Министерство образования и науки Российской Федерации

**Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)**

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего образования

«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**С.С. Гуничева**

**ОСНОВЫ**

**АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ**

**МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

**ЧАСТЬ 1**

**ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

**Нижнекамск**

**2017**

**УДК 543**

**Г 93**

Печатается по решению редакционно-издательского совета НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ».

**Рецензенты:**

**Калабин Г.А.,** доктор химических наук, профессор,

директор Центра прецизионных инструментальных методов анализа («ПРИМА») ЦКП (НОЦ) РУДН;

**Сафарова И.И.,** кандидат технических наук,

вед. инженер НТЦ ПАО «Нижнекамскнефтехим».

**Гуничева, С.С.**

**Г 93** Основы аналитической химии и физико-химических методов анализа : учебно-методическое пособие : в 2-х частях. Часть 1. Основы аналитической химии / С.С. Гуничева. – Нижнекамск : НХТИ (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2017. – 68 с.

Учебно-методическое пособие подготовлено в соответствии с программой учебного курса «Основы аналитической химии и физико-химических методов анализа» техников.

Материал учебно-методического пособия состоит из теоретической и практической частей. В теоретической части рассмотрены растворы и их классификации, гидролиз солей, титриметрический метод анализа. В практической части представлены пятнадцать лабораторных работ.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности СПО 18.02.01 «Аналитический контроль качества химических соединений»

**УДК 543**

© Гуничева С.С., 2017

© НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ», 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

[ВВЕДЕНИЕ 5](#_Toc486500002)

[РАСТВОРЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О РАСТВОРАХ 7](#_Toc486500003)

[КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ ПО РАСТВОРИМОСТИ 8](#_Toc486500004)

[МАССОВАЯ ДОЛЯ. МОЛЬ. МОЛЯРНАЯ МАССА 9](#_Toc486500005)

[СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ 10](#_Toc486500006)

[ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ РАЗБАВЛЕНИЯ 14](#_Toc486500007)

[СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА 15](#_Toc486500008)

[ПРАВИЛА ВЫЧИСЛЕНИЙ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ 16](#_Toc486500009)

[ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ 18](#_Toc486500010)

[РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 19](#_Toc486500011)

[АВТОПРОТОЛИЗ ВОДЫ 20](#_Toc486500012)

[СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В РАСТВОРАХ. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ И ИОННАЯ СИЛА 21](#_Toc486500013)

[ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ 21](#_Toc486500014)

[БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ СВОЙСТВА 22](#_Toc486500015)

[ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ 23](#_Toc486500016)

[ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА 24](#_Toc486500017)

[ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМОВ. ПОДГОТОВКА МЕРНОЙ ПОСУДЫ 27](#_Toc486500018)

[ПРОВЕРКА ВМЕСТИМОСТИ МЕРНОЙ ПОСУДЫ 30](#_Toc486500019)

[МЕТОДИКА ТИТРОВАНИЯ 30](#_Toc486500020)

[СТРУКТУРА, КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 31](#_Toc486500021)

[КОМПЛЕКТ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМОВ 36](#_Toc486500022)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1](#_Toc486500023) [«Приготовление растворов заданной концентрации» 37](#_Toc486500024)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2](#_Toc486500032) [«Приготовление 0,1 н. раствори *NaOH* и определение его титра» 40](#_Toc486500033)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3](#_Toc486500034)  [«Кислотно-основное титрование. Приготовление и стандартизация соляной кислоты» 41](#_Toc486500035)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4](#_Toc486500038) [«Установка титра и нормальности раствора перманганата калия по](#_Toc486500039) [оксалату натрия» 44](#_Toc486500040)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5](#_Toc486500041) [«Определение содержания в воде карбонатов щелочных металлов» 45](#_Toc486500042)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6](#_Toc486500043) [«Определение перманганатной окисляемости воды природного водоема» 47](#_Toc486500044)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7](#_Toc486500045) [«Комплексонометрическое определение жесткости воды» 48](#_Toc486500046)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8](#_Toc486500047) [«Окислительно-восстановительное титрование. Иодометрическое определение меди» 50](#_Toc486500048)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9](#_Toc486500049)  [«Определение ХПК воды природного водоема методом Хроматометрии» 52](#_Toc486500050)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10](#_Toc486500051)  [«Измерений массовых концентраций кальция и магния в оборотной воде» 53](#_Toc486500052)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11](#_Toc486500053)  [«Осадительное титрование. Определение хлорид-ионов в едком натре роданометрическим методом» 55](#_Toc486500054)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12](#_Toc486500055)  [«Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде» 57](#_Toc486500056)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13](#_Toc486500058) [«Определение содержания взвешенных веществ гравиметрическим методом в промывочных растворах» 58](#_Toc486500059)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14](#_Toc486500063)  [«Определение бромного числа нефтяных дистиллятов и алифатических олефинов» 59](#_Toc486500064)

[ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15](#_Toc486500065) [«Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов» 63](#_Toc486500066)

[СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 67](#_Toc486500067)

## ВВЕДЕНИЕ

*Аналитическая химия* - наука о методах определения химического состава и химической структуры веществ.

*Состав веществ* имеет качественную и количественную характеристики. Установить состав вещества - значит определить, какие компоненты (элементы, ионы, молекулы и т. д.) образуют это вещество и в каких соотношениях.

*Структура веществ* - это порядок расположения атомов и их химической связи между молекулами или ионами веществ. Определить структуру - значит раскрыть этот порядок и выявить химическую связь между компонентами вещества. Например, качественный состав воды Н2О - это водород и кислород, а количественный состав - 11,1 % водорода и 88,9 % кислорода.

Определение качественного и количественного состава веществ, их структуры проводят методами химического анализа. Следовательно, аналитическая химия является наукой, создающей методы химического анализа.

Химический анализ в зависимости от решаемых аналитических задач подразделяют на качественный, количественный и структурный.

Задача *качественного анализа -* обнаружение компонентов веществ (элементов, ионов, молекул, функциональных групп). Качественному анализу могут подвергаться и неорганические, и органические соединения. При анализе неорганических соединений определяют, какие ионы, молекулы составляют анализируемое вещество. При анализе органических соединений находят непосредственно отдельные химические элементы, например серу, углерод, азот или функциональные группы.

Задача *количественного анализа* - определение количественного содержания компонентов или их соотношений друг к другу. Количественному анализу должен предшествовать качественный.

Задачи *структурного анализа* - исследование структуры веществ.

*Химические методы* основаны на использовании химических реакций, сопровождающихся наглядным внешним эффектом, например изменением окраски раствора, растворением или выпадением осадка, выделением газообразного продукта.

Физические и физико-химические методы в отличие от химических называют инструментальными, так как для проведения анализа применяют аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменения этих свойств.

При проведении анализа *физическим методом* не используют химические реакции, а измеряют какое-либо физическое свойство вещества, которое является функцией его состава. Например, в спектральном анализе исследуют спектры излучения, возникающие при внесении вещества в пламя горелки, электрической дуги и г. д. По наличию в спектре линий, характерных для данных элементов, определяют присутствие этих элементов в исследуемом веществе, а по яркости линий - об их количественном содержании.

При проведении анализа *физико-химическим методом* состав вещества определяют на основании измерения какого-либо физического свойства с помощью химической реакции. Например, в колориметрическом анализе содержание ионов или молекул устанавливают по степени поглощения светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

По сравнению с химическим методом анализа физические и физико-химические методы позволяют одновременно устанавливать качественный и количественный состав веществ быстро и точно.

С помощью химического анализа можно решить следующие задачи:

1) выяснить природу исследуемого вещества, т.е. установить происхождение данного вещества(органическое или неорганическое);

2) определить состав и содержание основного компонента (например, золота в сплаве) и посторонних примесей (например, меди или серебра) в данном образце;

3) установить химическую формулу неизвестного соединения (например, какого-то минерала, реактива, лекарства и т.д.);

4) установить структуру вещества.

Методы химического анализа находят самое широкое применение в различных сферах народного хозяйства. Важнейшую роль они играют в современной медицине, сельском хозяйстве, в охране окружающей среды, а также в пищевой промышленности, в металлургии, нефтехимии, в производстве пластических масс, керамики, стекла, вяжущих и других строительных материалов. Без химического анализа невозможно решение таких проблем, как получение веществ высокой чистоты, атомной и ядерной энергии, а также осуществление космических полетов, создание полупроводниковой, лазерной техники и т. д.

Без систематического постадийного химического контроля невозможно обеспечить нормальный режим технологического процесса производства и высокое качество выпускаемой продукции.

На производстве с помощью химического анализа решаются следующие задачи:

- устанавливается качество сырья и его пригодность для выпуска данного вида продукции;

- подбирается рецептура сырьевой смеси;

- контролируется и регулируется состав полупродукции;

- определяется качество готовой продукции;

- проводится химический анализ отходов производства в целях их утилизации;

- ведется охрана окружающей среды (воздуха, йоды, почвы).

## РАСТВОРЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА.

## ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О РАСТВОРАХ

Растворы играют важную роль в природе и технике. Многие технологические процессы, например получение соляной кислоты, большинства солей, выделение и очистка редких металлов, окрашивание тканей и т. д., протекают в растворах. Сложные физико-химические процессы, происходящие в организме человека и животных, также протекают в растворах.

Совокупность веществ, принимающих участие в данном физико-химическом процессе, называется *системой*. Система может быть гомогенной (однородной) и гетерогенной (неоднородной).

*Гомогенная система* - система, в которой составляющие ее части не отделены поверхностью раздела. Все участки гомогенной системы однородны по составу и свойствам. Примерами гомогенной системы являются смеси газов, ненасыщенный раствор соли в каком-либо растворителе и др.

*Гетерогенная система* - система, которая состоит из одной, двух или нескольких однородных частей, отделенных друг от друга поверхностями раздела и отличающихся по своему составу и свойствам. Примером гетерогенной системы является насыщенный раствор любой соли и выпавший из него осадок, две несмешивающиеся жидкости (вода - масло), многие металлические сплавы и др.

Составные части системы называются *компонентами*.

Гомогенная часть системы называется *фазой*. Фаза - агрегатное состояние вещества; она может быть жидкой, твердой и газообразной. Гомогенная система образует одну фазу (например, смесь газов). Гетерогенная система может иметь две. три и более фаз. Например, лед - вода - пар представляет собой трехфазную гетерогенную систему.

*Раствор* - гомогенная однофазная система, состоящая из нескольких компонентов. Компонентами раствора являются растворитель и одно или несколько растворенных веществ, которые равномерно распределены в растворителе в виде молекул или ионов. Растворителем считают тог компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и раствор, но содержание которого преобладает в данной системе. Например, воздух - это раствор кислорода, углекислого газа, паров воды, благородных и других газов в азоте, так как содержание азота в воздухе составляет 78 %. Этиловый спирт и вода до растворения находятся в одинаковом агрегатном состоянии, поэтому в зависимости от соотношения количеств спирта и воды эта система может быть раствором спирта в воде или воды в спирте.

Наибольшее значение в аналитической химии имеют растворы, в которых растворителем является жидкость. Важнейшим растворителем служит вода.

В настоящее время растворы рассматриваются как физико-химические системы, занимающие по своим свойствам положение физических систем и химических соединений. Таким образом, растворение - это сложный физико-химический процесс, при котором происходит взаимодействие между частицами растворителя и растворенного вещества.

## КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ ПО РАСТВОРИМОСТИ

Каждое вещество характеризуется определенной растворимостью в данном растворителе.

*Растворимость* - свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе. В воде могут растворяться твердые вещества (сода, сахар и др.). жидкости (спирт и др.) и газообразные вещества (сероводород, аммиак и др.). Растворимость Р выражают массой вещества, которую при данной температуре можно растворить в 100 г растворителя. Это число и называют *растворимостью* вещества. Иногда растворимость выражают количеством растворенного вещества в 1 л раствора (моль/л).

Растворимость зависит от природы вещества, растворителя, температуры и давления. Если растворение вещества происходит с поглощением теплоты, то повышение температуры приводит к увеличению растворимости. И наоборот, если при растворении вещества теплота выделяется, то повышение температуры приводит к уменьшению растворимости. Для большинства твердых веществ с повышением температуры растворимость значительно увеличивается. Зависимость растворимости от температуры выражается кривыми растворимости. Растворимость газообразных веществ с повышением давления увеличивается, а с повышением температуры понижается. Изменение давления на растворимость твердых веществ в воде практически не влияет.

