличение числа последовательных экстракций сильнее влияет на степень извлечения, чем увеличение объема растворителя в то же число раз.

Исходя из этого, как правило применяют 3-5 последовательных экстракции небольшими объемами растворителя. Но при высоком коэффициенте распределения для практически полного извлечения вещества бывает достаточно одной экстракции

Влияние pH среды на экстракцию.

С повышением pH (т.е. с уменьшением концентрации водородных ионов в водном растворе) увеличивается диссоциация кислоты в растворе, что приводит к уменьшению ее недиссоциированных молекул. В результате понижается экстрагируемость слабой кислоты органическими растворителями. При повышении концентрации водородных ионов (т.е. с понижением pH) в водном растворе увеличивается число недиссоциированных молекул, а следовательно, возрастает экстрагируемость веществ кислотного характера органическими растворителями.

При прибавлении кислот к органическим основаниям они переходят в соли. При этом увеличивается количество ионов и уменьшается количество недиссоциированных молекул. Вследствие этого уменьшается степень экстракции этих веществ органическими растворителями. От прибавления щелочей к солям органических оснований уменьшается количество ионов и увеличивается количество недиссоциированных молекул этих оснований. В результате этого, в щелочной среде увеличивается степень экстракции органических оснований. Наибольшие количества амфотерных соединений экстрагируются при значении pH, соответствующем изоэлектрической точке этих веществ.

Влияние температуры на экстракцию.

Изменение температуры влияет на константу распределения экстрагируемого вещества. Это объясняется тем, что при изменении температуры изменяется растворимость экстрагируемых веществ в каждой фазе, а также изменяется взаимная растворимость органической и водной фаз. При этом с изменением температуры растворимость вещества в каждой фазе изменяется неодинаково.

При изменении температуры может изменяться диссоциация и ассоциация вещества в соответствующей фазе. Поэтому при изменении температуры изменяется гидратация (сольватация) и экстрагируемость химических соединений.

Влияние электролитов на экстракцию.

Понижение растворимости веществ в водных растворах под влиянием электролитов называется высаливанием, а повышение растворимости – всаливанием.

Высаливание является фактором, понижающим растворимость веществ в воде и повышающим их экстрагируемость органическими растворителями из водных растворов. Высаливающее действие электролитов зависит от природы и свойств высаливаемого вещества, от природы и свойств высаливателя, концентрации и радиуса ионов высаливателя и т.д. Ионы высаливателя с малым радиусом имеют большую плотность заряда, чем ионы с большим радиусом. Поэтому ионы с малым радиусом гидратируются лучше, чем ионы с большим радиусом. В связи с этим высаливающее действие ионов с малым радиусом большее, чем высаливающее действие крупных ионов. Однако это правило имеет и ряд исключений.

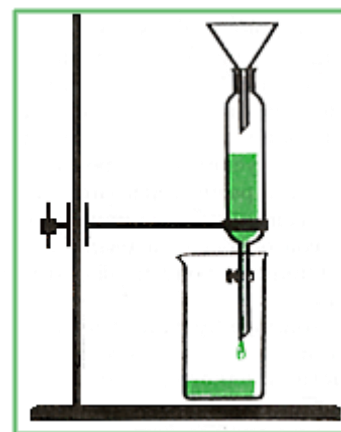
Установлено, что высаливающим действием обладают и некоторые хорошо растворимые в воде неэлектролиты. Так, например, этиловый спирт хорошо высаливает уксусную кислоту из ее водных растворов при экстракции этой кислоты этилацетатом и т.д.

Вещества, проявляющие свойства всаливателей, применяются для повышения растворимости слаборастворимых веществ в воде. Известно несколько теорий, объясняющих процесс всаливания. Согласно одной из них, всаливание объясняется химическим взаимодействием всаливателей и всаливаемых веществ в экстракционных системах. В результате этого могут образовываться соединения или комплексы, хорошо растворимые в воде, которые не экстрагируются органическими растворителями.

Раствор, содержащий извлекаемые соединения, встряхивают с несмешивающейся с ним жидкостью (экстрагентом), в специальных сосудах - ***делительных воронках разными способами:***

- *однократная экстракция* в делительной воронке, куда вводят большой объем раствора пробы и немного экстрагента. Воронку встряхивают вручную в течение определенного времени, после прекращения встряхивания смесь расслаивается и нижнюю фазу сливают через кран. Затем экстракт анализируют;

- *периодическая экстракция* при многократном добавлении экстрагента к раствору пробы. После ввода каждой порции воронку встряхивают и отделяют экстракт. Полученные экстракты объединяют. Такой способ позволяет количественно извлечь X из пробы, даже если при установлении равновесия значительная доля X остается в водной фазе;



- *непрерывная экстракция* проводится в специальных аппаратах (экстракторах), обеспечивающих длительный контакт фаз. Обычно экстрагент пропускают через раствор пробы до тех пор, когда практически весь X перейдет в экстракт. Иногда в экстракторах устанавливают встречное движение обеих фаз (*противоточная экстракция*), что еще более повышает эффективность процесса.

Для выделения вещества в чистом виде экстракт подвергают выпариванию, высушиванию, перегонке, кристаллизации. Выделяемые компоненты лучше растворяются экстрагентом, в то время как другие вещества, присутствующие в смесях, практически им не экстрагируются (не растворяются). Органическую фазу, отделенную от водной фазы и содержащую экстрагированные соединения, называют экстрактом. Перевод вещества из органической фазы в водную называют *реэкстракцией*, а раствор, используемый для реэкстракции – *реэкстрагентом*.

Многие неорганические вещества экстрагируются из водных растворов смесей органическими растворителями (экстракционные реагенты, например, четыреххлористый углерод), в *виде комплексных* и, в особенности, внутрикомплексных соединений. *Серебро, ртуть, медь, цинк, свинец* и другие *тяжелые металлы* экстрагируются в виде дитизонатов и карбаминатов; алюминий, галлий, железо, ванадий и другие в виде 8-оксихинолятов; часто практикуется экстрагирование роданидных комплексов железа, молибдена, кобальта, ниобия и др. Для экстракций соединений многих элементов используют также диметилглиоксим, а - нитрозо- b -нафтол, купферон и многие другие реактивы. Экстракционные реагенты, связывают металлы в нейтральные комплексы (дитизон, оксихинолин, карбаминаты, нитрозоафтолы и т.п.). В отличие от свободных ионов металла, такие комплексы плохо растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. При добавлении реагента коэффициент распределения металла между двумя фазами резко повышается, и металла количественно переходит в экстракт.

Если же приходится иметь дело с растворителями, частично смешивающимися с водой (например, сероуглерод, этиловый эфир или амиловый спирт), то для «высаливания» т.е. уменьшения растворимости этих веществ в воде, в обрабатываемый раствор прибавляют большие количества электролитов.

Следует иметь в виду, что неудачно выбранные высаливающие электролиты могут приводить в некоторых случаях к противоположному результату, т.е. к увеличению растворимости органического растворителя в воде. Возможно также образование иных комплексов, мешающих переводу элементов в органический растворитель. Вообще же для образования в водном растворе того соединения, которое должно переходить в органический растворитель, необходимо добавлять реактивы строго определенных концентраций.

Всегда следует помнить о ступенчатом характере образования комплексных соединений, из которых какое-нибудь одно соединение извлекается данным растворителем лучше всех других, и поэтому его преимущественное образование в водном растворе должно быть соответствующим образом обеспечено. Очень часто однотипные комплексные соединения одних элементов устойчивы при одном значении pH, а другие при другом.

Этим пользуются для избирательного отделения одних элементов от других, регулируя pH раствора.

При определении *неметаллов* в качестве экстракционных реагентов применяют органические красители, образующие с неметаллом нейтральный ионный ассоциат. Так, бор во фторидных растворах существует в основном в виде аниона BF_4^- . В кислой среде этот анион дает нейтральный ассоциат с катионной формой красителя метилового фиолетового, и полученный ассоциат экстрагируют бензолом. В любом случае экстракционный реагент подбирают так, чтобы он реагировал с X селективно.

Экстрагенты должны соответствовать следующим требованиям:

- растворимость X в экстрагенте должна быть значительно выше, чем в воде. Наоборот, вещества, мешающие определению X, в экстрагенте растворяться не должны;
- экстрагент не должен растворять воду, а вода не должна растворяться в экстрагенте;
- летучесть паров экстрагента должна быть как можно меньше. Предпочтительны экстрагенты с высокой температурой кипения;
- плотность экстрагента должна сильно отличаться от плотности водных растворов, иначе двухфазная система не будет расслаиваться. В качестве экстрагентов применяют как легкие растворители (эфиры, углеводороды), так и тяжелые галоидсодержащие вещества, более тяжелые, чем вода;

- экстрагент должен быть дешевым, малотоксичным, устойчивым при хранении

Этому комплексу требований отвечают лишь немногие органические вещества: тетрахлорметан (четырёххлористый углерод, CCl_4), хлороформ (CHCl_3), н-гексан, изооктан, изобутиловый и изоамиловый спирты, некоторые амины, сложные эфиры.