В природе нет абсолютно нерастворимых веществ. Все вещества по растворимости в воде делят на три группы: хорошо растворимые, мало растворимые, практически нерастворимые. Последние называют нерастворимыми веществами. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, то такое вещество называют *хорошо растворимым* (р). Если в 100 г воды растворяется менее 1 г вещества - *мало растворимым* (м), если растворяется менее 0,01 г вещества - *нерастворимым* (н)

Раствор, в котором на 100 г растворителя приходится масса растворенного вещества, равная его растворимости, называется *насыщенным*. Например, растворимость NaCl в воде при 20 °С равна 36 г. Если при этой температуре в данный раствор добавить еще немного соли NaCl, то добавленный избыток NaCl не растворится и останется в виде осадка.

Раствор, в котором на 100 г растворителя приходится растворенного вещества меньше, чем его растворимость при данной температуре, называется *ненасыщенным*. В таком растворе при таких же условиях содержится меньше растворенного вещества, чем в насыщенном. Для некоторых твердых веществ возможно существование пересыщенных растворов.

Раствор, в котором на 100 г растворителя приходится растворенного вещества меньше, чем его растворимость при данной температуре, называется *ненасыщенным*. В таком растворе при таких же условиях содержится меньше растворенного вещества, чем в насыщенном. Для некоторых твердых веществ возможно существование пересыщенных растворов.

Раствор, в котором на 100 г растворителя приходится растворенного вещества больше, чем его растворимость при данной температуре, называется *пересыщенным*. Пересыщенные растворы получают охлаждением растворов, насыщенных при более высокой температуре. Пересыщенные растворы малостабильны (неустойчивы). Они существуют только в состоянии покоя. Сотрясение сосуда, введение в раствор частиц той же соли, подтирание о стенки сосуда стеклянной палочкой вызывают выпадение кристаллов.

Выпадение вещества в осадок из пересыщенного раствора при понижении температуры называется *кристаллизацией*. При кристаллизации получают более чистое вещество, даже если в растворе содержались примеси. Это объясняется тем, что примеси не выпадают в осадок, так как их концентрация незначительна и раствор по отношению к примесям остается ненасыщенным. На свойстве пересыщенных растворов основан способ очистки твердых веществ, называемый *перекристаллизацией*. При кристаллизации некоторых твердых веществ из водных растворов образуются прочные соединения, которые называют *кристаллогидратами.*

## МАССОВАЯ ДОЛЯ. МОЛЬ. МОЛЯРНАЯ МАССА

Массовая доля. Эта величина равна отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора:

,

где W(Х) – массовая доля растворенного вещества Х;

m (X) – масса растворенного вещества Х;

m – масса раствора.

Массовую долю растворенного вещества W(X) обычно выражают в процентах; она показывает содержание массы растворенного вещества в 100 маc. ч. раствора:

Например, массовая доля хлорида натрия W (NaCl) в растворе составляет 20 %. Это означает, что в 100 г раствора содержится 20 г хлорида натрия и 80 г воды.

Масса одного моль вещества называется *молярной массой.* Основной единицей молярной массы в СИ является килограмм на моль (кг/моль), но наиболее часто используют дольную единицу грамм на моль (г/моль). Молярная масса вещества численно равна относительной атомной или относительной молекулярной массе этого вещества. Например, относительные молекулярные массы Al, С. N2, H2O приблизительно равны 27, 12, 28. 18, а их молярные массы - соответственно 27, 12. 28, 18 г/моль.

Молярную массу обозначают буквой *М*. Например. *М* (Cu) = 63,54 г/моль. *М* (H) = = 1,00794 г/моль. М (С12) = 70,906 г/моль. *M* (H2S04) = 98,08 г/моль.

Масса и количество вещества имеют разные числовые значения. Например, 1 моль Mg равен 1 моль Са, но массы их моль отличаются (24,3 г и 40 г соответственно).

Массу m и объем V нельзя принимать за количество вещества n, так как количество вещества выражается только в моль. Например. n - количество вещества соли 2 моль, m - масса соли 5 г, V - объем раствора соли 3 л.

Эти формулы удобно применять при решении задач в титриметрическом анализе. Рекомендуется в краткое условие записывать табличные данные (молярную массу, плотность и др.).

## СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Концентрацией* называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя. Выделяют три группы способов выражения концентраций: массовые, объемные, безразмерные.

**Массовые концентрации**

1) Массовая доля или процентная концентрация

*Массовая доля* - это количество вещества, содержащееся в 100 г раствора. Вычисляется по формуле:

где ω - процентная концентрация, %;

- масса растворенного вещества, г, кг;

- масса растворителя г, кг.

2) Моляльная концентрация

*Моляльная концентрация* - это количество моль растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя.

Если один моль вещества растворить в 1 кг растворителя, получим одномоляльный раствор.

Вычисляется по формуле:

где – моляльная концентрация;

– масса растворенного вещества, г;

М – его молярная масса, г/моль;

– масса растворителя, кг.

**Объемные концентрации**

1) Молярная концентрация

*Молярная концентрация* - это количество моль растворенного вещества, содержащегося в 1000 мл раствора:

где – молярная концентрация, моль/л;

n - количество растворенного вещества (n = /M), моль;

– масса растворенного вещества, г;

M – его молярная масса, г/моль;

– объем раствора, л.

Если 1 моль вещества содержится в 1 л раствора, это будет одномолярный раствор (1 М).

В аналитической химии принято называть растворы: 0,1 М - децимолярный, 0,01 М - сантимолярный раствор; 0,001 М - миллимолярный.

2) Молярная концентрация эквивалента (эквивалентная или нормальная концентрация)

*Молярная концентрация эквивалента* - это количество моль-эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1000 мл раствора:

где - молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л;

- количество моль-экв растворенного вещества,

( = /);

- масса растворенного вещества, г;

- молярная масса его эквивалента, г/моль;

- объем раствора, л.

Между условными частицами в соединении существуют определенные соотношения, называемые стехиометрическими. Например, в молекуле NaCl один атом натрия связан с одним атомом хлора, в молекуле H2CO3 два протона связаны с одной частицей CO32-. Между реагирующими частицами также устанавливаются стехиометрические отношения, например, в реакции

*a* условных частиц вещества *A* реагируют с *b* условными частицами вещества *B*. Следовательно, одна частица *A* эквивалентна *b/a* частицам вещества *B*. Отношение *b/a* называют фактором эквивалентности вещества *B* и обозначают *fэкв(В)*, а условную частицу *В*, соответствующую в данной реакции частице *А*, - *b/*a или *fэквВ(В).* Например, в реакции

эквивалент карбоната натрия – условная частица Na2CO3 (fэкв = 1), тогда как в вышеприведенной реакции ½Na2CO3 (fэкв = ½).

*Эквивалентом* называют реальную или условную частицу, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону H+ или в данной окислительно-восстановительной реакции одному электрону.

Если 1 моль-экв растворенного вещества содержится в 1 л раствора, это будет однонормальный раствор (1 н.).

В аналитической химии принято называть растворы: 0,1 н. - децинормальнй; 0,01 н. - сантинормальный; 0,001 н. - миллинормальный.

Расчет молярных масс эквивалента различных веществ производится по формулам:

- *для простых веществ:*

где - молярная масса эквивалента элемента, г/моль;

А - атомная масса элемента;

z - валентность или степень его окисления в сложных соединениях.

Например, молярные массы эквивалентов цинка и алюминия составляют:

(Zn) = 65/2 = 32,5 г/моль ; (Al) = 27/3 = 9 г/моль.

*- для кислот:*

где М – молярная масса кислоты, г/моль;

nH – количество атомов водорода в кислоте.

Например, молярные массы эквивалентов азотной и серной кислот составляют:

М(HNO3) = 1 + 14 + 16×3 = 53 г/моль,

Мэкв(HNO3) = 53/1 = 53 г/моль. В данном случае молекулярная масса кислоты равна молярной массе ее эквивалента.

М(H2SO4) = 1×2 + 32 + 16×4 = 98 г/моль,

Мэкв (H2SO4) = 98/2 = 49 г/моль

-*для оснований:*

где М – молекулярная масса основания, г/моль;

nОH – количество гидроксидных [OH-] групп основания.

Например, вычислим молярные массы эквивалентов гидроксидов натрия и кальция.

М(NaOH) = 23 + 16 + 1 = 40 г/моль,

Мэкв (NaOH) = 40/1 = 40 г/моль.

М(Са(ОН)2) = 40 + 2(16 + 1) = 74 г/моль,

Мэкв (Са(ОН)2) = 74/2 = 37 г/моль.

*-для солей:*

где nMe – количество атомов металла;

z – степень окисления металла.

Например, определим молярные массы эквивалентов сульфата алюминия и хлорида железа (II).

М(Al2(SO4)3) = 2×27 + 3(32 + 16×4) = 342 г/моль,

М(FeCl2) = 56 + 2×35,5 = 26 г/моль,

*-для оксидов:*

где М – молекулярная масса оксида, г/моль;

nэкв – количество атомов металла или неметалла соответствующего оксида;

z – степень окисления металла или неметалла.

Например, вычислим молярную массу эквивалента оксида олова (IV).

М(SnО2) = 118,7 + 2×16 = 150,7 г/моль,

- *для веществ, участвующих в окислительно-восстановительных процессах:*

где М – молекулярная масса окислителя или восстановителя, г/моль;

n – количество отданных или принятых электронов в результате протекания окислительно-восстановительной реакции.

Например, вычислить молярную массу эквивалента перманганата калия в следующих реакциях.

а) 10FeSO4 + 2KMnO4 + 8H2SO4 → 5Fe2(SO4)3 + 2MnSO4 + K2SO4 + 8H2O.

Марганец в данной реакции восстанавливается, принимая, пять электронов:

MnO4- + 8H+ + 5е → Mn+2 + 4H2O.

Следовательно,

б) 2KMnO4 + Cr2(SO4)3 + KOH → 2K2CrO4 + 2MnO2 + 2K2SO4 + 4H2O.

Марганец в данной реакции понижает степень окисления до +4:

MnO4- + 2H2O + 3е → MnO2 + 4OH-.

Следовательно,

Особенностью нормальных растворов является то, что растворы равной молярной концентрации эквивалента реагируют между собой в равных объемах, так как они содержат равные доли моль-эквивалентов. Если растворы имеют различную эквивалентность, то их объемы можно вычислить по соотношению:

где СH1, V1 – молярная концентрация эквивалента и объем одного раствора, СH2, V2 - второго.

3) Титр

*Титр* – концентрация раствора, выраженная в г/см3. Вычисляется по формуле:

где Т – титр, г/см3;

– масса растворенного вещества, г;

– объем раствора, см3.

Если известна нормальная концентрация раствора, то его титр можно вычислить по формуле:

где Т – титр, г/см3;

Сн – нормальная концентрация раствора, моль-экв/л;

Мэкв – молярная масса эквивалента вещества, г/моль.

В практике аналитической химии при проведении процессов титрования удобно применять понятие титра по определяемому веществу. Титром раствора по титруемому компоненту называют массу этого компонента, эквивалентную массе титранта, содержащегося в 1 см3 раствора.

**Безразмерные концентрации**

1) Мольная доля

*Мольная доля* – это есть отношение количества вещества данного компонента (в моль), содержащегося в системе, к общему количеству вещества всех компонентов (в моль).

Если система состоит из двух компонентов, то мольная доля вычисляется по формуле:

где Мд – мольная доля;

n1 - количество молей первого компонента, равное отношению m1/M1;

n2 - количество молей второго компонента, равное отно-шению m2/M2.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ РАЗБАВЛЕНИЯ

Как в качественном, так и в количественном анализе очень часто пользуются растворами приблизительной концентрации. Например, в качественном анализе применяют раствор серной кислоты, молярная концентрация которого составляет около 1моль/л, или раствор NH3 с массовой долей его около 10 %. Такие растворы готовят из более концентрированных растворов путем их разбавления. Для этого предварительно рассчитывают, какой объем концентрированного раствора следует взять, чтобы, разбавив его водой или смешав с менее концентрированным раствором, получить раствор заданной концентрации. На практике при вычислении соотношений между смешиваемыми растворами или раствором и водой удобно пользоваться графическим приемом (*правилом креста*):

а х

\ /

b

/ \

c y

В схеме слева записывают числовое значение концентрации или массовой доли имеющихся растворов, один из которых более концентрированный. В центре записывают концентрацию или массовую долю раствора, который нужно приготовить. Из большего числа вычитают меньшее (по диагонали), и полученные числовые значения записывают справа. Например, а — b = у; с — b = х. Отношение чисел, записанных справа, указывает на соотношение масс или объемов, в котором необходимо смешать имеющиеся растворы, чтобы получить раствор требуемой концентрации или массовой доли.