Метод экстракции отличается от других методов разделения веществ рядом преимуществ:

1. Можно извлечь определяемое вещество из очень разбавленных растворов, т.е. повышается чувствительность метода.
2. Не происходит соосаждения и экстрагируемое вещество количественно выделяют в чистом виде.
3. Возможно выделение и разделение веществ, которые трудно или невозможно разделить другими способами.
4. Возможность проведения процесса при комнатной температуре и атмосферном давлении;
5. Простота методик, низкая стоимость оборудования и материалов, малые затраты времени.

Экстракция имеет и свои недостатки. В частности, она требует больших трудозатрат, плохо поддается автоматизации, многие экстрагенты токсичны и пожароопасны.

Техника экстрагирования

1. **Важно!** Следует следить, чтобы кран и пробка не пропускали экстрагируемые жидкости. Для этого наливают в делительную воронку экстрагент, встряхивают и проверяют пропускают ли кран или пробка.

2. В делительную воронку помещают экстрагент и исчерпывающую фазу. Количество экстрагента определяется свойствами извлекаемого компонента смеси и его количеством. Но как правило количество экстрагента меньше, чем количество исчерпывающей фазы. *Пример:* для извлечения 1 г вещества ограниченно растворимого в воде и хорошо растворимого в органике требуется -20 мл органического растворителя, процедуру повторяют со свежими порциями растворителя (по 15-20 мл) 3-4 раза.

3. Когда экстрагент и исчерпывающая фаза помещены в делительную воронку ее закрывают пробкой и интенсивно встряхивают в течение 1-2 минут.

4. В течение этого процесса несколько раз открывают кран, для того чтобы выпустить образующиеся пары легко летучего компонента. **Важно!** Если пары не выпускать, то давление паров может выбить пробку или кран.

5. Затем оставляют эмульсию расслаиваться на два слоя. Для этого требуется не менее 5 минут.

6. Иногда эмульсия не расслаивается в течение длительного времени (стойкая эмульсия). В этом случае рекомендуется:

- добавить неорганическую соль (хлорид натрия, сульфат магния и т.п.).
- добавить экстрагент или растворитель исчерпывающей фазы.
- добавить кислоту (в случае если происходит экстракция из щелочного раствора).

7. После расслоения смеси на два слоя важно определить какой из слоев экстрагент.

Для этого:

- Можно ориентироваться на табличные значения плотности экстрагента и исчерпывающей фазы. Сверху располагается растворитель с меньшей плотностью. Однако, такой метод не достаточно точен, так как в более легкий (с меньшей плотностью) растворитель может перейти вещество, плотность изменится и "легкий" растворитель окажется внизу.

- На делительной воронке отметить маркером положение слоев. Затем добавить один из используемых растворителей (при экстракции из воды - добавляют воду). Изменение уровня слоев покажет какой слой экстрагент.

8. При разделении слоев важно сливать нижний слой через кран, а верхний - через верхнее отверстие делительной воронки. Нужно следить, чтобы капли одной фазы не попадали в приемник для другой фазы.

9. Для полного извлечения вещества экстракцию повторяют еще 2-3 раза.

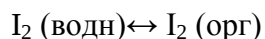
Лабораторная работа.

Определение количественных характеристик процесса экстракции – константы распределения и степени извлечения

Цель работы – определить константу распределения и степень экстракции иода из водной фазы в органическую фазу.

Сущность работы. Экстракция – процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами, чаще всего между органическим растворителем и водой. Экстракцию можно использовать для извлечения веществ, разделения или концентрирования.

При экстракции вещества частично или практически полностью переходят из одной фазы в другую. Экстрагироваться могут как молекулы веществ, так и ионы (по ионообменному механизму). Если к водному раствору неэлектролита I_2 прилить не смешивающийся с водой органический растворитель (например гептан) и встряхивать полученную систему, то I_2 распределяется между органической и водной фазами:



Встряхивание необходимо для увеличения поверхности контакта фаз с целью быстрого достижения равновесия. Данное равновесие распределения вещества между фазами описывается константой распределения K_D :

$$K_D = C(I_2 (\text{орг})) / C(I_2 (\text{водн})) \quad (1)$$

где $C(I_2)_{\text{орг}}$ и $C(I_2)_{\text{водн}}$ – равновесные концентрации иода в органической и водной фазах соответственно.

Если объемы фаз не равны, то константу распределения выражают как отношение количества моль вещества в фазах:

$$K_D^* = C(I_2 (\text{орг})) \cdot V_{\text{орг}} / C(I_2 (\text{водн})) \cdot V_{\text{водн}} = K_D \cdot V_{\text{орг}} / V_{\text{водн}} \quad (2)$$

где $V_{\text{орг}}$ и $V_{\text{водн}}$ – объемы органической и водной фаз соответственно.

Константа распределения зависит от природы распределяемого вещества, природы фаз и температуры и не зависит от равновесных концентраций вещества и объемов фаз. Чем больше K_D , тем лучше извлекается вещество в новую фазу.

Отношение количества экстрагированного вещества n к его общему (суммарному) количеству N (т. е. к исходному) представляет собой степень экстракции R (или степень извлечения):

$$R = n(I_2 (\text{орг})) / N(I_2)_{\text{сумм}} = C(I_2 (\text{орг})) \cdot V(\text{орг}) / C(I_2 (\text{орг})) \cdot V(\text{орг}) + C(I_2 (\text{водн})) \cdot V(\text{водн}) \quad (3)$$

Степень экстракции неэлектролита зависит от константы распределения и отношения объемов водной и органической фаз. При прочих равных условиях степень экстракции тем выше, чем больше константа распределения.

Если распределяемое вещество обладает интенсивной собственной окраской хотя бы в одной из фаз, то для определения его концентрации можно применить фотометрический метод.

Материалы и оборудование:

1. Спектрофотометр или фотоколориметр КФК-3
2. Кюветы стеклянные длиной 3 мм
3. Пробирка с пришлифованной пробкой
4. Пипетки градуированные - 5,0 или 10,0 мл
5. Стеклянная воронка
6. Фильтр бумажный, пробирки конические
7. Стандартный $1 \cdot 10^{-3}$ М водный раствор I_2
8. Гептан (или другой растворитель).

Опыт 1. Получение спектра поглощения и выбор рабочей длины волны.

Ход работы.

Включают спектрофотометр или фотоколориметр согласно инструкции к прибору. Одну кювету заполняют стандартным $1 \cdot 10^{-3}$ М водным раствором I_2 , другую – дистиллированной водой (раствор сравнения). Помещают их в ячейки кюветного отделения спектрофотометра. Проводят измерения оптической плотности раствора I_2 в диапазоне длин волн 370–550 нм с интервалом 5 нм.

По полученным данным строят график в координатах $D - \lambda$, нм.

Выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное светопоглощение, и рассчитывают значение молярного коэффициента поглощения (ϵ) иода при данной длине волны, применяя закон Бугера-Ламберта-Бера: *оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя*

$$D = \epsilon l c,$$

где $D = -\lg(I/I_0) = -\lg T$ – оптическая плотность; I_0 и I – интенсивность потока света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него; T – коэффициент пропускания, l – толщина светопоглощающего слоя; ϵ – молярный коэффициент светопоглощения, величина ϵ зависит от природы вещества, поглощающего свет, от выбранной длины волны и температуры.

Каждое вещество поглощает излучение с определенными (характерные только для него) длинами волн, т.е. длина волны поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества. Величина D , характер поглощения и отражения света зависит от природы вещества и его концентрации в растворе. На этом основаны фотометрические методы качественного и количественного анализа исследуемых объектов по светопоглощению.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ.

Проведение экстракции.

Ход работы.

1. В чистую пробирку с пришлифованной пробкой вносят 10,0 мл стандартного $1 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора I_2 и 2,0 мл гептана или другого растворителя по указанию преподавателя. Плотнo закрывают пробирку пробкой и встряхивают экстракционную систему в течение 5 минут. При этом встряхивание не должно быть чрезмерно интенсивным во избежание

образования эмульсии или пены. Оставляют пробирку в штативе до практически полного расслоения фаз.

Для отбора нижней водной фазы зажимают верхнее отверстие пипетки вместимостью 10,0 мл, быстро опускают ее на дно пробирки и открывают верхнее отверстие. Отбирают $\sim \frac{3}{4}$ объема водной фазы и профильтровывают через бумажный фильтр в коническую пробирку. Органическую фазу переливают в емкость для отходов.