Тем же приемом расчета пользуются и при разбавлении более концентрированных растворов водой до требуемой массовой доли (%) растворенного вещества.

Растворы с приблизительной концентрацией растворенного вещества называют концентрированным или разбавленным.

*Концентрированный* раствор - раствор с высоким содержанием растворенного вещества. Например, раствор серной кислоты 96 %- ный (в 100 г раствора содержится 96 г безводной H2SO4).

*Разбавленный* раствор - раствор с малым содержанием растворенного вещества по сравнению с содержанием растворителя. Например, раствор КСl. в котором на 1 л раствора приходится 2 г КСl.

## СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

С помощью количественного анализа решаются многообразные задачи, основными из которых являются следующие. Устанавливают атомные, молярные и эквивалентные массы веществ. Определяют количественное содержание компонентов (элементов, ионов или молекул), входящих в состав исследуемых веществ. Например, в руде, минеральном сырье (в известняке, глине, каолине и др.), сплавах, цементе, воздухе, воде и других объектах. Устанавливают, в каком соотношении находятся в исследуемом веществе его составные части, что играет важнейшую роль при оценке свойств веществ. Например, два минерала, широко используемых в производстве строительных материалов, - каолинит и пирофиллит - имеют одинаковый качественный состав, но свойства этих минералов резко отличаются, что объясняется различным содержанием, т. е. соотношением диоксида кремния, оксида алюминия и воды в каолините и пирофиллите.

На основании данных количественного анализа определяют качество веществ, которое зависит от количественного содержания основных компонентов и примесей. Это в свою очередь позволяет установить пригодность веществ к применению. Методами количественного анализа ведут химические исследования космических объектов, определяют присутствие токсичных веществ в продуктах питания, в окружающей среде, изучают состав почв и подбирают для них удобрения и т. д.

С помощью количественного анализа проверяют правильность ведения технологических процессов производства, проводя постадийный химический контроль. Ни один материал не поступает в производство и ни одна готовая продукция не выпускается без химического контроля. На основании данных химического анализа проводят технологические расчеты.

Результаты количественного анализа выражают в массовых долях (%). в молях на литр раствора, в молях на 1 кг растворителя и т. д. Часто при анализе указывают содержание не отдельных элементов, входящих в состав анализируемой пробы, а оксидов. Например, при анализе карбонатных пород (известняка, мела, кальцита) указывают массовую долю (%) не кальция, углерода и кислорода, а оксидов СаО и СО2. При анализе силикатных материалов определяют массовую долю (%) следующих оксидов: SiO2, Fe2O3, Al2O3, СаО, MgO. Na2O, К2O.

Иногда определяют не только общее содержание того или иного элемента (иона), но и формы нахождения его в исследуемом веществе. Например, при анализе руды и топлива специального назначения определяют не только общее содержание серы, но и содержание свободной (S°). сульфидной (S2-). Пиритной (SI-) и сульфатной (SO32-) серы.

Приступая к количественному анализу, необходимо знать качественный состав исследуемого вещества, так как на основании качественной характеристики можно правильно подобрать метод количественного анализа.

Количественный анализ выполняют как химическими, так и инструментальными методами. Химические методы основаны на реакции взаимодействия реагирующих веществ и измерении либо массы полученного продукта, либо объема реактива известной концентрации, израсходованного на взаимодействие с анализируемым веществом.

К химическим методам анализа относятся гравиметрический и титриметрический анализы. В гравиметрическом анализе важнейшее значение имеет точное измерение массы определяемого компонента, а в титриметрическом - точное измерение объема реактива известной концентрации, затраченного на данное определение.

## ПРАВИЛА ВЫЧИСЛЕНИЙ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

При проведении химического анализа необходимо очень внимательно выполнять вычисления. Математическая ошибка, допущенная в числовых значениях, равносильна ошибке в анализе.

Числовые значения можно разделить на точные и приближенные. К точным можно отнести, например, число выполненных определений, порядковый номер элемента в периодической системе. К приближенным числам можно отнести, например, измерение массы вещества или объема раствора в количественном анализе. Точность приближенного числа определяется количеством значащих цифр или числом десятичных знаков.

Значащими цифрами приближенного числа называются все его цифры, кроме нулей, стоящих слева от запятой, и нулей, стоящих справа после запятой. Нули, стоящие в середине числа, являются значащими цифрами. Например, в числе 427,205 шесть значащих цифр, в 0,00365 - три, в 244,00 - три.

Десятичными знаками числа называются все цифры, стоящие справа от запятой, отделяющей его целую часть. Например, в числе 49,204 три десятичных знака, в числе 235,00 - два, в числе 18,00365 - пять.

При проведении химического анализа точность вычислений определяется ГОСТом или ТУ (техническими условиями). В соответствии с требуемой точностью вычислений результаты анализа должны содержать определенное число значащих цифр или десятичных знаков. Так, количество десятичных знаков в гравиметрическом анализе при взвешивании на аналитических весах равно четырем (например, масса тигля равна 12.3618 г). В титриметрическом анализе при измерении объема раствора бюреткой точность составляет два десятичных знака (например, 15,25 см3), а при вычислении концентрации - четыре десятичных знака (например, 0,7512 моль) и т. д.

Если числа для выполнения расчета известны с большей степенью точности, а результат расчета требуется получить с меньшей степенью точности, тогда все данные округляют так, чтобы в них осталось на одну значащую цифру больше, чем их требуется получить в результате расчета. Например, число 0,0274866 можно округлить до 0,027487, если по ГОСТу или ТУ требуется получить четыре значащие цифры.

Приближенные числа округляют по правилу: если последняя цифра меньше пяти, то ее отбрасывают, если же она равна или больше пяти, то предпоследнюю цифру увеличивают на единицу. Например, имеем два числа: 0,86527 и 0,86534. При округлении соответственно получим: 0,8653 и 0,8653.

При вычислении результатов анализа необходимо учитывать точность, с которой ведут данные измерения. При сложении и вычитании в окончательном результате сохраняют не больше знаков после запятой, чем их имеется в наименее достоверном числе. Например, при вычислении молярной массы хлорида натрия NaCl находят в таблице относительную атомную массу натрия и хлора: натрия – 22,9898, хлора – 35,453. Так как относительная атомная масса натрия дана с точностью до четвертого знака, а хлора - с точностью до третьего, то относительную атомную массу натрия учитывают тоже с точностью до третьего знака. Молярная масса NaCl будет равна 58,442 г/моль.

Чтобы ускорить вычисления, рекомендуется пользоваться микрокалькуляторами, при этом необходимо округлять все результаты (как промежуточные, так и конечные) в соответствии с изложенными правилами. Если вычисление выполняют с большой степенью точности, то перед результатом ставят знак = (равно); в случае малой точности результата вместо знака равенства ставят знак ≈ (приблизительно равно). Вычисления, выполненные без учета приведенных правил, считаются неверными.

## ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Закон действующих масс (ЗДМ) : скорость химической реакции прямо пропорционально произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Скорость реакции в соответствии с ЗДМ:

где К – константа скорости, постоянная для данной реакции (при определенной температуре)

[] – обозначают концентрацию вещества в моль/дм3.

В случае обратимых реакций устанавливается подвижное химическое равновесие, при котором в системе одновременное присутствуют как исходные, так и образующие вещества.

*Химическим равновесием* называется такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны.

Скорость прямой реакции:

Скорость обратной реакции:

При химическом равновесии:

После преобразования получим:

Где - величина постоянная, которую обозначают через *К* и называют *константой равновесия.*

Константа равновесия показывает во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции при данной температуре.

Если К=1, то скорости прямой и обратной реакции равны.

Если К>1, то преобладает скорость прямой реакции.

Если К<1, то преобладает скорость обратной реакции.

## РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вещества, которые при взаимодействии с растворителем диссоциируют на электрически заряженные частицы – ионы, называют *электролитами.*

Отличительной особенностью раствора электролита является его способность проводить электрический ток.

Отношение числа молей распавшихся на ионы к общему числу молей растворенного электролита называется *степенью электролитической диссоциации (α).*

В зависимости от степени диссоциации все электролиты подразделяют на 3 группы:

- сильные;

- слабые;

- электролиты средней силы.

*Сильными* считают те электролиты, которые в растворах с молярной концентрацией эквивалента 0,01-0,1 моль/дм3 диссоциируют на 30 % и более. К ним можно отнести: HCl, H2SO4, HNO3, NaOH, KOH, Ca(OH)2, Ba(OH)2 большинство растворимых солей в воде.

*Слабые* электролиты диссоциируют в растворах не более чем на 3 %, среди них Н2СО3, Н2S, HCN, NH4OH и многие органические кислоты и основания.

*Электролиты средней силы -* от 3 до 30 %, такими электролитами являются H3PO4, H2SO3, H2C2O4 и некоторые соли тяжелых металлов в растворах.

*Электролитическая диссоциация*  - это обратимый процесс, приводящий к равновесию между недиссоциированными молекулами и диссоциированными ионами, поэтому к ней применим ЗДМ.

Ионизация слабого электролита протекает по схеме:

Если обозначить равновесную концентрацию недиссоциированных молекул [АВ], а концентрацию ионов соответственно [А+] и [В-], то константа равновесия примет вид:

Величина К называется  *константой диссоциации* электролита. Между константой диссоциации и степенью диссоциации слабого электролита существует взаимосвязь, которую можно выразить математически. Для этого обозначим концентрацию электролита распадающегося на 2 иона через *с,* а степень его диссоциации α, тогда концентрация каждого из образующего иона будет равна с∙α, а концентрация недиссоциированных молекул равна с∙(1-α), подставив эти обозначения в выражение константы диссоциации получим:

– закон разбавления Оствальда

Этот закон устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрации.

## АВТОПРОТОЛИЗ ВОДЫ

Процесс передачи протона от кислоты к основанию называется *протолизом,* а устанавливающееся при этом равновесие - *кислотно-основным* или *протолитическим.*

Диссоциация воды протекает по схеме:

Упрощенно можно записать:

Согласно ЗДМ:

Следовательно, как бы не изменялись концентрации ионов в воде или в разбавленном водном растворе их произведение остается практически постоянным – эту величину называют *ионным произведением воды.*

В зависимости от концентрации ионов растворы имеют различную среду. Обычно на практике среду раствора характеризуют не концентрацией водородных ионов, а так называемым водородным показателем рН. Он представляет собой десятичный вид концентраций водородных ионов взятых с обратным знаком.

1) *=10-7* моль/дм3 – нейтральная среда (рН=7);

2) >*10-7* моль/дм3 – кислая среда (рН<7);

3) *<10-7* моль/дм3 – щелочная среда (рН>7).

Прологарифмируем уравнение ионного произведения воды и поменяем знаки:

где ;;

рН+рОН=14;

рН=14-рОН

## СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В РАСТВОРАХ.

## КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ И ИОННАЯ СИЛА

Сильные электролиты в отличие от слабых полностью ионизированы в водных растворах. Для оценки способности ионов к химическим действиям в растворах сильных электролитов пользуются понятием активность, обозначаемой *а*.

Активность иона равно произведению его концентрации на коэффициент активность.

где f – коэффициент активности.

Он характеризует влияние электролитических сил на способность иона к химическим действиям.

Если f<1, то это значит, что движение иона в растворе замедленно.

Если f=1, то ион действует в растворе соответственно своей действительной концентрации, в этом случае а=с, однако, это наблюдается лишь в растворах слабых электролитов или в очень разбавленных растворах сильных электролитов. Чтобы учитывать влияние межионных сил в растворе введено понятие ионная сила раствора.