2. Определение равновесной концентрации йода в водной фазе после проведения экстракции.

Ход работы

Заполняют кювету водной фазой и измеряют оптическую плотность относительно того же раствора сравнения. *Рассчитывают равновесную концентрацию йода в водной фазе по закону Бугера – Ламберта – Бера, используя измеренное D , известное значение I и рассчитанное значение ϵ .*

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Рассчитывают константу распределения K_D^ и степень извлечения R йода по приведенным выше формулам. Для расчета равновесной концентрации йода в органической фазе используют формулу:*

$$\begin{aligned} C(I_2)_{\text{орг}} &= n(I_2)_{\text{орг}} / V_{\text{орг}} = n(I_2)_{\text{исходн.}} - n(I_2)_{\text{водн.}} / V_{\text{орг}} = \\ &= C_0(I)_{\text{водн.}} - C(I_2)_{\text{водн.}} / V_{\text{орг}} \\ C_0(I_2)_{\text{водн.}} &- \text{исходная концентрация йода в водной фазе.} \end{aligned}$$

На основании полученных данных делают вывод об эффективности экстракционного извлечения йода данным растворителем и о возможности применения данной экстракционной системы для концентрирования йода.

Задания для самостоятельной работы.

Контрольные вопросы:

1. Закон распределения Нернста-Шилова.
2. Что такое экстракция?
3. Что такое экстрагент, какие вещества используют в качестве экстрагентов?
3. Что такое разбавитель, какие вещества используют в качестве разбавителя?
4. Количественные характеристики процесса экстракции. Факторы, влияющие на величину коэффициента распределения и извлечения.
5. Перечислите способы проведения экстракции.
6. Что такое реэкстракции, реэкстрагент?
7. Каковы требования к выбору экстрагентов?
8. Преимущества и недостатки данного метода.
9. Экстракция и ее применение в медицине и фармации
10. Техника экстрагирования.

Коэффициент распределения рассчитывают по формулам, учитывающим состояние молекул третьего компонента в двух жидких фазах:

$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{вод}}$ - распределяющееся вещество не диссоциирует и не ассоциирует ни в одной из фаз;

$D = C_{орг} / n \sqrt{C_{вод}}$ - распределяющееся вещество в органической фазе находится в виде молекул, в водной фазе ассоциирует по «n» молекул;

$D = C_{орг} / (C_{вод}(\alpha-1))$ - распределяющееся вещество в органической фазе находится в виде молекул, в водной фазе диссоциирует с учетом степени диссоциации α ; $C_{орг}$, $C_{вод}$ - концентрация третьего компонента в органической и водной фазах.

Степень экстракционного извлечения вещества из раствора (R) находится из формулы $R = D \cdot 100 / D + V_{вод.}/V_{орг.}$,

где $V_{вод.}$ и $V_{орг.}$ объемы водной и органической фазы.

При однократной экстракции

$$R = D / D + 1/r,$$

где $r = V_{вод.}/V_{орг.}$, а при многократной экстракции

$$R_m = 1 - (1 / D \cdot r + 1)^m \quad \text{или} \quad \text{см.} \quad (5)$$

Для нахождения массы экстрагированного вещества используют уравнение для дробной экстракции:

$$m_n = m_0 \cdot V_1 / (D (V_2/n) + V_1)$$

где m_n – масса неизвлеченного вещества после n экстракций;

m_0 – начальная масса растворенного органического вещества;

V_1 – объем водного раствора;

V_2 – объем экстрагента;

n – число экстракций;

$m_0 - m_n$ - масса извлеченного органического вещества

Примеры решения задач.

1) Определите степень экстракционного извлечения брома между водной фазой и сероуглеродом. Коэффициент распределения брома между водной фазой и сероуглеродом при 25°C K_D брома между сероуглеродом и водой равняется 77.

При объеме водной фазы 2 л (2000 мл), объеме сероуглерода 150 мл; 50 мл.

Дано:

$$D (Br_2) = 77$$

$$V_{вод} = 2000 \text{ мл}$$

$$V \text{ сероуглерода} = 150; 50 \text{ мл}$$

R - ?

Решение.

Находим степень экстракционного извлечения, объем водной фазы 2 л (2000 мл), объем сероуглерода 150 мл

$$R = 77 \cdot 100 / 77 + 2000/150 = 85,2\%$$

При объеме 50 мл

$$R = 77 \cdot 100 / 77 + 2000/50 = 65,8\%$$

2) Определить какое максимальное количество I_2 можно извлечь из 10 м³ минеральной воды, если концентрация йода в ней равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, экстрагент хлороформ, объемом 0,1 м³. Коэффициент распределения равен 0,0075. При одноступенчатой и четырехступенчатой экстракции.

$$m_n = m_0 (K_D \cdot V_0) / V_э / n + K_D \cdot V_0)^4$$

Дано:

$$V (\text{мин.вода}) = 10 \text{ м}^3$$

$$C(I_2) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$V (\text{хлороформа}) = 0,1 \text{ м}^3.$$

$m(I_2)$ - ?

Решение:

1) Находим m_0 – масса экстрагируемого вещества (I_2) в исходном растворе.

$$m_0 = n \cdot M; \quad C = n/V_0; \quad n = C \cdot V_0; \quad m_0 = C \cdot V_0 \cdot M$$

$$m_0 = 3 \cdot 10 \cdot 254 \cdot 10^{-3} = 7,62 \text{ кг}$$

2) Находим m_1 – масса I_2 в рафинате

$$m_1 = 7,62 \cdot 0,0075 \cdot 10 / (0,1 + 0,0075 \cdot 10) = 3,26 \text{ кг}$$

3) Находим $m_0 - m_1$ – массу I_2 , которое можно извлечь при 1-ступенчатой экстракции

$$m_0 - m_1 = 7,62 - 3,26 = 4,36 \text{ (кг)}$$

При 4-х ступенчатой экстракции в каждой ступени используется объем экстрагента –
 $V_{\Sigma} = 0,025 \text{ м}^3$

$$m_4 = m_0 (K_D \cdot V_0) / V_{\Sigma} / n + K_D \cdot V_0)^4 = 7,62 \cdot (0,0075 \cdot 100) / 0,025 + 0,0075 \cdot 10)^4 = 2,41 \text{ кг}$$

$m_0 - m_4 = 7,62 - 2,41 = 5,21 \text{ (кг)}$, то есть при 4-х ступенчатой экстракции извлекают большее количество I_2 , чем при 1-ступенчатой.

3) Коэффициент распределения янтарной кислоты между водой и эфиром равен 6. Концентрация янтарной кислоты в воде равна 48 моль/м³. Определить концентрацию янтарной кислоты в эфире.

Дано:

$$D = 6$$

$$C_B = 48 \text{ моль/м}^3$$

$$C_{\text{эф}} = ?$$

Решение.

Используем закон распределения Нернста-Шилова:-

$$K = C_1/C_2$$

$$\text{Для данной задачи } D = C_B / C_{\text{эф}}; \quad C_{\text{эф}} = C_B / D = 48 / 6 = 8 \text{ моль/м}^3$$

Задачи.

1. Определить степень извлечения пикриновой кислоты из водного 0,05 М раствора при трехкратной экстракции бензолом при $\Gamma = V_{\text{бенз}} / V_{\text{водн}} = 1:10$. Коэффициент распределения пикриновой кислоты в системе бензол – вода составляет 35.

2. Определить степень извлечения в водной фазе за одну ступень экстракции при встряхивании 50,0 мл раствора 0,5М по FeCl_3 и 5 М по HCl с 5,0 мл диэтилового эфира, если коэффициент распределения FeCl_3 в системе эфир - вода в этих условиях составляет 17,6.

3. При 25°C равновесные концентрации (моль/л) йода в водном слое $5,16 \cdot 10^{-5}$, а в слое $\text{CCl}_4 = 4,412 \cdot 10^{-3}$. Вычислить коэффициент распределения йода между водой и CCl_4 .

4. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой при 25°C - $\text{CoI}_2(\text{спирт}) / \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}) = 230$. Вычислить концентрацию I_2 в амиловом спирте, если равновесная концентрация I_2 в водном слое 0,2 г/л.

Тестовые задания:

1. Укажите правильное определение понятия “константа распределения”:

а) отношение равновесных концентраций распределяющегося между двумя фазами индивидуального химического соединения

б) отношение общих (аналитических) концентраций распределяющегося между двумя фазами индивидуального химического соединения

- в) отношение активностей индивидуального химического соединения в разных фазах
г) отношение равновесной концентрации химического соединения в одной из фаз к общей (аналитической) концентрации того же соединения во второй фазе

2. Укажите правильное определение понятия “фактор разделения”:

- а) отношение констант распределения разделяемых веществ
б) отношение коэффициентов распределения разделяемых веществ
в) отношение коэффициентов активности разделяемых веществ в разных фазах
г) отношение активностей разделяемых веществ в разных фазах

3. Если коэффициент распределения (D) и соотношение объемов водной и органической фаз при экстракции равны 10, то значение R будет равно:

- а) 99
б) 1
в) 50
г) 75

4. Фактор разделения определяется выражением:

- а) D_1/D_2
б) $C_1(o)/C_2(o)$
в) $C_2(o)/C_1(b)$
г) $C_1(b)/C_2(o)$

5. Экстракция – это процесс распределения вещества между:

- а) жидкостью и твердой фазой
б) газом и жидкостью
в) двумя жидкостями
г) жидкостью и газом

6. Константа распределения в процессе экстракции описывается выражением:

- а) $K_D = [A]_{\text{водн}} / [A]_{\text{орг}}$
б) $K_D = n_{\text{орг}} / n_{\text{орг}} + n_{\text{водн}}$
в) $K_D = [A]_{\text{орг}} / [A]_{\text{водн}}$
г) $D = c_{\text{орг}} / c_{\text{водн}}$

7. Отношение общих концентраций вещества в обеих фазах называют

- а) степень извлечения
б) коэффициент распределения
в) коэффициент разделения
г) коэффициент концентрирования

8. Условием разделения двух веществ является

- а) $S=0$
б) $K_{D_A} \cdot K_{D_B} \leq 1$
в) $R=100\%$
г) $K_D=100$

9. Выражение $R = n_{\text{орг}} / n_{\text{орг}} + n_{\text{водн}} \times 100\%$ характеризует

- а) степень экстракции
б) коэффициент распределения
в) степень разделения
г) процент извлечения

10. Укажите соединения, относящиеся к группе экстрагируемых соединений типа ионных ассоциатов, используемые в химическом анализе:

- а) I_2
- б) $H[FeCl_4]$
- в) дитизонат цинка
- г) $[SbCl_6]^{3-} \cdot R$, где R-катион основного красителя метилового фиолетового

11. Приведите основные условия экстрагируемости комплексов катионов металлов с органическими реагентами:

- а) электронейтральность комплексов
- б) гидратированность комплексов
- в) координационная насыщенность
- г) низкая температура плавления

12. Укажите соединения, относящиеся к группе экстрагируемых соединений типа ионных ассоциатов, используемые в анализе:

- а) $K[I_3]$
- б) $[BF_4]^-$ + родамин В
- в) 8 – оксихинолят меди
- г) $[AuCl_4]^-$ + метиловый фиолетовый

13. Экстракция вещества из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента называется:

- а) противоточная
- б) периодическая
- в) непрерывная
- г) порционная

14. Из перечисленных ниже формулировок выберите правильную для определения понятия "экстрагент":

- а) Раствор реагента, обычно водный, используемый для извлечения веществ из экстракта
- б) Органический растворитель в чистом виде или содержащий реагент, извлекающий вещество из водной фазы
- в) Составная часть экстракта, перешедшая из водной фазы в органическую вместе с извлекаемым веществом
- г) Отделенная водная фаза, содержащая вещество, извлекаемое из экстракта

15. Из перечисленных ниже формулировок выберите правильную для определения понятия "экстракционный реагент".

- а) Раствор реагента, обычно водный, используемый для извлечения веществ из экстракта
- б) Водная фаза, содержащая вещества, извлекаемые из экстракта
- в) Составная часть экстрагента, взаимодействующая с извлекаемым веществом с образованием экстрагирующегося соединения
- г) Органический растворитель в чистом виде или содержащий реагент, извлекающий вещество из водной фазы

16. Из перечисленных ниже формулировок выберите правильную для определения понятия "реэкстрагент":

- а) Органический растворитель в чистом виде или содержащий реагент, извлекающий вещество из водной фазы
- б) Составная часть экстрагента, взаимодействующая с извлекаемым веществом с образованием экстрагирующегося соединения
- в) Отделенная жидкая органическая фаза, содержащая экстрагируемое из водной фазы вещество

г) Раствор реагента, обычно водный, используемый для извлечения веществ из экстракта

17. Из перечисленных выше формулировок выберите правильную для определения понятия "экстракт":

- а) Органический растворитель в чистом виде, извлекающий вещество из водной фазы
- б) Органический растворитель, содержащий реагент, извлекающий вещество из водной фазы
- в) Отделенная жидкая органическая фаза, содержащая извлеченное из водной фазы вещество
- г) Раствор реагента, обычно водный, используемый для извлечения веществ из экстракта

18. Из перечисленных выше формулировок выберите правильную для определения понятия "реэкстракт":

- а) Органический растворитель в чистом виде, извлекающий вещество из водной фазы
- б) Органический растворитель, содержащий реагент, извлекающий вещество из водной фазы
- в) Отделенная жидкая органическая фаза, содержащая извлеченное из водной фазы вещество
- г) Раствор реагента, обычно водный, используемый для извлечения веществ из экстракта

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 5 мин.

Опрос – 40 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 25 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика: в 2 кн.: учеб: рек. Мин. обр. РФ. Кн.2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа.- 2005. - 560 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия: учеб: в 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.
3. Аналитическая химия : в 2 кн.: учеб. пособие: рек. Мин. обр. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. Кн. 2. - 1990. - 846 с.
4. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учеб: рек. Мин. обр. / Е.Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. - М.: Высш. шк., 1991. - 256 с.
5. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М.: Химия, 2001. – 496 с.
6. Отто, Маттиас. Современные методы аналитической химии: Учебник: В 2 т. - (Мир химии). Т. 1: учебник. - 2003. - 413 с.

Тема. ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Цель занятия. Освоить хроматографические методы анализа. Приобрести навыки разделения смеси веществ с помощью осадочной, колоночной и бумажной хроматографии.

Цель деятельности студентов на занятии:

Студент должен знать:

- а) Основы хроматографии как метода разделения веществ.
- б) Преимущества и недостатки данного метода.

Студент должен уметь:

- а) Пользоваться хроматографическими колонками и хроматографической бумагой при разделения смесей веществ
- б) Проводить обработку полученных бумажных и колоночных хроматограмм.

Теоретическая часть

Среди химических и физико-химических методов разделения, анализа, исследования свойств индивидуальных химических соединений и их сложных смесей одно из ведущих мест занимает хроматография. Хроматографические методы широко используются в биохимической практике для разделения нуклеиновых кислот, липидов, белков, аминокислот, для выделения и очистки ферментов, антибиотиков, алкалоидов и т.д. Анализ крови на присутствие в ней алкоголя, наркотиков, летучих веществ, вызывающих токсикоманию, проводится с помощью хроматографии за считанные минуты. Хроматография является незаменимым методом для допинг-контроля (обнаружение стимулирующих веществ в организме спортсменов). С помощью хроматографии в биологических жидкостях можно выявить микрокомпоненты (не определяемые другими методами), которые появляются при наличии той или иной патологии. Значение хроматографии как важного диагностического метода постоянно возрастает. С помощью ионообменных материалов (ионитов) проводят обессоливание воды, очистку пищевых продуктов.

Сущность хроматографии

Основы хроматографии были сформулированы в 1903 г. русским ботаником М.С. Цветом (1872–1919). Именно М.С. Цвет с помощью хроматографического метода установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании через хроматографическую колонку (стеклянную трубку, заполненную адсорбентом – порошком мела) экстракта зеленого листа и последующем промывании колонки петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон. Этот метод разделения сложных смесей М.С. Цвет назвал хроматографией (от греч. «хроматос» – цвет).

Хроматография – это один из наиболее эффективных, универсальных и современных физико-химических методов разделения и анализа смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ сорбционными методами в динамических условиях. Она основана на различии в скорости движения разделяемых веществ относительно неподвижной фазы под действием подвижной. Сущность хроматографии заключается в том, что через слой адсорбента, являющегося неподвижной фазой, пропускают поток элюента – жидкость или газ (подвижная фаза), содержащего разделяемую смесь. Так как различные вещества на одном и том же адсорбенте адсорбируются в разной степени, то при адсорбционном равновесии они разное время будут находиться на поверхности адсорбента. Вещество, имеющее большее сродство к адсорбенту, будет адсорбироваться первым, и будет дольше удерживаться на поверхности адсорбента. Вещество, имеющее слабое сродство к адсорбенту, будет адсорбироваться последним и слабо удерживаться на его поверхности. В результате этого смесь разделяется на зоны, каждая из которых преимущественно содержит чистое вещество.

Отличительной особенностью хроматографических методов анализа являются: высокая эффективность, простота эксперимента, селективность, экспрессность, возможность автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Особая ценность этих методов заключается в том, что с помощью хроматографии возможно разделение соединений с близкими свойствами.