Ионная сила раствора (µ):

c1, c2, .., cn – концентрация различных ионов в растворе;

z1, z2,…, zn – заряды этих ионов.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

1. Раствор сильной кислоты

где Са – молярная концентрация кислоты

2. Раствор сильного основания

Св – молярная концентрация основания.

3. Раствор слабой кислоты

Пусть ]= х, [HAn]=

Прологарифмируем обе части и получим:

*=-*

pKa – показатель константы диссоциации слабой кислоты.

4. Раствор слабого основания

Пусть ]= х, [KtOH]=

*=-*

## БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ СВОЙСТВА

Растворы, рН которых почти не изменяется при добавлении небольших количеств сильных кислот или щелочей, а также от разбавления называется *буферными растворами* или *буферными смесями.*

Они представляют собой смеси электролитов, содержащих одноименные ионы. Различают кислые и основные буферные растворы.

*Кислый буферный раствор* представляет собой смесь слабой кислоты и её соли (CH3COOH + CH3COONa) ацетатный буферный раствор.

*Основный буферный раствор*  представляет собой смесь слабого основания и его соли (NH4OH + NH4Cl) – аммиачный буферный раствор.

Расчет рН кислого буферного раствора:

Сs – молярная концентрация соли.

Расчет рН основного буферного раствора:

Основные свойства буферных растворов:

1. Добавление незначительного количества кислоты или основания к буферному раствору изменяется его рН незначительно.

2. Разбавление буферного раствора не влияет на его рН.

3. То максимальное количество кислоты или основания при добавление которого рН буферного раствора изменяется на 1 называется *буферной емкостью*.

Буферная емкость тем больше, чем больше концентрация составляющих раствора.

## ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

*Гидролизом* солей называется взаимодействие ионов соли с водой приводящее к образованию слабого электролита.

Различают 4 типа гидролиза:

1. Соль образована сильной кислотой и сильным основанием. В реакцию гидролиза не вступает, среда нейтральная (рН=7).

2. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием. Такая соль гидролизуется по катиону, среда кислая (pH<7)

3. Соль образована слабой кислоты и сильным основанием. Такая соль гидролизуется по аниону, среда щелочная (рН>7)

4. Соль образована слабой кислотой т слабым основанием. Гидролиз идет по катиону, и по аниону. Среда нейтральная (рН=7).

*Усиление* гидролиза:

1. Повышение температуры;

2. Удаление из сферы реакции продуктов

*Подавление* гидролиза:

1. Понижение температуры;

2. Введение продукта реакции.

Количественно гидролиз характеризует степенью гидролиза солей, под которой понимают отношение концентрации гидролизованной части соли к общей концентрации её в растворе (выражают в %).

Степень гидролиза солей:

Кроме того процесс гидролиза солей характеризуют константой гидролиза, представляющий собой константу равновесия гидролитической реакции.

Константа гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой представляет собой отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабой кислоты, образующейся в результате гидролиза:

Константа гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

## СУЩНОСТЬ И МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В титриметрическом анализе количественное определение компонентов в исследуемом образце осуществляют точным измерением объема раствора одного или двух веществ, вступающих между собой в реакцию, концентрация одного из них обязательно должна быть точно известна.

Раствор, содержание растворенного вещества в котором точно известно, называется стандартным раствором или титрантом (титрованным).

При анализе чаще всего стандартный раствор помещают в измерительный сосуд, называемый бюреткой, и осторожно, маленькими порциями приливают его к исследуемому раствору до тех пор, пока тем или иным способом не будет установлено окончание реакции. Эта операция называется *титрованием*. При титровании затраченное количество (моль) стандартного раствора должно точно отвечать уравнению реакции и быть химически эквивалентно количеству (моль) определяемого компонента.

Момент окончания реакции в титриметрическом анализе называется точкой эквивалентности.

В этот момент количества прореагировавших веществ строго эквивалентны. Следовательно, при титровании необходимо точно установить точку эквивалентности (конец титрования). Точку эквивалентности фиксируют с помощью индикаторов, которые добавляют в исследуемый раствор перед титрованием. К ним относятся растворы метилового оранжевого, фенолфталеина, метилового красного и др., изменяющие окраску в момент окончания реакции. Иногда точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски раствора реагирующих веществ в момент окончания реакции, например, раствор KMnO4 в кислой среде при добавлении восстановителя обесцвечивается.

В настоящее время в химическом анализе более точно фиксируют точку эквивалентности с помощью индикаторов инструментального типа. В качестве инструментальных индикаторов используют приборы, фиксирующие pH, окислительно-восстановительный потенциал, электрическую проводимость раствора и другие свойства среды. Методы анализа, в которых используют инструментальные индикаторы, называют инструментальным или физико-химическим титрованием.

Титриметрический анализ в отношении скорости выполнения имеет большое преимущество по сравнению с гравиметрическим анализом. Время, требуемое для проведения анализа, измеряется минутами. Ускорение выполнения анализа достигается благодаря тому, что вместо взвешивания продукта реакции в титриметрическом анализе проводят измерение объема реактива, затрачиваемого на определение. Поэтому в химическом анализе большинство работ выполняют именно методами титриметрического анализа. Область применения титриметрического анализа значительно шире. чем гравиметрического, вследствие возможности применения самых разнообразных типов реакций: нейтрализации, окисления - восстановления, осаждения, комплексообразования и т. д. Тогда как в гравиметрическом анализе (методом осаждения) используется лишь реакция, сопровождающаяся выпадением осадка.

Точность титриметрического анализа ниже точности гравиметрического анализа, но она вполне допустима для выполнения производственных и научных исследовательских работ.

Методы титриметрического анализа классифицируют по типу химических реакций, применяемых для определения веществ, и по способу титрования.

В зависимости от типа реакций, используемых в титриметрическом анализе, различают следующие основные методы:

1) кислотно-основной метод, основанный на реакции нейтрализации;

2) метод окисления - восстановления (редоксметрия), в котором используется реакция окисления - восстановления;

3) метод осаждения, основанный на реакции, сопровождающейся образованием малорастворимого продукта реакции;

4) метод комплексообразования, основанный на реакции образования прочного комплексного соединения определяемого иона со стандартным раствором.

В зависимости от применяемого стандартного раствора указанные методы подразделяют на ацидиметрическое, алкалиметрическое, перманганатометрическое, йодометрическое, комплексонометрическое титрование и др. Например, перманганатометрия - стандартным раствором является перманганат калия и т. д.

Несмотря на то что число типов реакций в титриметрическом анализе велико, не все из них могут найти применение. Важно, чтобы реакции, используемые в анализе, соответствовали определенным требованиям:

1) реакция должна быть необратимой - практически должна протекать до конца;

2) реакция должна протекать строго в эквивалентных количествах и с достаточной скоростью, так как при медленно идущих реакциях практически невозможно точно фиксировать точку эквивалентности; точка эквивалентности должна точно и легко фиксироваться;

3) прибавляемый стандартный раствор должен расходоваться только на реакцию с определяемым компонентом, т. е. при титровании не должны протекать побочные реакции;

4) вспомогательные вещества, находящиеся в растворе, не должны мешать основной реакции.

Перечисленные требования к реакциям ограничивают область применения титриметрического анализа.

По способу титрования в химическом анализе используют следующие методы: метод прямого, обратного и заместительного титрования.

При *прямом титровании* раствор исследуемого вещества непосредственно титруют стандартным раствором. Например, раствор соляной кислоты титруют раствором гидроксида калия, (HCl + KOH → KCl + H2O), хлорид калия - нитратом серебра (KCl + AgNO3 → AgCl + KNO3).

*Обратное титрование* используют, если стандартный раствор не взаимодействует с исследуемым раствором или невозможно подобрать соответствующий индикатор. Тогда к исследуемому раствору добавляют заведомо в избытке определенный объем раствора третьего вещества известной концентрации, реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентном количестве. Избыток третьего вещества оттитровывают стандартным раствором. Например, при определении содержания галогенидов тиоцианатометрическим методом (метод осаждения) стандартный раствор KNCS или NH4NCS не реагирует с галогенид - ионами (С1-, I-, Вr-), определение их методом тиоцианатометрии (роданометрии) проводят косвенным путем - методом обратного титрования. При этом к определенному объему раствора соли галогенида приливают отмеренный бюреткой объем раствора AgNO3 известной концентрации в избытке. Часть AgNO3 реагирует с галогенид -ионами, образуя осадок, например AgCI. Непрореагировавший избыток AgNO3 оттитровывают стандартным раствором тиоцианата. По разности расходования AgNCS определяют, сколько его потребовалось на осаждение галогенид- ионов; исходя из этого, вычисляют содержание галогенидов в растворе (KCl + AgNO3 → КNO3 + AgCl↓, AgNO3 + NH4NCS → Ag NCS + NH4NO3).

*Заместительное титрование* применяют, когда:

1) определяемые ионы не взаимодействуют со стандартным раствором;

2) реагируют со стандартным раствором, но в нестехиометрическом соотношении. Тогда определяемые компоненты переводят в соединение, которое стехиометрически взаимодействует со стандартным раствором. Например, при определении окислителей методом йодометрии титрование осуществляют способом замещения. В коническую колбу с раствором окислителя добавляют Н2SО4 и раствор восстановителя KI. Протекает реакция с выделением эквивалентного количества йода I2. Выделившийся I2 титруют стандартным раствором тиосульфата натрия .Na2S2O3. На основании результатов титрования и закона эквивалентов вычисляют содержание окислителя или его ионов в исследуемом растворе.

Рассмотрим только прямое титрование.

Как при определении концентрации стандартных растворов, так и при выполнении анализов титрование проводят двумя способами: пипетированием и титрованием отдельных навесок.

Титрование способом *пипетирования* заключается в следующем: на аналитических весах взвешивают навеску исходного или анализируемого вещества, полностью переносят ее через воронку в мерную колбу, раствор разбавляют водой до метки. Колбу закрывают пробкой и тщательно перемешивают, осторожно перевертывая. Определенный объем (аликвотную часть) приготовленного таким образом раствора отбирают пипеткой, помещают в коническую колбу и титруют. Титрование проводят три раза и для расчета берут средний результат.

При титровании *отдельных навесок* поступают так: точную навеску исходного или исследуемого вещества, рассчитанную на одно титрование, взвешивают на часовом стекле или в стакане объемом 100-150 см3, растворяют в небольшом объеме воды (20-30 см3) и оттитровывают. При этом способе титрования необходимо брать не менее двух навесок и вычислять среднее значение из полученных результатов.

Способ отдельных навесок по сравнению со способом пипетирования более трудоемкий, но он более точен вследствие избежания ошибок, связанных с неточностью объема мерной колбы.

## ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМОВ. ПОДГОТОВКА МЕРНОЙ ПОСУДЫ

*Измерение объемов*. В титриметрическом анализе для точного измерения объемов жидкости применяют мерную посуду.

*Мерные колбы*. Они представляют собой плоскодонные колбы с длинным узким горлышком, на котором нанесена круговая метка. На колбе обозначены ее объем и температура, при которой измерялась вместимость колбы. Мерные колбы применяют для измерения объемов и приготовления растворов точной концентрации. Эти колбы изготавливают из химически и термически нестойкого стекла, поэтому в них нельзя хранить растворы в течение продолжительного времени или проводить какие-либо реакции, а также не разрешается их нагревать.

При пользовании мерной колбой необходимо колбу держать только за горлышко и выше метки, чтобы не изменить температуру раствора и колбы, иначе изменяется объем раствора. Раствор следует наливать так, чтобы вогнутый мениск поверхности жидкости находился на уровне метки колбы. При этом колбу надо держать так, чтобы метка находилась на уровне глаза.

*Бюретки.* Они представляют собой длинные узкие стеклянные трубки, калиброванные по длине на кубические сантиметры и их десятые доли с нулевым делением вверху. Нижняя часть бюретки заканчивается суженным концом, на котором имеется пришлифованный кран или при помощи резиновой трубки присоединена оттянутая в капилляр стеклянная трубка. Резиновую трубку закрепляют металлическим зажимом или вставляют стеклянный шарик, диаметр которого должен быть немного больше внутреннего диаметра трубки. Вместо шарика можно использовать гладкий кусочек стеклянной палочки длиной 7-8 мм. Если трубку слегка сжать в месте, где находится шарик, то образуется просвет, через который и вытекает жидкость из бюретки. Объем капли жидкости, вытекаемой из бюретки, зависит от диаметра отверстия капилляра и составляет обычно 0,02-0,05 см3. В нижней части бюретки с раствором не должно оставаться пузырьков воздуха, так как нельзя точно учесть их объем и объем жидкости, затраченной на титрование. Это приводит к ошибке в анализе. Если бюретка с краном, то, для того чтобы освободить нижний конец ее от пузырьков воздуха, открывают кран и с большой скоростью сливают жидкость. Эту операцию повторяют несколько раз. Если это не удается, тогда нижний конец бюретки погружают в фарфоровую чашку с раствором, открывают кран и через верхний конец засасывают жидкость, пока не исчезнут воздушные пузырьки. Если бюретка с наконечником, то для удаления пузырьков воздуха наконечник поднимают под небольшим углом и. оттянув резиновую трубку в месте шарика, выгоняют воздушные пузырьки сливаемым раствором.

Бюретки применяют для точного измерения небольших объемов жидкости и для титрования. При пользовании бюреткой необходимо выполнять следующие правила:

И работать только с чистой бюреткой:

1) работать только с чистой бюреткой;

2) укреплять бюретку в штативе строго вертикально;

3) перед каждым титрованием заполнять бюретку раствором до нулевого деления;

4) при всех отсчетах по бюретке глаз наблюдателя должен находиться строго на уровне мениска;

5) при титровании жидкость из бюретки выпускать очень медленно;

6) при измерении объемов окрашенных темных растворов отсчет ведут по верхнему мениску, а бесцветных - по нижнему. Важно, чтобы в каждой работе все отсчеты были выполнены одинаково.

*Пипетки*. Применяют их для точного отмеривания небольших объемов исследуемых или стандартных растворов. Пипетка представляет собой длинную стеклянную трубку с оттянутым концом объемом от 1 до 100 см3. На пипетке указаны ее объем и температура, при которой измерялся объем. На верхнем конце трубки нанесена кольцевая метка, до которой набирают отмеренную жидкость. Пипетки небольшой емкости от 1 до 10 см3 выпускают градуированными. По всей длине такой пипетки нанесены деления, указывающие объем в долях кубического сантиметра. Такими пипетками можно отмерить любой объем жидкости в пределах градуировки. Хранят пипетки в специальном штативе.

Перед употреблением чистые пипетки дважды ополаскивают раствором, которым будут ее наполнять. При наполнении пипетки нижний конец ее погружают глубоко в раствор, а через верхний конец осторожно засасывают жидкость выше метки на 1-2 см и быстро закрывают верхней конец влажным (смоченным водой) указательным пальцем правой руки, а в левой держат сосуд, из которого отбирают раствор. Осторожно приподнимая палец, дают жидкости по каплям стекать, пока нижний мениск не коснется метки. При этом *глаз наблюдателя должен быть на уровне метки*. Затем пипетку переносят в заранее приготовленный сосуд и, держа ее вертикально, дают жидкости вытечь. Выливать раствор в коническую колбу или стакан следует по стенке. Для удаления оставшейся жидкости в кончике пипетки, кончиком пипетки прикасаются к стенке сосуда и ждут несколько секунд. Не разрешается по технике безопасности удалять последнюю каплю жидкости выдуванием.

При работе с летучими и ядовитыми жидкостями (раствор аммиака, концентрированные кислоты, щелочи и пр.) категорически запрещается засасывать их ртом. В этом случае следует пользоваться обычными пипетками с грушей и другими приспособлениями.

По окончании работы пипетки ополаскивают несколько раз водопроводной водой и помещают в штатив. Верхний конец пипетки закрывают гильзой из фильтровальной бумаги.

*Мензурки и цилиндры*. Для отмеривания вспомогательных растворов, объемы которых не учитывают при вычислении результатов анализа, применяют цилиндры и мензурки. Очень удобны для работы цилиндры калиброванные одновременно на вливание (снизу вверх) и на выливание (сверху вниз).

*Подготовка мерной посуды*. При выполнении титриметрического анализа важнейшим условием является чистота измерительной посуды. Пользование недостаточно чистой посудой приводит к неверным результатам и к необходимости повторения анализа.

Мерную посуду моют теплой водопроводной водой, раствором хромовой смеси или стирального порошка.

Для проверки чистоты мерного сосуда его вытирают снаружи и заполняют доверху водой, если при этом мениск воды не имеет сферической формы, то сосуд не чистый. Затем медленно выливают воду. Если на внутренних стенках сосуда остаются капли воды или несмоченные пятна, то его обязательно нужно вымыть. Особенно внимательно нужно следить за чистотой горлышка мерной колбы, а в бюретке и пипетке - за чистотой всего объема (от верхнего края до конца нанесенных делений).

Мерные колбы моют при помощи ерша и моющего раствора, как и конические колбы. Бюретки моют так же. но только при помощи ерша с длинной ручкой (ерш для бюреток). Если ручка проволочная, то на нее надевают узкую резиновую трубку, иначе проволока будет царапать стенки бюретки.

При пользовании бюреткой с краном перед мытьем необходимо снять остатки старой вазелиновой смазки сухой тканью и жгутиками фильтровальной бумаги. Необходимо следить, чтобы вазелин не попал в трубку бюретки, иначе трудно будет ее отмыть. Вытерев кран, его вставляют обратно и закрепляют резиновым кольцом, чтобы он при мытье бюретки не мог выпасть и разбиться.

Бюретку погружают верхним концом в высокий стакан или цилиндр с моющим раствором, а через противоположный (узкий) конец грушей засасывают жидкость почти доверху, закрывают конец краном или зажимом и оставляют стоять 20-30 мин. (Не отмывающиеся бюретки можно оставить в моющем растворе на сутки.) Затем, открыв кран или зажим, сливают раствор в тот же стакан или цилиндр. После этого в бюретку вводят ерш и тщательно протирают им стенки. Затем ерш вынимают и бюретку ополаскивают 5-6 раз водопроводной водой и 2-3 раза дистиллированной. Вынимают кран или открывают зажим и дают стечь остаткам воды в подставленный стакан или колбу. Вынутую пробку крана просушивают фильтровальной бумагой, смазывают тончайшим слоем вазелина и вставляют в обойму крана. Подготовленная таким образом бюретка готова к употреблению.

Пипетки моют так же тщательно, как и бюретки. Для мытья внутренних стенок пипеток применяют медную проволоку диаметром 1 мм, на одном конце которой на расстоянии 10-20 мм делают насечки и наматывают немного шерстяной нитки. Таким «ершом», смоченным в моющем растворе, пипетки отмываются очень хорошо.

## 

## ПРОВЕРКА ВМЕСТИМОСТИ МЕРНОЙ ПОСУДЫ

При калибровании мерных колб, бюреток, пипеток на заводе могут быть допущены погрешности, выходящие за пределы допустимых. Поэтому перед пользованием мерной посудой необходимо проверить ее объем, особенно пипеток. Такую проверку называют калиброванием.

Объем измерительных сосудов проверяют по массе вмещаемой до метки (или выливаемой из них) дистиллированной воды при температуре весовой комнаты. Вода принимает температуру комнаты через 40-60 мин.

Проверка объема пипетки. Чистую пипетку наполняют точно до метки дистиллированной водой, полностью выливают ее в бюкс. масса которого с крышкой предварительно найдена на аналитических весах. Бюкс с водой закрывают крышкой и взвешивают. Определение повторяют три раза, находят е. от 1 до 4 капель жидкости (если объем 1 капли принять за 0,02 см3). При отмеривании по такой бюретке небольших объемов раствора (меньше 10 см3) без учета поправки ошибка может составить десятые доли процента.

При несоблюдении точности измерений объемов нельзя получить правильные результаты анализа, если даже все аналитические операции проводились с большой аккуратностью и точностью.

## МЕТОДИКА ТИТРОВАНИЯ

Чистую бюретку ополаскивают 1-2 раза раствором, которым ее будут заполнять, закрепляют зажимом к штативу и через воронку заполняют раствором немного выше нулевого деления. Налив раствор, воронку обязательно убирают из бюретки, иначе во время титрования с воронки будет стекать оставшаяся в ней жидкость и измерение объема окажется неточным. Выгоняют пузырьки воздуха из нижней части бюретки и уровень раствора доводят до нулевого деления.

Исследуемый раствор помещают в коническую колбу и для установления точки эквивалентности в колбу добавляют несколько капель индикатора, за исключением случаев, когда одно из реагирующих веществ само играет роль индикатора. В качестве индикатора применяют вещество, которое с одним из реагирующих соединений образует характерную окраску (например, крахмал в присутствии 12 окрашивается в синий цвет) или изменяет свою окраску в зависимости от pH раствора.

Титрование ведут сидя, правой рукой держат и вращают колбу с титруемым раствором, а левой управляют зажимом или краном бюретки. Сначала раствор из бюретки приливают быстро, вращая колбу, а по мере титрования его приливают все медленнее и к концу титрования по каплям до резкого изменения окраски раствора в колбе от одной капли добавленного из бюретки раствора. Чтобы легче заметить переход окраски раствора, колбу с титруемым раствором во время титрования помещают на стеклянную пластинку, под которую положена белая бумага, или на белую кафельную плитку. Чтобы убедиться в правильности окончания титрования, поступают следующим образом:

1) к оттитрованному раствору добавляют 1 каплю анализируемого раствора;

2) фиксируют объем раствора в бюретке и из нее к оттитрованному раствору добавляют 1 каплю раствора.

В обоих случаях цвет раствора в колбе должен резко измениться. Титрование каждого раствора проводят не менее трех раз. После каждого титрования находят по шкале бюретки объем израсходованного раствора, записывают его в лабораторный журнал. Результаты титрования не должны отличаться более чем на 0,05 см3 (1-2 капли). Для уменьшения ошибки используют бюретки, образующие капли маленького объема (0,02 см3 и меньше). Расчет ведут по среднему значению объема израсходованного раствора. Для облегчения установления точки эквивалентности титрование проводят в присутствии «свидетеля», приготовление которого описывается в лабораторных работах соответствующих методов титриметрического анализа.

## СТРУКТУРА, КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как известно, металлы имеют свойство терять электроны и, тем самым, образовывать катионы. Положительно заряженные ионы металлов могут находиться в окружении анионов или нейтральных молекул, образуя частицы, называемые комплексными и способные к самостоятельному существованию в кристалле или растворе. А соединения, содержащие в узлах своих кристаллов комплексные частицы, называются комплексными соединениями.

*Структура комплексных соединений*

1. Большинство комплексных соединений имеют внутреннюю и внешнюю сферы. Записывая химические формулы комплексных соединений, внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Например, в комплексных соединениях К[Al(OH)4] и [Ca(NH3)8]Cl2, внутренней сферой являются группы атомов (комплексы) - [Al(OH)4]- и [Ca(NH3)8]2+, а внешней сферой - ионы К+ и Сl– соответственно.

2. Центральный атом или ион внутренней сферы называют комплексообразователем. Обычно, в качестве комплексообразователей выступают атомы или ионы металлов с достаточным количеством свободных орбиталей – это p-, d-, f- элементы: Cu2+, Pt2+, Pt4+, Ag+, Zn2+, Al3+и др. Но это может быть и атомы элементов, образующих неметаллы. Заряд комплексообразователя обычно положительный, но также может быть отрицательным или равным нулю и равен сумме зарядов всех остальных ионов. В приведенных выше примерах комплексообразователями являются ионы Al3+и Ca2+.

3. Комплексообразователь окружен и связан σ-связью с ионами противоположного знака или нейтральными молекулами, так называемыми лигандами. В качестве лигандов в комплексных соединениях могут выступать такие анионы, как F– , OH–, CN–, CNS–, NO2–, CO32–, C2O42–и др., или нейтральные молекулы Н2О, NН3, СО, NО и др. В наших примерах это – ионы OH— и молекулы NH3. Количество лигандов в различных комплексных соединениях лежит в пределах от 2 до 12. А само число лигандов (число σ-связей) называется координационным числом (к.ч.) комплексообразователя. В рассматриваемых примерах к.ч. равно 4 и 8.