Неподвижной фазой может служить тонкоизмельченное вещество – сорбент, помещенный в колонку или нанесенный тонким слоем на поддерживающую пластинку. Неподвижной фазой может быть и вода, фиксированная сорбентом или волокнами бумаги. Подвижная фаза – это поток жидкости или газа, перемещающийся вместе с компонентами смеси через неподвижную фазу (сорбент).

Под *сорбцией* понимают любой процесс, связанный с накоплением того или иного компонента в неподвижной фазе или на границе раздела фаз. *Десорбция* – отдача сорбированного вещества. *Адсорбция* – поглощение растворенных или газообразных веществ на поверхности твердого или жидкого тела. *Абсорбция* – поглощение веществ во всем объеме твердой или жидкой фазы.

Классификация хроматографических методов

Хроматографические методы принято *классифицировать* по следующим признакам: **агрегатному состоянию** подвижной и неподвижной фаз, **механизму взаимодействия сорбент–сорбат**, **технике проведения** и **цели** хроматографирования.

По цели хроматографирования выделяют *аналитическую* (качественный и количественный анализ); *препаративную* (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей), *промышленные виды* хроматографии.

По агрегатному состоянию подвижности фазы хроматография делится на *жидкостную* и *газовую*.

Газовая хроматография в основном применяется для разделения, анализа и исследования веществ и их смесей, переходящих в парообразное состояние без разложения. В зависимости от природы неподвижной фазы различают *газо-твердофазную* и *газожидкостную*.

В зависимости от природы неподвижной фазы *жидкостная* хроматография подразделяется на *жидкостно-жидкостную*, *жидкостно-твердофазную* и *жидкостно-гелевую*. Жидкостную хроматографию можно использовать для разделения нелетучих веществ с относительной молекулярной массой от 300 до нескольких миллионов, включая предельно сложные макромолекулы полимеров, белков, нуклеиновых кислот.

По характеру взаимодействия разделяемых веществ с неподвижной фазой различают *адсорбционную*, *распределительную*, *ионно-обменную* и *осадочную хроматографии*.

По технике проведения выделяют *колоночную* и *плоскостную* хроматографию.

В *плоскостной* хроматографии разделение проводится на *специальной бумаге* (бумажная хроматография) или в *тонком слое сорбента* (тонкослойная хроматография).

Наиболее широкое применение в медико-биологических исследованиях находят: бумажная, тонкослойная, ионообменная хроматография, гель-хроматография и аффинная хроматография.

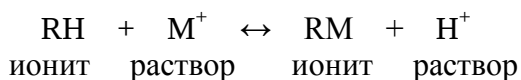
Адсорбционная хроматография основана на использовании неодинаковой способности разделяемых компонентов вступать в специфическое взаимодействие с поверхностью адсорбента - НФ - за счет *адсорбции*. При выполнении анализа исследуемый раствор пропускают через хроматографическую колонку, заполненную адсорбентом (алюмогель Al_2O_3 , силикагель SiO_2 и др.). Компоненты смеси поглощаются адсорбентом и располагаются послойно по всей длине колонки в соответствии с сорбционной способностью каждого компонента. Т.о. происходит разделение смеси. В результате получают в колонке хроматограмму, где каждому компоненту соответствует определенная зона расположенная тем ближе к началу колонки, чем больше сорбционная способность компонента.

Осадочная хроматография основана на *различной растворимости малорастворимых соединений*. Для выполнения анализа колонку заполняют "носителем" Al_2O_3 , который смешивают или пропитывают окислителем, способным образовывать осадки с ионами анализируемой смеси. На получаемой хроматограмме осадки располагаются в определенной последовательности, соответствующей увеличению их растворимости в направлении сверху вниз. Если осадки бесцветны или слабо окрашены, хроматограмму проявляют.

Распределительная (противоточная) хроматография основана на распределении вещества между *подвижной и неподвижной фазами, представляющими собой две несмешивающиеся жидкости*, в которых оно растворяется. В распределительной бумажной хроматографии *неподвижная фаза* – адсорбированная бумагой *вода*, а *подвижная фаза* – органический растворитель. Скорость перемещения компонентов смеси зависит от коэффициентов их распределения между фазами. За коэффициент распределения принимают отношение равновесной концентрации хроматографируемого вещества в более полярной фазе (с большей диэлектрической проницаемостью) к равновесной концентрации того же вещества в менее полярной жидкой фазе (с меньшей диэлектрической проницаемостью). *Распределительная ТСХ* основана на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, в которых оно растворяется. При этом одна из жидкостей удерживается твердым носителем.

Молекулярно-ситовая (гель-хроматография) (ситовая хроматография) - колонка, заполненная гелем (специальный сорбент, чаще полисахариды). В отличие от распределительной хроматографии в гель-хроматографии подвижной и неподвижной фазами служит одна и та же жидкость-растворитель. Та часть жидкости, которая протекает вдоль слоя твердого носителя - зёрен геля, выполняет функцию подвижной фазы и переносит компоненты смеси вдоль колонки. Другая часть этой же жидкости проникает в поры зёрен геля и выполняет функцию неподвижной фазы. Разделение смеси веществ в гель-хроматографии происходит, если размеры молекул этих веществ различны.

Ионообменная хроматография основана на свойстве ионов некоторых веществ, называемых ионитами или ионообменниками, вступать в обменные реакции с ионами анализируемого раствора. В анализе используют неорганические и органические иониты. По характеру обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты. Катиониты содержат закрепленные на матрице фиксированные группы и способные к обмену катионы (противоионы). Ионный обмен – обратимый процесс, подчиняющийся закону эквивалентов. Сущность катионного обмена можно выразить уравнением (на примере однозарядного катиона M^+):



При пропускании анализируемого раствора через слой катионита происходит обмен H^+ катионита на катионы используемого M^+ вещества.

Все рассмотренные виды хроматографии выполняют обычно в колоночном варианте, пропуская разделяемую смесь через хроматографическую колонку, заполненную адсорбентом, ионитом, осадителем или носителем с удерживаемой жидкой фазой - **колоночная хроматография**

В *колоночной хроматографии* неподвижная фаза помещена в колонку (колоночная хроматография). Растворитель (подвижная фаза), проходящий через колонку, называется *элюентом*, процесс перемещения веществ вместе с элюентом - элюирование. В результате образуются отдельные зоны компонентов смеси, т.е. *хроматограмма*.

Бумажная хроматография основана на различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси по бумаге в потоке растворителя. В бумажной хроматографии используют специальную бумагу, которая содержит только целлюлозные волокна. Она может служить неподвижной фазой или носителем неподвижной фазы.

Тонкослойная хроматография (ТСХ). Методом хроматография в тонком слое является простым и быстрым методом разделения анализируемых веществ, использующих недорогое, портативное оборудование. Тут сочетаются как распределительный так и адсорбционный принципы хроматографии. Метод имеет очень широкие возможности. Его следует применять в тех случаях, когда необходимо исследовать большое число образцов, компоненты которых легко отделимы друг от друга.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) основана на *различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси вдоль тонкого слоя сорбента в потоке растворителя*. Тонкий слой сорбента в ТСХ может выполнять функцию адсорбента, ионита, носителя жидкой фазы.

Адсорбционная ТСХ основана на сорбции растворенного вещества поверхностью сорбента.

В ТСХ используют стеклянные, металлические или пластмассовые пластинки, покрытые тонким слоем неподвижной фазы, обычно толщиной 100- 300 мкм. Образцы, как правило, 2-10 мкл наносят в виде 0,1-1 % -ных растворов на слой вблизи основания пластинки.

Пластинку помещают в камеру, содержащую несколько миллилитров соответствующей жидкой подвижной фазы, которая перемещается по слою под действием капиллярных сил. При этом компоненты образца перемещаются через слой с различными скоростями, зависящими от адсорбционных коэффициентов компонентов смеси. Проявление заканчивают, удаляя пластинку из камеры и испаряя подвижную фазу.

Положение разделенных веществ, если они не окрашены, обычно определяют, рассматривая хроматограмму в ультрафиолетовом свете или опрыскивая ее окрашенными реагентами.

Положение пятна разделенного вещества описывается посредством измерения его коэффициента распределения R_f .

$$R_f = \frac{L(\text{расстояние, пройденное веществом от линии старта до центра зоны})}{L(\text{расстояние, пройденное подвижной фазой (растворителем) от линии старта до финиша})}$$

Коэффициент распределения R_f зависит от целого ряда факторов: природы и качества растворителя, его чистоты; природы и качества сорбента (тонкого слоя), равномерности его зернения, толщины слоя; активности сорбента (содержания в нем влаги); техники эксперимента (массы образца, длины L пробега растворителя); навыка экспериментатора и т. д.