4. Заряд комплекса (внутренней сферы) определяется как сумма зарядов комплексообразователя и лигандов.

5. Внешнюю сферу образуют ионы, связанные с комплексом ионной или межмолекулярной связью и имеющие заряд, знак которого противоположен знаку заряда комплексообразователя. Числовое значение заряда внешней сферы совпадает с числовым значением заряда внутренней сферы. В формуле комплексного соединения записываются они за квадратными скобками. Внешняя сфера может и вовсе отсутствовать, в случае, если внутренняя сфера нейтральна. В приведенных примерах, внешнюю сферу образуют 1 ион K+ и 2 иона Cl- соответственно.

*Классификация комплексных соединений*

Основываясь на различных принципах, комплексные соединения можно классифицировать различными способами:

1. По электрическому заряду: катионные, анионные и нейтральные комплексы.

• Катионные комплексы имеют положительный заряд и образуются если вокруг положительного иона координированы нейтральные молекулы. Например, [Al(H2O)6]Cl3, [Ca(NH3)8]Cl2

• Анионные комплексы имеют отрицательный заряд и образуются, если вокруг положительного иона координированы атомы с отрицательной степенью окисления. Например, К[Al(OH)4], K2[BF4]

• Нейтральные комплексы имеют заряд равный нулю и не имеют внешней сферы. Они могут образоваться при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг центрального положительно заряженного иона отрицательных ионов и молекул.

2. По количеству комплексообразователей

• Одноядерные – комплекс содержит один центральный атом, например, K2[Be(SO4)2]

• Многоядерные — комплекс содержит два и более центральных атомов, например, [CrFe(NH3)6(CN)6]

3. По типу лиганда

• Гидраты – содержат акво-комплексы, т.е. в качестве лигандов выступают молекулы воды. Например, [Cr(H2O)6]Br3, [Co(H2O)6]Br2

• Аммиакаты – содержат аммин-комплексы, в которых в качестве лигандов выступают молекулы аммиака (NН3¬). Например, [Zn(NH3)4]Cl2, [Ag(NH3)2]Cl

• Карбонилы – в таких комплексных соединениях, в качестве лигандов выступают молекулы монооксида углерода. Например, [Ni(CO)4], .

• Ацидокомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов кислотные остатки как кислородсодержащих, так и бескислородных кислот (F–, Cl–, Br–, I–, CN–, NO2–, SO42–, PO43–и др., а также ОН–). Например, K4[Ni(CN)6], Na2[FeCl4]

• Гидроксокомплексы— комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы: K2[Zn(OH)4], Cs2[Sn(OH)6]

Комплексные соединения могут содержать лиганды, относящиеся к различным классам приведенной классификации. Например: К[Pt(H2O)3Br3], [Cr(NH3)4Br2]Br

4. По химическим свойствам: кислоты, основания, соли, неэлектролиты:

• Кислоты — H[AuBr4], H2[PtCl6]

• Основания — [Cu(NH3)4](OH)2,[Ag(NH3)2]OH

• Соли — Cs3[Al(OH)6], [Ni(H2O)4]Cl2

• Неэлектролиты — [Pt(NH3)2Cl2]

5. По количеству мест, занимаемых лигандом в координационной сфере

В координационной сфере лиганды могут занимать одно или несколько мест, т.е. образовывать с центральным атомом одну или несколько связей. По этому признаку различают:

• Монодентатные лиганды – это такие лиганды как молекулы Н2О, NH3, CO, NO и др. и ноны CN−, F−, Cl−, OH−, SCN−, и др.

• Бидентатные лиганды. К такому типу лигандов относятся ионы H2N—CH2—COO−, СО32−, SO42−, S2O32− , молекула этилендиамина H2N—CH2—CH2—H2N.

• Полидентатные лиганды. Это, например, органические лиганды, содержащие несколько групп — CN или -COOH (ЭДТА). Некоторые полидентантные лиганды способны образовать циклические комплексы, называемые хелатными (например, гемоглобин, хлорофилл и др.)

*Номенклатура комплексных соединений*

Чтобы записать формулу комплексного соединения, необходимо помнить, что, как и любое ионное соединение, вначале записывается формула катиона, а после – формула аниона. При этом, формулу комплекса записывают в квадратных скобках, где вначале записывают комплексообразователь, затем лиганды.

А вот несколько правил, следуя которым составить название комплексного соединения не составит никакого труда:

1. В названиях комплексных соединений, как и ионных солей, первым указывают анион, а затем – катион.

2. В названии комплекса сначала указывают лиганды, а после – комплексообразователь. Лиганды перечисляют в алфавитном порядке.

3. Нейтральные лиганды называются также, как молекулы, к анионным лигандам прибавляют окончание –о. В таблице ниже даны названия наиболее распространенных лигандов

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Лиганд** | **Название лиганда** | **Лиганд** | **Название лиганда** |
| H2O | *Аква* | O2- | *Оксо* |
| NH3 | *Аммин* | H— | *Гидридо* |
| CO | *Карбонил* | H+ | *Гидро* |
| NO | *Нитрозил* | OH— | *Гидроксо* |
| NO— | *Нитрозо* | SO42- | *Сульфато* |
| NO2— | *Нитро* | CO32- | *Карбонато* |
| N3— | *Азидо* | CN— | *Циано* |
| Cl— | *Хлоро* | NCS— | *Тиоционато* |
| Br— | *Бромо* | C2O42- | *Оксалато* |

4. Если количество лигандов больше единицы, то их число указывают греческими приставками:

2-ди-, 3-три-, 4-тетра-, 5-пента-, 6-гекса-, 7-гепта-, 8-окта-, 9-нона-, 10-дека-.

Если же в названии самого лиганда уже присутствует греческая приставка, то название лиганда записывают в скобках и к нему прибавляют приставку типа:

2-бис-, 3-трис-, 4-тетракис-, 5-пентакис-, 6-гексакис-.

Например, соединение [Co(en)3]Cl3 называют – трис(этилендиамин)кобальт(III).

5. Названия комплексных анионов оканчиваются суффиксом – ат

6. После названия металла в скобках указывают римскими цифрами его степень окисления.

Например, назовем следующие соединения:

• [Cr(H2O)4Cl2]Cl

Начнем с лигандов: 4 молекулы воды обозначаются как тетрааква, а 2 хлорид-иона – как дихлоро.

Далее указываем комплексообразователь – это хром и его степень окисления равна III.

Наконец, анионом в данном соединении является хлорид-ион.

Итак, полное название таково – хлорид тетрааквадихлорохрома(III)

• K4[Ni(CN)4]

Начнем с лигандов: в комплексном анионе содержится 4 лиганда CN—, которые называются тетрациано.

Далее указываем комплексообразователь – это никель и его степень окисления равна нулю.

Так как металл входит в состав комплексного аниона, то он называется никелат(0).

Итак, полное название таково – тетрацианоникелат(0) калия.

## КОМПЛЕКТ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМОВ

**Коллоквиум № 1**

1. Аналитическая химия. Состав и структура веществ;

2. Задачи химических анализов (качественный, количественный, структурный);

3. Методы анализа (химический, физический, физико-химический);

4. Гомогенная и гетерогенная системы;

5. Концентрации;

6. Массовая доля. Молярная масса.

**Коллоквиум № 2**

1. Раствор. Классификация растворов по растворимости;

2. Правило креста;

3. Концентрированный и разбавленный растворы;

4. Сущность и методы количественного анализа;

5. Правила вычислений в количественном анализе.

**Коллоквиум № 3**

1. Титриметрический анализ;

2. Основные методы в титриметрическом анализе;

3. Требования к реакциям в титриметрическом анализе;

4. Прямое, обратное и заместительное титрование;

5. Пипетирование и титрование отдельных навесок.

**Коллоквиум № 4**

1. Закон действующих масс. Химическое равновесие

2. Растворы электролитов

3. Автопротолиз воды

4. Сильные электролиты в растворах. Коэффициент активности и ионная сила

5. Определение рН растворов кислот и оснований

6. Буферные растворы и их свойства

7. Гидролиз солей

**Коллоквиум № 5**

1. Структура комплексных соединений

2. Классификация комплексных соединений

3. Номенклатура комплексных соединений

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

## «Приготовление растворов заданной **концентрации»**

Приборы и реактивы: бюретка на 25 мл, воронка, мерные колбы на 50 и 100 мл. пипетки на 10 мл и 2 мл. колбы конические для титрования, колба для слива, резиновая груша, ареометр.

*Навеска соли:*

Раствор HCI 0,1 Н (с точно известной концентрацией).

Раствор NaOH или КОН (концентрированный) с указанной концентрацией и плотностью.

Раствор метилоранжа ω=0,1 % и фенолфталеина ω=0,1 % в капельницах.

Цель работы: научиться готовить раствор с заданной концентрацией из навески соли и разбавлением концентрированных растворов. Овладеть методикой денсиметрии и кислотно-основного титрования.

*Задание:*

1. приготовить раствор из навески соли;
2. приготовить раствор КОН (или NaOH) заданной концентрации. Проверить концентрацию полученного раствора методом кислотно-­основного титрования.

*Ход работы:*

**Опыт 1. Приготовление раствора с заданной массовой долей из навески соли**

Получив у преподавателя задание на выполнение опыта, варианты заданий представлены в таблице 1, рассчитайте, сколько соли и воды потребуется для приготовления раствора заданной концентрации общим объемом 50 мл.

Необходимое количество соли перенесите в мерную колбу. Небольшими порциями вливайте воду в колбу при постоянном перемешивании. После растворения соли доведите раствор до метки.

Полученный раствор перелейте в цилиндр (на 50 мл) и ареометром измерьте его плотность.

**Таблица 1**

*Варианты индивидуальных заданий опыта 1*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| №  варианта | Название соли | Массовая доля соли. % | Плотность раствора теорет.. г/см3 |
| 1 | Сульфат натрия | 8 | 1,070 |
| 2 | Хлорид калия | 10 | 1,063 |
| 3 | Хлорид натрия | 10 | 1,070 |
| 4 | Сульфат натрия | 10 | 1,090 |
| 5 | Хлорид калия | 12 | 1,076 |
| 6 | Хлорид натрия | 12 | 1,085 |
| 7 | Сульфат натрия | 12 | 1,110 |
| 8 | Хлорид калия | 14 | 1,090 |
| 9 | Хлорид натрия | 14 | 1,100 |
| 10 | Хлорид калия | 16 | 1,104 |
| 11 | Хлорид натрия | 16 | 1,116 |

Оформление опыта 1

1) Название опыта;

2) Расчет массы соли;

3) Расчет погрешности эксперимента.

- (абсолютная погрешность);

- (относительная погрешность).

4) Используя величину плотности раствора - и ***ω*** (%), вычислите молярную, нормальную, моляльную концентрации полученного раствора, а также его титр и мольную долю соли в растворе. Полученные результаты представьте в виде таблицы 2.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Раствор | | | | Концентрации | | | | |
| Масса соли, г | Масса воды, г | ,  г/мл | ω,  % | СМ, моль/л | СН, моль/л | Т,  г/мл | Сm, моль/кг | Nсоли |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Опыт 2. Приготовление разбавленного раствора из концентрированного

Получить у преподавателя задание на выполнение опыта.

1. Рассчитать объем концентрированного раствора NaOH или КОН. необходимый для приготовления разбавленного раствора NaOH заданной концентрации, по следующему алгоритму:

1) рассчитать молярную концентрацию разбавленного раствора NaOH или КОН;

2) рассчитывают количество вещества (и) щелочи, необходимой для приготовления заданного раствора;

3) рассчитываю массу щелочи, соответствующую этому количеству;

4) используя массовую долю вещества в растворе(ч’ %), находят массу концентрированного раствора щелочи;

5) рассчитывают объем концентрированного раствора.

Необходимый объем концентрированного раствора отбирают пипеткой на 2 мл с помощью резиновой груши и качественного переносят в мерную колбу на 100 мл через воронку. Воронку ополаскиваю дистиллированной водой, затем раствор доводят до метки. Колбу закрывают резиновой пробкой и перемешивают полученный раствор.

2. С помощью пипетки на 10 мл отбирают пробы (аликвотные доли) в три конические колбы для титрования (по 10 мл приготовленного раствора в каждую колбу).

В каждую колбу добавляют индикатор. несколько капель фенолфталеина.

Аликвотные доли титруют раствором НС1 из бюретки. Для этого бюретку заполняют 0.1 Н раствором НС1 (титрантом) до нулевой отметки перед каждым титрованием. Объемы титранта пошедшие на титрование заносят в таблицу 3. Титруют сначала в присутствии метилоранжа, а затем фенолфталеина.

**Таблица 3**

*Результаты опыта*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Объем аликвотной доли анализируемого раствора V, мл | Индикатор | Объем титранта V, мл | Средний объем титранта V, мл |
| 1  2  3 |  |  |  |  |
| 1  2  3 |  |  |  |  |

Оформление опыта 2

1) Название опыта,

2) Расчет объема концентрированного раствора щелочи,

3) Обработка экспериментальных данных.

По результатам титрований находят средний объем титранта. Концентрацию приготовленного раствора щелочи находят используя закон эквивалентов:

4) Расчет погрешности

*-*(абсолютная погрешность);

- (относительная погрешность).

*Вывод:*

1) проанализировать погрешности эксперимента;

2) указать применение растворов, методов приготовления и определение их состава.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой закон лежит в основе титриметрического анализа? Приведите его математическую запись.

2. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым в титриметрическом анализе?

3. Какие титранты применяют в ацидиметрии и алкалиметрии?

4. Чем вызвана необходимость стандартизации раствора хлорводородной кислоты?

5. Какие первичные стандарты применяют при определении точной концентрации растворов кислот?

6. Напишите уравнение реакции, лежащей в основе стандартизации раствора НСl.

7. Что из себя представляют индикаторы, применяемые в методе кислотно-основного титрования? Приведите примеры кислотно-основных индикаторов.

8. Что называется интервалом перехода индикатора? От чего он зависит?

9. Какие индикаторы следует выбирать при определении следующих веществ ацидиметрическим титрованием: КОН, NH3, NaНСО3?

10. Какие индикаторы следует выбирать при определении следующих

веществ алкалиметрическим титрованием: HNO3, СН3СООН, НС1 и СН3СООН в смеси?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

## «Приготовление 0,1 н. раствори NaOH и определение его титра»

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

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

где - нормальная концентрация раствора щелочи, моль·экв/л;

V – объем раствора щелочи заданной концентрации, мл;

- молярная масса эквивалента NaOH.

Молярная масса эквивалента NaOH равна его молярной массе:

.

*Реактивы и оборудование:* NaOH марки ч.д.а. или х.ч.; 0,1%-ный раствор индикатора метилового оранжевого; 0,1 н. раствор НС1; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 200 мл; воронка; коническая колба вместимостью 250 мл; палочка стеклянная; стакан химический (V = 200 мл); фильтр беззольный «синяя лента»; технохимические весы.

*Ход анализа:*

Навеску щелочи, рассчитанную по формуле, увеличивают на 10 % и взвешивают на технохимических весах с точностью до 0,1 г. Навеску количественно переносят в стакан и растворяют в прокипяченной дистиллированной воде. Воду кипятят для освобождения от углекислого газа. Поскольку раствор щелочи содержит карбонат натрия, его удаляют, добавляя при перемешивании 5 мл 10 %- ного раствора ВаСl2. Через 10 мин раствор фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента» в мерную колбу. Осадок на фильтре промывают 2-3 раза водой и отбрасывают. Воронку омывают водой из промывалки и вынимают из колбы. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

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

NaOH + НС1 = NaCl + Н2O

ОН- + Н+ = Н2O

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

Полученные и необходимые для расчетов данные (по соляной кислоте) заносятся в отчёт. Они используются для расчета нормальности (CH(NaOH)), титра (ТNaOH) и поправочного коэффициента (KNaOH) раствора щелочи по формулам:

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

## «Кислотно-основное титрование. Приготовление и стандартизация соляной кислоты»

*Цель работы*: Научиться рассчитывать количество концентрированной кислоты, необходимое для приготовления стандартного раствора заданной концентрации.

*Задачи работы:*

1. Знакомство с техникой количественного определения веществ титриметрическим методом.

2. Приобретение навыков приготовления растворов заданной концентрации.

3. Приобретение навыков работы на аналитических весах.

4. Усвоение методики расчета и обработки результатов титриметрических определений.

*Обеспечивающие средства:*

1. Аналитические весы
2. Бюретка на 25 мл
3. Пипетка на 10 мл
4. Колба коническая на 250 мл, 3 шт.
5. Мерные колбы на 100 и 250 мл
6. Воронка
7. Ареометр
8. Часовое стекло
9. Бура Na2B407·10Н2О, х.ч.
10. НС1 конц.
11. Метиловый оранжевый

*Задание:* Приготовить рабочий раствор HCI из концентрированного раствора. Рассчитать навеску и взвесить на аналитических весах тетраборат натрия (буру). Провести стандартизацию раствора кислоты по стандартному раствору буры. Провести статистическую обработку аналитических данных.

*Технология работы:* Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту. Реакции кислотно-основного взаимодействия характеризуются высокой скоростью, протекают строго стехиометрически. В основе кислотно-основного титрования лежит реакция:

Н+ + ОН- = Н2О.

В качестве рабочих растворов используют растворы сильных кислот (НС1, H2SО4 и т.д.) концентрации от 0,05 до 1 моль/л или сильных оснований (NaOH, КОН и т.д.) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут долго храниться без изменения. Растворы щелочей также устойчивы, однако их следует хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают углекислый газ из воздуха.

Точную концентрацию титрованных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартных (установочных) веществ. Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия (сода) или декагидрат тетраборат натрия (бура).

Na2B4О7 + 2НС1 + 5Н2О = 2NaCl + 4Н3ВО3

Таким образом, на 1 моль буры при титровании расходуется 2 моль Н+ и молярная масса эквивалента буры равна:

Мэ(Nа2В407·10H2O)=l/2M(Na2B4O7 ·10Н2О) = 381,4/2 = 190,7 г/моль.

Раствор щелочи стандартизируют по гидрофталату калия, щавелевой кислоте, бензойной кислоте и т.д.

Если молярная концентрация эквивалента кислоты точно известна, этот раствор можно использовать для установления концентрации щелочи и наоборот.

Точку эквивалентности определяют экспериментально при помощи индикаторов.

*Ход эксперимента*

1)Приготовление 250 мл рабочего раствора 0,1н НС1. Вычисляют массу кислоты, которая необходима для приготовления раствора:

m(НС1)=Сэ(НС1)· Мэ(НС1)· *V*

Рабочий раствор готовят из концентрированной соляной кислоты. Измеряют плотность концентрированной кислоты ареометром и по справочнику находят массовую долю кислоты в растворе при соответствующей плотности. Вычисляют массу раствора кислоты, необходимую для приготовления рабочего раствора:

Пересчитывают найденную массу раствора на объем:

Отмерив вычисленный объем концентрированной кислоты пипеткой, разбавляют кислоту дистиллированной водой в мерной колбе на 250 мл. Для определения точной концентрации кислоты готовят стандартный раствор буры.

2) Приготовление 100 мл стандартного раствора 0,1н тетрабората натрия (буры). Рассчитывают величину навески, необходимой для приготовления данного раствора:

m(буры)=Сэ(буры)·Mэ(буры)·V

Предварительно взвешивают сначала на технических весах, а затем на аналитических часовое стекло. Вычисленное количество буры (приблизительно) помещают на часовое стекло и взвешивают на аналитических весах. По разности массы часового стекла с навеской и без навески находят точную массу буры. Далее осторожно пересыпают тетраборат натрия через сухую воронку в мерную колбу на 100 мл. Струей воды хорошо смывают буру из воронки в колбу. Заполняют колбу водой на 2/3 объема, вынимают воронку, перемешивают содержимое колбы и подогревают для полного растворения буры. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и разбавляют его до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, много раз перевертывая и встряхивая колбу, предварительно закрыв ее пробкой.

Вычисляют титр и нормальность приготовленного раствора буры:

3) Стандартизация раствора соляной кислоты.

Приготовив нужные растворы приступают к установлению титра и нормальности кислоты по тетраборату натрия. Бюретку для титрования заполняют приготовленным раствором кислоты, затем подставив под нее стакан и приоткрыв зажим, заполняют нижнюю часть бюретки так, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. После этого устанавливают уровень раствора в бюретке на нуле.

Далее в чистую коническую колбу переносят пипеткой 10 мл приготовленного раствора буры и добавляют одну каплю раствора метилового оранжевого. Колбу с раствором буры ставят под бюретку на лист белой бумаги и понемногу приливают из бюретки раствор НС1, непрерывно помешивая жидкость плавным круговым движением колбы. Нужно уловить момент, когда от одной капли соляной кислоты первоначально чисто желтый раствор приобретет чуть розоватый оттенок. Добившись перемены окраски от одной капли соляной кислоты, делают отсчет по бюретке и записывают его. При отсчете необходимо, чтобы глаза наблюдателя были на уровне мениска.

Точное титрование следует повторить не менее трех раз, каждый раз беря новую порцию раствора буры и устанавливая уровень жидкости в бюретке на нуле.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

## «Установка титра и нормальности раствора перманганата калия по

## оксалату натрия»

Марганцовокислый калий обычно содержит незначительные количества различных примесей, главной из которых является оксид марганца (IV), образующийся при восстановлении перманганата калия. Концентрация растворов КМп04 в процессе хранения медленно изменяется. Поэтому раствор перманганата калия точно заданной концентрации обычно не готовят непосредственно из точной навески. Нормальность раствора устанавливают с помощью щавелевой кислоты или оксалата натрия.

Реакция окисления оксалата натрия (Na2C204) перманганатом калия протекает по уравнению:

5 Na2C2O4 + 2 KMnO4 + 3 H2SO4 = 2 MnSO4 +K2SO4 + 5 Na2CO3 +5 CO2 + 3H2O

|  |  |
| --- | --- |
| C2O42- - 2 ē → 2CO2 | 5 |
| MnO4-+5ē +8H+ → Mn2+ +4H2O | 2 |

2 MnO4-+5 C2O42-+ 16 H+→ 2Mn2+ +8H2O +2CO2

Анионы перманганата очень медленно реагируют с оксалат-ионами. Первые капли раствора КМп04 при титровании очень медленно обесцвечиваются, а по мере накопления в растворе Мn2+ реакция идет значительно быстрее. Это объясняется тем, что перманганат калия быстро реагирует с Мn2+ , образуя промежуточные оксиды, которые быстро реагируют со щавелевой кислотой, особенно при нагревании. Реакции, в которых катализаторами выступают продукты реакции (в данном случае ионы Мn2+ ), называются автокаталитическими.

*Реактивы и оборудование:* анализируемый раствор КМnO4 (приблизительно 0,1 н.); оксалат натрия; 25%-ный раствор H2SO4; мерная колба вместимостью 250 мл; пипетки; бюретка вместимостью 25 мл со стеклянным краном; коническая колба вместимостью 250 мл; водяная баня; технохимические весы; аналитические весы.

*Ход анализа*

Для установления титра и нормальности раствора КМПО4 готовится 0,1 н. раствор оксалата натрия. Для этого используется оксалат натрия, полученный перекристаллизацией соли и высушиванием ее при 105 - 110 °С. Точную навеску оксалата натрия массой около 1,65 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 мл и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования помещают 10 - 15 мл раствора серной кислоты, пипеткой переносят в колбу аликвотную часть оксалата натрия. Раствор нагревают на водяной бане до 85 - 90 °С. При нагревании раствора на плитке вода испаряется и на стенках колбы на границе раствора с воздухом образуется пленка сухой щавелевой кислоты, которая может разлагаться вследствие перегрева верхней части колбы горячим воздухом.

Раствор перманганата помещают в бюретку и устанавливают уровень на нулевом делении по верхнему мениску. Титрование ведут, добавляя по капле рабочий раствор к горячему раствору оксалата натрия, причем следующую каплю раствора КМnO4 прибавляют лишь после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли.