Обычно коэффициент подвижности лежит в пределах $R_f = 0-1$. Оптимальное значение составляет 0,3-0,7. Условия хроматографирования подбирают так, чтобы величина R_f отличалась от нуля и единицы.

Коэффициент подвижности является важной характеристикой системы сорбент-сорбат. Для воспроизводимых и строго постоянных условий хроматографирования $R_f = \text{const}$.

В соответствии с определением R_f всех адсорбированных веществ количественный анализ методом ТСХ выполняется посредством хроматографирования стандартных растворов

исследуемых компонентов вместе с исследуемым образцом.

Количество материала в пятне связывают с площадью и интенсивностью выявленного пятна: стандарты и образцы можно сравнить визуально или измерить с помощью, например, прямой спектрофотометрии и т.п.

Тонкослойная хроматография (ТСХ) основана на различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси вдоль тонкого слоя сорбента в потоке растворителя. Тонкий слой сорбента в ТСХ может выполнять функцию адсорбента, ионита, носителя жидкой фазы.

Адсорбционная ТСХ основана на сорбции растворенного вещества поверхностью сорбента.

Биоспецифическая (аффинная) хроматография - это метод очистки и разделения белков, основанный на их избирательном взаимодействии с лигандом (их субстраты, ингибиторы или кофермент), ковалентно связанным с инертным носителем (сорбентом). Например, если к сорбенту пришить субстрат какого-то фермента, то он специфически будет извлекать из смеси белков только этот фермент.

Лабораторная работа

Разделение и обнаружение ионов различными методами хроматографии

Материалы, оборудование и реактивы:

1. Цилиндры мерные вместимостью 5 мл, 10 мл.
2. Цилиндры мерные с притертой пробкой на 25 мл, 50 мл.
3. Пипетки мерные на 5 мл.
4. Чашки Петри.
5. Камеры для хроматографирования с пришлифованной крышкой.
6. Предметные стекла, стеклянные капилляры, пипетки.
7. Пульверизаторы.
8. Бумага наждачная, карандаши, линейки, ножницы.
9. Пластинки с закрепленным слоем сорбента

Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии

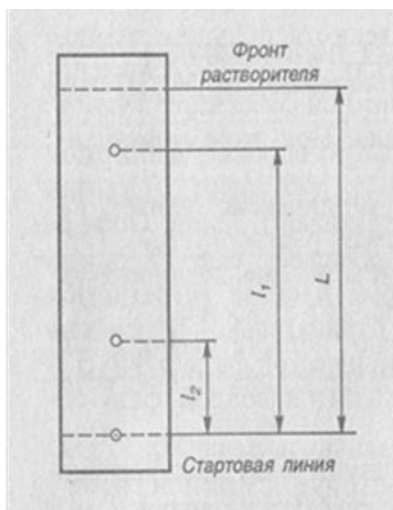
Восходящую хроматографию наиболее часто применяют для разделения катионов. Преимуществом этого метода является простота аппаратуры; введение подвижной фазы осуществляется простым погружением полосы хроматографической бумаги в сосуд с подвижной фазой (при отсутствии хроматографической бумаги можно использовать фильтровальную). Наиболее полного разделения веществ достигают, если их R_f значительно различаются. Максимальная длина хроматограмм обычно 30 см. Для определения положения каждого компонента на хроматограмме необходимо знать величины R_f .

Разделение проводят в закрытых камерах, так как необходимо избегать испарения растворителя с полосы бумаги. Можно использовать цилиндр с притертой крышкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографической бумаги шириной 2 см и длиной 10-20 см. Систему растворителей заранее вносят в цилиндр для насыщения атмосферы камеры парами растворителя.

Нанесение образца

На расстоянии 1-2 см от края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию. Из капилляра в середине этой линии наносят каплю исследуемого раствора или раствора с осадком. При этом не следует раствор капать на бумагу. Необходимо только прижать капилляр к бумаге, причем так, чтобы капля не расплывалась (чем меньше её размер, тем четче будет хроматограмма). Диаметр пятна обычно составляет 2-3 мм. Пятно обводят карандашом и высушивают на воздухе или над песочной баней. Эту операцию повторяют 2-3 раза.

Получение хроматограммы



Полоску хроматографической или фильтровальной бумаги с нанесенной на нее каплей исследуемого раствора опускают так, чтобы её конец был погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. Пятно не должно погружаться в растворитель. Бумажная полоска не должна касаться стенок цилиндра. Время хроматографирования составляет 1,5-2 часа. Процесс прекращают после того, как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают полоску на воздухе или над песочной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя L (рисунок 1). Затем по табличным значениям R_f и экспериментально найденной величине L вычисляют l – высоту подъема зоны каждого катиона из анализируемой смеси.

Катион	R_f	Катион	R_f
Cr^{3+}	0,023	Cu^{2+}	0,70
Ni^{2+}	0,13	Zn^{2+}	0,94
Al^{3+}	0,15	Cd^{2+}	1,00
Mn^{2+}	0,25	Bi^{3+}	1,00
Co^{2+}	0,54	Fe^{3+}	1,00
Pb^{2+}	0,70		

Обнаружение катионов

Большинство катионов образуют невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают растворами органических и неорганических реагентов-проявителей.

Капилляром с реагентом для обнаружения катиона прикасаются только к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе. При обнаружении ионов марганца, кобальта и хрома необходимо соблюдать следующие условия.

Обнаружение кобальта. При выполнении реакции на кобальт необходимо учитывать, что комплекс $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ неустойчив, поэтому рекомендуется вводить большой избыток тиоцианата. Для проявления зоны, содержащей кобальт, на определенный участок хроматографической полоски наносят каплю насыщенного раствора NH_4SCN и каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

Обнаружение хрома. Окисляют хром (III) в хром (VI). Для этого готовят в пробирке окислительную смесь: к капле 2М раствора NaOH прибавляют каплю 3%-ного раствора H_2O_2 . Каплю, смеси наносят на участок хроматограммы, соответствующий размещению зоны хрома, и прибавляют каплю раствора бензидина. В присутствии хрома пятно синее.

Обнаружение марганца. Соответствующий участок хроматограммы обрабатывают 2М раствором NaOH . Образующийся $\text{Mn}(\text{OH})_2$ быстро окисляется кислородом воздуха или H_2O_2 до $\text{MnO}(\text{OH})_2$. При добавлении раствора бензидина пятно синее, так как $\text{MnO}(\text{OH})_2$ окисляет бензидин.

Опыт 1. Разделение ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} .

Материалы и оборудование:

1. 0,1М раствор гексацианоферрата (II) калия
2. Насыщенный раствор смеси нитрата меди (II) и нитрата железа (III).

Ход работы.

Из хроматографической или фильтровальной бумаги вырезать полоску шириной 2 см и длиной 10 см. На расстоянии 1см от нижнего края карандашом по линейке провести тонкую линию (так называемую линию старта). В центр линии с помощью тонкого капилляра нанести раствор, содержащий катионы Cu^{2+} и Fe^{3+} .

Внимание! Диаметр пятна не должен превышать 3-4 мм.

Бумагу подсушить на воздухе и закрепить с помощью двух соединенных резиновыми колечками стеклянных палочек и опускают в стакан с дистиллированной водой, как показано на рисунке 2.



Слой воды в стакане должен быть равным 1-1,5 см, глубина погружения полоски 2-3 мм. После поднятия воды на 6-7 см полоску вынуть из стакана и карандашом отметить линию подъема растворителя (так называемая линия фронта). Полученную хроматограмму высушить на воздухе. Для обнаружения разделенных зон катионов меди и железа полоску смочить из пульверизатора раствором гексацианоферрата (II) калия.

Отметить число и окраску зон. Измерить расстояние от центра каждой зоны до линии старта. Результаты записать в лабораторном журнале.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Опыт 2. Разделение смеси ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} .

Материалы и оборудование:

1. Ацетон
2. Насыщенный спиртовой раствор тиоционата аммония
3. Конц. HCl ; 1М раствор гексацианоферрата (II) калия
4. 1% спиртовой раствор диметилглиоксима
5. 6М водный раствор аммиака

Ход работы.

Из хроматографической или фильтровальной бумаги вырезать полоску шириной 2 см и длиной 10 см. На расстоянии 1 см от нижнего края карандашом по линейке провести тонкую линию (так называемую линию старта). В центр линии с помощью тонкого капилляра нанести раствор, содержащий катионы Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} .

Внимание! Диаметр пятна не должен превышать 3-4 мм.

Бумагу подсушить на воздухе и опускают в цилиндр с растворителем (смесь, содержащая 8 % конц. HCl , 5% воды, 87% ацетона). Слой растворителя в цилиндре должен быть равным 1-1,5 см, глубина погружения полоски 2-3 мм. После поднятия растворителя на 6-7 см полоску вынуть из стакана и карандашом отметить линию подъема растворителя (так называемая линия фронта). Полученную хроматограмму высушить на воздухе. Для обнаружения разделенных зон катионов меди, кобальта и никеля бумагу смочить из пульверизатора растворами соответственно гексацианоферрат (II) калия, тиоционата аммония (насыщенный раствор) и спиртового раствора диметилглиоксима с парами аммиака.

Отметить высоту и окраску зон. Измерить расстояние от центра каждой зоны до линии старта. Результаты записать в лабораторном журнале.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Разделение и обнаружение ионов методом колоночной распределительной хроматографии

Опыт 3. Разделение ионов Cu^{2+} , Co^{2+} .

Материалы и оборудование:

1. Оксид алюминия II-III степени активности по Брокману (для хроматографической колонки)
2. Насыщенные растворы нитратов кобальта(II) и меди(II).

Ход работы

Через хроматографическую колонку, заполненную оксидом алюминия, пропустить смесь, содержащую растворы нитратов кобальта и меди. Отметить образование окрашенных зон и их цвета. Наблюдения записать в лабораторный журнал.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Разделение и обнаружение ионов методом колоночной осадочной хроматографии

Опыт 4. Разделение ионов Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} .

Материалы и оборудование:

1. Оксид алюминия II-III степени активности по Брокману (для хроматографической колонки)
2. 0,01% растворы нитратов серебра, ртути (II), свинца(II)
3. 0,5 М раствор KI

Ход работы.

Через хроматографическую колонку, заполненную оксидом алюминия и йодидом калия (0,5 мг-экв на 1 г носителя), пропустить смесь, содержащую по 1 мл растворов нитрата серебра, ртути (II) и свинца и 20 мл воды. При этом образуются окрашенные зоны йодидов разделяемых ионов, причем верхняя – желтая- йодид серебра; средняя – оранжевая- йодид ртути, а нижняя – желтый- йодид свинца. Записать в журнал цвета зон и свои наблюдения.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ:

Опыт № 5. Хроматографическое разделение ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}

Материалы и оборудование:

1. Пробирка, пипетка
2. Хроматографическая колонка,
3. Раствор сульфата меди CuSO_4 ,
4. Раствор хлорида железа(III) FeCl_3
5. Раствор хлорида кобальта CoCl_2 .

Ход работы.

Налейте в пробирку по 5 капель растворов солей меди, железа и кобальта. Внести 5-7 капель приготовленной смеси солей в хроматографическую колонку, заполненную оксидом алюминия. Что наблюдается? Нарисуйте колонку и изобразите последовательность адсорбции ионов.

Сделайте вывод и объясните полученную последовательность адсорбции катионов. Дайте название данному виду адсорбции.

Опыт № 6. Хроматография на бумаге

Материалы и оборудование:

1. Бумага хроматографическая
2. Пробирка, пипетка
3. Раствор конго красного,
4. Раствор индиго кармина.

Ход работы:

1. Налейте в пробирку по три капли конго красного и индиго кармина, перемешайте. 2. Нанесите пипеткой одну каплю смеси на хроматографическую бумагу и 1 каплю дистиллированной воды. Что наблюдается? 3. Сделайте вывод и объясните наблюдаемое явление. Дайте название данному виду адсорбции и хроматографии.

Вопросы к защите работы

1. Перечислите основные этапы методики хроматографии на бумаге и в тонком слое.
2. Почему при хроматографии на бумаге при переходе к каждому новому этапу методики следует высушивать полоску бумаги?
3. Почему полоску бумаги помещают в хроматографическую камеру таким образом, чтобы пятна нанесенных проб не погружались в жидкость?
4. Под действием каких сил перемещается подвижная фаза в хроматографии на бумаге?
5. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе обнаружения ионов меди (II) и железа (III).

Задания для самостоятельной работы

Контрольные вопросы:

1. Сущность хроматографии и классификация хроматографических методов.
2. Газовая и жидкостная хроматография.
3. Колоночная и плоскостная хроматография.
4. Элюентная (проявительная) хроматография, её механизм и кинетика. Коэффициент распределения.
5. Сущность адсорбционной хроматографии.
6. Приведите примеры использования хроматографических методов в медицине и биологии.

Примеры решения задач.

Задача 1. При разделении смеси липидов на пластинке с силикагелем получены четыре пятна, расстояние которых от линий старта равны: а) 1,2 см; б) 2,5 см; в) 6,4 см; г) 7,2 см. Путь, пройденный растворителем, равен 11,6 см. Идентифицируйте пятна холестерина и стеариновой кислоты на хроматограмме, если индекс удерживания R холестерина и стеариновой кислоты в смеси вода - смешанный органический растворитель равны соответственно 0,103 и 0,560. Какой из компонентов смеси липидов более полярен? Ответ поясните.

Дано

$$L_1 = 1,2 \text{ см}$$

$$L_2 = 2,5 \text{ см}$$

$$L_3 = 6,4 \text{ см}$$

$$L_4 = 7,2 \text{ см}$$

$$L_{\text{раств.}} = 11,6$$

$$R_{\text{стеар. к-ты}} = 0,560$$

$$R_{\text{хол.}} = 0,103$$

Идентифицировать на хроматограмме пятна холестерина и стеариновой кислоты. Какой из компонентов более полярен?

Решение.

Индекс удерживания R равен отношению пути, пройденного веществом от линии старта, к пути, пройденному растворителем. Для каждого из четырех пятен рассчитывают R по соответствующей формуле:

$$R_1 = 1,2 / 11,6 = 0,103$$

$$R_2 = 2,5 / 11,6 = 0,216$$

$$R_3 = 6,4 / 11,6 = 0,552$$

$$R_4 = 7,2 / 11,6 = 0,620$$

При сравнении рассчитанных значений индексов удерживания с индексами удерживания по условию задачи, можно сказать, что пятно с $R_1 = 0,103$ соответствует значению

R холестерина и, следовательно, принадлежит ему. По аналогии значение $R_3=0,552$ принадлежит пятну стеариновой кислоты, значение R которой равно 0,560 (это различие незначительно).

Силикагель является полярным адсорбентом и фиксирует полярный растворитель – воду (неподвижную фазу). Полярное вещество лучше растворяется в полярном растворителе, чем в неполярном органическом растворителе, который является подвижной фазой, поэтому характеризуется меньшим значением R. В нашем случае значение R меньше у холестерина и поэтому холестерин более полярен, чем стеариновая кислота.

Задача 2. Расположите катионы солей CaCl_2 , Na_2SO_4 , KCl , FeCl_3 , LiNO_3 в ряд по увеличению способности поглощаться их H^+ -формой катионита из водных растворов. Как изменится этот ряд, если растворители будут слабо полярными?

Решение.

Адсорбционная способность ионов зависит от величины заряда и радиуса. Чем больше заряд иона, тем сильнее он проявляет способность к ионному обмену. Для ионов одинакового заряда максимальную ионообменную способность проявляют те ионы, радиус которых в гидратированном состоянии меньше. Поэтому способность поглощаться катионитами из водных растворов возрастает в ряду ионов: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$

В слабо полярных растворителях надо учитывать радиус несольватированных ионов, поэтому способность ионов поглощаться катионитами возрастает в следующем ряду: $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$

Задача 3. На титрование 0,50 г воздушно-сухого сильнокислотного катионита с сульфатными группами – SO_3H пошло 25,5 мл 0,100 М раствора гидроксида натрия.

Вычислите обменную емкость катионита, если массовая доля воды в образце составляет 8%. Рассчитайте:

Дано:

$m = 0,50$ г

$V(\text{NaOH}) = 25,5$ мл

$C(\text{NaOH}) = 0,100$ М

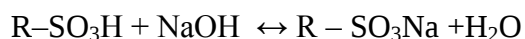
$w(\text{H}_2\text{O}) = 8\%$

ОЕ – ?

Решение

Обменную емкость ионитов (ОЕ) характеризуют количеством эквивалентов (ммоль) активных групп (или противоионов), содержащихся в 1 г сухого ионита и способных обмениваться в растворе на эквивалентное количество ионов того же знака.

1. Реакция ионного обмена протекает по уравнению:



Из этого уравнения видно, что обмен происходит между H^+ и Na^+ в эквивалентных количествах. Следовательно, количество NaOH равно количеству ионов H^+ , содержащихся в сухом катионите.

2. Находят массу сухого катионита:

$$m(\text{сухого катионита}) = m(\text{катионита}) \times w(\text{катионита}) = 0,5 \times 0,92 = 0,46(\text{г})$$

3. Рассчитывают ОЕ катионита, исходя из ее определения:

$$\text{ОЕ} = n(\text{H}^+) / m(\text{сухого катионита}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / m(\text{сухого катионита}) = 25,5 \cdot 0,100 / 0,46 = 5,54 \text{ (ммоль/г)}$$

Ответ: 5,54 ммоль/г.

Задачи.

1.1,00 г сухого катионита в H^+ – форме залили 100 мл 0,10 М раствора NaOH. На титрование 10 мл равновесного раствора, содержащего избыток непрореагировавшей с ионитом щелочи, пошло 4,8 мл 0,10 М раствора HCl. Рассчитайте обменную емкость катионита.

Ответ: 5,2 ммоль/г ионита.

2. На титрование 0,4 г анионита, содержащего группы –OH, пошло 20,8 мл 0,01н раствора соляной кислоты. Рассчитайте обменную емкость катионита анионита в ммоль/г.

3. Рассчитать R_f (коэффициент разделения) для 3-х окрашенных веществ при хроматографировании их на пластинке в закрепленном слое силикагеля по следующим данным: расстояние до центра 3-х пятен от стартовой линии соответственно равно: 3,0 см; 5,8 см; 7,6 см; расстояние от стартовой линии до линии фронта растворителя равно 15 см.

Тестовые задания:

1. Метод хроматографии был открыт:

- а) Гейровским
- б) Цветом
- в) Гей-Люссаком
- г) Миншуткиным

2. Хроматография – это метод:

- а) разделения
- б) концентрирования
- в) маскирования
- г) разделения и концентрирования

3. Хроматографические разделения используют в:

- а) количественном анализе
- б) качественном анализе
- в) и в качественном и в количественном анализе

4. Все хроматографические методы основаны:

- а) на многократном повторении актов сорбции и десорбции разделяемых веществ
- б) на различии в скоростях передвижения отдельных компонентов смеси в подвижной фазе
- в) на различии в размерах молекул разделяемых веществ
- г) на различии в степени распределения разделяемых веществ между подвижной и стационарной фазами

5. Хроматографические методы классифицируют по:

- а) агрегатному состоянию среды и механизму процесса разделения
- б) агрегатному состоянию и форме проведения хроматографического процесса
- в) механизму процесса разделения и форме проведения хроматографического процесса
- г) агрегатному состоянию среды, механизму и форме проведения хроматографического процесса разделения

6. Установите соответствие между принципом классификации и хроматографическим методом, основанном на нем

- | | |
|------------------------|-------------------------------|
| а) среда | 1) колоночная, капиллярная |
| б) механизм разделения | 2) газовая, жидкостная |
| в) форма проведения | 3) молекулярная, ионообменная |

а - ; б- ; в-

7. Разделение веществ в жидкостной адсорбционной хроматографии обуславливается

- а) обратимым обменом ионами:
- б) различиями адсорбционных свойств компонентов
- в) различным распределением хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями
- г) различной растворимостью компонентов смеси в неподвижной фазе

8. По механизму взаимодействия сорбента и сорбата различают следующие виды хроматографии:

- а) ионообменная
- б) аффинная
- в) гель-фильтрация
- г) тонкослойная

9. Количественно степень распределения разделяемых веществ между стационарной и подвижной фазами (коэффициент распределения) выражается:

- а) соотношением скоростей перемещения различных компонентов смеси в подвижной фазе
- б) соотношением концентраций вещества в стационарной и подвижной фазах
- в) концентрацией вещества только в подвижной фазе
- г) концентрацией вещества только в неподвижной фазе

10. Коэффициент распределения R_f равен:

- а) $R_f = \frac{L}{l}$
- б) $R_f = \frac{l}{L}$
- в) $R_f = \frac{L}{l \cdot t}$

11. Разделение веществ по степени сродства к растворителю характерно для:

- а) гель-электрофореза
- б) бумажной хроматографии
- в) ультрацентрифугирования
- г) гель-фильтрации

12. Тонкослойная хроматография является частным случаем хроматографии:

- а) бумажной
- б) пластиночной
- в) колоночной

13. Бумажная хроматография относится:

- а) распределительной
- б) колоночной
- в) капиллярной
- с) газовой

14. На каком свойстве веществ основана хроматография:

- а) гидратации
- б) сорбции
- в) осаждении

с) элюировании

15. Хроматография, основанная на использовании различий в коэффициентах распределения разделяемых компонентов между подвижной и неподвижной фазами, представляющей собой жидкость, это:

- а) распределительная хроматография
- б) ионообменная хроматография
- в) адсорбционная хроматография
- с) хемихроматография

16. Хроматография, основанная на использовании неодинаковой способности разделяемых компонентов вступать в специфическое взаимодействие с поверхностью адсорбента - неподвижной фазы – за счет адсорбции, это:

- а) распределительная хроматография
- б) ионообменная хроматография
- в) адсорбционная хроматография
- с) хемихроматография

17. По принципу взаимодействия разделяемых компонентов смеси со структурными компонентами неподвижной фазы выделяют хроматографию:

- а) афинную
- б) распределительную
- в) тонкослойную
- г) адсорбционную
- д) колоночную
- е) препаративную
- ж) осадочную

18. По расположению неподвижной фазы выделяют хроматографию:

- а) колоночную
- б) бумажную
- в) препаративную
- г) аналитическую
- д) плоскостную

19. По сфере применения выделяют хроматографию:

- а. Осадочную
- б. Препаративную
- в. Тонкослойную
- г. Распределительную
- д. Аналитическую
- е. Разделительную

Хронометраж:

2 часового занятия:

Организационный момент – 5 мин.

Опрос – 40 мин.

Пояснения к выполнению работы – 20 мин.

Выполнение и оформление работы – 25 мин.

1 часового занятия:

Изложение нового материала – 40 мин.

Проверка работ и задание на дом – 5 мин.

Литература

Основная

1. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика: в 2 кн.: учеб: рек. Мин. обр. РФ. Кн.2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа.- 2005. - 560 с.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия: учеб: в 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 2007. - 384 с.

Дополнительная

1. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учеб: рек. Мин. обр. / Е.Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. - М.; Высш. шк., 1991. - 256 с.
3. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Жуков А.Ф., Колосова И.Ф., Кузнецов В.В.; ред. Петрухин О.М. - М.: Химия, 2001. – 496 с.
3. Отто, Маттиас. Современные методы аналитической химии: Учебник: В 2 т. - (Мир химии). Т. 1: учебник. - 2003. - 413 с.
4. Основы аналитической химии. [Книга1. Общие вопросы. Методы разделения. [Текст]/ под ред. Ю.А. Золотова.- М.: Высшая школа, 2000. – 351 с.
- 5.И. Лебедева Аналитическая химия и физико-химические методы анализа Тамбов Издательство ТГТУ 2005

ОТВЕТЫ К ТЕСТАМ ПО ПРОЙДЕННОМУ МАТЕРИАЛУ:

Теоретические основы количественного анализа. Методика приготовления рабочего и стандартного растворов для титриметрического анализа.

1-б; 2- в, г, д, е; 3- а; 4- в; 5- а; 6- б; 7- г; 8-б; 9-в; 10- б; 11- а; 12-а; 13- г; 14- а; 15- в; 16- в; 17- в; 18- б; 19- в; 20- б, а.

Метод кислотно-основного титрования.

1-б; 2- ...; 3- б; 4- д; 5-б; 6- в; 7- в; 8-б, в, г; 9- в, г; 10- б, в; 11- в; 12-в; 13- в; 14- б; 15- в; 16- а; 17- а; 18- а; 19- в; 20- а.

Комплексонометрия. Комплексонометрическое титрование.

1-а; 2- в, г; 3- а; 4- б, в; 5-б; 6- а; 7- а, в, е ; 8-а, б, в; 9- в; 10- б, г; д, е; 11- в; 12-б; 13- в; 14- б, в; 15- в; 16- а; 17- в; 18- а, б, в; 19- в; 20- в.

Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия.

1-б; 2- в; 3- б; 4- г; 5-а; 6- б; 7- а; 8- в; 9- б; 10- в; 11- б; 12-а; 13- а; 14- а; 15- б; 16- г; 17- в; 18- а; 19- в; 20- б.

Йодометрия.

1-а; 2- г; 3- а; 4- а; 5-б; 6- б; 7- б; 8- в; 9- а, в; 10- а; 11- в; 12-г; 13- б; 14- г; 15- б; 16- а; 17- а; 18- б; 19- в; 20- б.

Экстракция

1- в, г; 2- а, б; 3- в, б; 4- б; 5- в; 6- г; 7- в; 8- а, б; 9- б, в; 10-б; 11- в; 12-г; 13-в; 14-б; 15- в; 16- г; 17- в; 18- г

Хроматография

1- б; 2- г; 3- в; 4- б; 5- г; 6- а-2, б-3, в-1; 7- б; 8- а, б, в; 9- б; 10-б; 11- б; 12-б; 13-а; 14-б; 15- а; 16- в; 17- а, б, г; 18- а, д ; 19- б, д