Сначала обесцвечивание идет довольно медленно. Постепенно скорость реакции возрастает (по мере накопления ионов марганца в растворе). Конец титрования определяют по появлению не исчезающей в течение 30 с светло- розовой окраски. По бюретке отсчитывают объем израсходованного перманганата калия и рассчитывают нормальность (CH (KMnO4)) и титр (Т(KMnO4)) раствора KMnO4.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

## «Определение содержания в воде карбонатов щелочных металлов»

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

Na2CO3 + H2O → NaOH + NaHCO3

При совместном присутствии щелочи и карбонатов титрование производят соляной кислотой, устанавливая две точки эквивалентности по двум индикаторам: фенолфталеину и метиловому оранжевому. Сначала кислота нейтрализует щелочь (реакция 1) и половину карбоната натрия (реакция 2), переводя его в гидрокарбонат натрия:

NaOH +HCl → NaCl + H2O (1)

Na2CO3 + HCl → NaCl + NaHCO3 (2)

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

NaHCO3 + Н2O = NaOH + Н2O + СO2 (3)

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

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

NaHCO3 + НС1 → NaCl + Н2O + СO2 (4)

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

*Реактивы и оборудование:* 0,1%-ный раствор индикатора метилового оранжево; 0,1%- ный раствор индикатора фенолфталеина; 0,1 н. раствор HCI;

пипетка вместимостью 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; коническая колба вместимостью 250 мл.

*Ход анализа*

Студенту выдается 100 мл раствора, содержащего карбонат натрия и продукты его гидролиза. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой точно отмеренный объем анализируемого раствора, добавляют 3-4 капли раствора фенолфталеина и титруют из бюретки 0,1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора. По бюретке отсчитывают точный объем (V|) соляной кислоты, израсходованный на титрование анализируемого раствора с фенолфталеином.

Затем в эту же колбу прибавляют 2-3 капли метилового оранжевого и продолжают медленно титровать раствор соляной кислотой из той же бюретки до изменения окраски раствора из той в оранжевую. Перед титрованием с метиловым оранжевым нельзя доводить объем кислоты в бюретке до нуля! Отсчитывают по бюретке объем соляной кислоты (Н2), израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым.

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

Рассчитывают содержание карбонатов натрия (gl) и свободой щелочи (g2) в граммах по формулам:

где - нормальность рабочего раствора соляной кислоты, моль экв/л;

- поправка к нормальности рабочего раствора соляной кислоты;

Vk - 100 мл - объем раствора, выданный для анализа;

Va - объем аликвоты, т. е. вместимость пипетки, выданной для анализа, мл;

- молярная масса эквивалента NaOH, г/моль;

- молярная масса эквивалента Na2CO3, г/моль/

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

## «Определение перманганатной окисляемости воды природного водоема»

Перманганатная окисляемость воды является важной характеристикой питьевых вод, а также вод рек, защищенных от попадания промышленных сточных вод, поскольку при загрязнении последними перманганатная окисляемость не соответствует полному содержанию органических примесей в воде. Окисление проводят раствором КМnO4 в кислой среде

МnO4-+8Н+ + 5ē→ Mn2+ + 4Н2О

Перманганат калия добавляют к анализируемой воде в избытке. Избыток перманганата калия взаимодействует с вводимой в раствор щавелевой кислотой по уравнению реакции

5 H2C2O4 + 2 KMnO4 + 3 H2SO4 = 2 MnSO4 +K2SO4 + 5 CO2 + 8H2O

2 MnO4-+5 C2O42-+ 16 H+→ 2Mn2+ +8H2O +10CO2

Щавелевую кислоту, не вступившую в реакцию, оттитровывают перманганатом калия.

*Реактивы и оборудование:* 40%-ный раствор H2SO4; 0,01 н. раствор КМnO4; 0,01 н. раствор щавелевой кислоты; пипетка; бюретка вместимостью 250 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; электроплитка.

*Ход анализа*

100 мл исследуемой воды отмеряют пипеткой, вносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 5 мл раствора серной кислоты, приливают 10 мл 0,01 н. раствора перманганата калия и, накрыв колбу часовым стеклом, нагревают смесь до кипения. Смесь кипятят в течение 10 мин (время кипячения установлено ГОСТом). Часть прибавленного перманганата калия расходуется при кипячении на окисление органических примесей воды. Окраска раствора светлеет. Если раствор полностью обесцветился, следовательно, количество добавленного раствора перманганата калия было недостаточным. Опыт следует повторить, увеличив объем вносимого в анализируемую воду перманганата калия. Колбу снимают с электроплитки, вносят в неточно 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и смесь хорошо взбалтывают. Раствор обесцвечивается, так как щавелевая кислота взаимодействует с избытком перманганата калия, не израсходованного на окисление органических примесей воды. Обесцвеченный горячий раствор титруют 0,01 н. раствором перманганата калия до появления устойчивой светло-розовой окраски.

Таким образом, раствор перманганата калия прибавлялся к исследуемой воде дважды - в начале и в конце опыта, когда раствор КМnO4 выступал в качестве титранта щавелевой кислоты. Поэтому в холостом опыте определяется количество раствора перманганата калия, необходимого для окисления 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты. Для этого нагревают до кипения 100 мл дистиллированной воды, подкисляют 5 мл серной кислоты, снимают колбу с нагревательного прибора, добавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и титруют раствором перманганата калия до появления светло-розовой окраски.

Перманганатную окисляемость воды *х* (мг O2 на 1 л Н20) рассчитывают по формуле:

где -общий объем 0,01 н. раствора перманганата калия, добавленного в пробу воды при определении, мл;

V - объем 0,01 н. створа перманганата калия, израсходованный на окисление мл 0,01 н. раствора щавелевой, мл;

- нормальность раствора перманганата калия, моль·экв/л;

V2 -объем исследуемой воды, взятый для определения, мл;

8 - молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

## «Комплексонометрическое определение жесткости воды»

Вода природных источников содержит ряд катионов (Са2+ , Mg2+ , Fe2+ , Fe3+, Zn2+ и др.), способных образовывать достаточно прочные внутрикомплексные соединения с трилоном Б. 1 моль эквивалента трилона Б всегда связывает 1 моль эквивалента металла, независимо от степени его окисления.

Комплексные соединения (комплексонаты), образуемые трилоном Б с катионами, присутствующими в воде, имеют различную прочность, количественно выражаемую величиной константы нестойкости. Константа нестойкости (А) - это константа диссоциации комплексоната, и чем меньше ее величина, тем устойчивее комплекс. Удобнее прочность комлексных соединений выражать величиной, равной отрицательному логарифму константы нестойкости (рК).

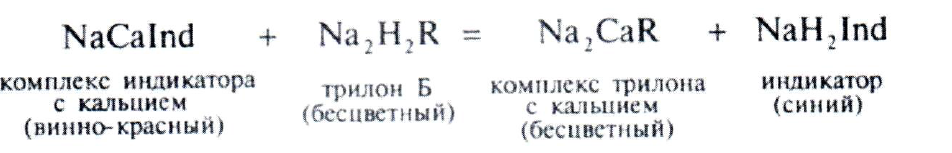
При определении одного из катионов, присутствующих в воде, необходимо обязательно учитывать значения рК комплеконатов сопутствующих катионов будут больше рК комлексоната определяемого катиона, то эти катионы будут мешать при титровании раствора трилоном Б. Катионы, мешающие определению анализируемого катиона, должны быть удалены из воды (обычно осаждением) или маскированы переводом в бесцветные устойчивые комплексы.

Жесткость воды обычно выражают числом ммоль эквивалентов кальция и магния в 1 л воды. При их определении сопутствующие катионы должны отсутствовать.

При добавлении к воде, содержащей только катионы Са2+ и Mg2+, металлоиндикатора эриохрома черного Т раствор окрашивается в винно­красный цвет, pH раствора должен быть выше 9. Не надо добавлять много индикатора, чтобы связать все катионы кальция и магния. Достаточно добавить небольшое количество индикатора, чтобы связать часть катионов кальция и магния до появления розовой или винно-красной окраски раствора.

При титровании анализируемого раствора трилоном Б в эквивалентной точке, когда полностью разрушаются комплексы металлоиндикатора с Са2+ и Mg2+, появляется синяя окраска самого индикатора.

При определении Са2+ протекает реакция:



При выборе концентрации раствора трилона Б следует ориентироваться на предполагаемую жесткость воды:

при жесткости воды выше 20 ммоль экв/л проба титруется 0,1 н. раствором трилона Б;

при жесткости воды 0,5-20 ммоль экв/л проба титруется 0,05 н. раствором трилона Б;

при жесткости воды ниже 0,5 ммоль экв/л проба титруется 0,01 н. раствором трилона Б;

*Реактивы и оборудование:* раствор трилона Б; аммиачно-хлоридный буферный раствор; раствор индикатора эриохрома черного Т или сухая индикаторная смесь эриохрома черного Т и хлорида натрия (1:100); пипетка вместимостью 100 мл; бюретка вместимостью 25 мл; коническая колба вместимостью 250 мл.

*Ход анализа*

Для определения общей жесткости воды аликвотную часть анализируемой пробы пипеткой переносят в коническую колбу, добавляют 5 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора и 7 - 8 капель индикатора. Если используется сухая индикаторная смесь, то она вносится в анализируемый раствор на кончике шпателя. Содержимое колбы тщательно перемешивается до полного растворения индикатора. Пробу титруют раствором трилона Б до изменения окраски титруемого раствора из винно­красной в синюю.

Титрование проводят медленно, непрерывно перемешивая анализируемую пробу воды.

Жесткость воды (Жобщ, ммоль экв/л) рассчитывается по формуле

Где: - нормальность раствора трилона Б, моль экв/л;

К - поправка к нормальности раствора трилона Б;

- объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование анализируемой пробы воды, мл;

V - объем пробы воды, взятой на анализ, мл.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

## «Окислительно-восстановительное титрование.

## Иодометрическое определение меди»

*Цель работы:* Научиться определять содержание меди методом редоксметрии.

*Задачи работы:*

1. Знакомство с методом йодометрического окислительно­восстановительного титрования.
2. Определение содержания меди в растворе соли меди.
3. Усвоение методики вычисления результатов титриметрических определений.

*Обеспечивающие средства:*

1. Аналитические весы
2. Бюретка на 25 мл
3. Мерный цилиндр на 100 мл
4. Колба коническая на 250 мл, 3 шт
5. Пипетка на 10 мл
6. Воронка
7. Крахмал, 1 %
8. KI, 20 %
9. H2S04, 2н.
10. Na2S203
11. Анализируемый раствор CuS04

Задание: Установить концентрацию тиосульфата натрия по бихромату калия. Оттитровать образцы исследуемого раствора сульфата меди методом заместительного иодометрического титрования. Рассчитать содержание ионов меди в анализируемом растворе. Провести статистическую обработку аналитических данных.

Технология работы: К методам окислительно-восстановительного титрования относят определения, в основе которых лежат реакции окисления-восстановления, связанные с переходом электронов от одного иона (молекулы) к другому. Вещество, теряющее электроны, в этих реакциях является восстановителем, а приобретающее - окислителем.

Иодометрический метод анализа основан на окислительно­восстановительных процессах, связанных с восстановлением I2 до I- ионов или с окислением I-ионов до I2:

I2 + 2 ē→ 2 I-

Иодометрически можно определять окислители, восстановители, кислоты и вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но взаимодействующие с окислительно-восстановительными системами. Иодометрическое определение меди основано на реакции:

2Cu2+ + 4 I-→ 2CuI (тв.) + I2

В результате реакции образуется эквивалентное содержанию меди количество йода. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия:

I2 +2 S2O32- → S4O62- + 2 I-

Таким образом, Сu2+ замещают на йод, который оттитровывают и, тем самым, определяют содержание меди. Существенное значение для протекания реакции имеет концентрация йодида, которая в 4-5 раз должна превышать требуемую по стехиометрии, и кислотность раствора. Необходимо создание слабокислой среды, так как в нейтральных растворах ионы меди гидролизуются.

Точку эквивалентности определяют при помощи индикатора - крахмала, который образует с йодом комплексное соединение ярко-синего цвета.

*Ход эксперимента*

1. Установка титра рабочего раствора Na2S203 по стандартному раствору К2Сr207

Бюретку для титрования заполняют раствором Na2S2O3 и устанавливают уровень раствора в бюретке на нуле. В коническую колбу для титрования отмеряют мерным цилиндром 5 мл 20 % KI и 10 мл 2н H2SO4. К полученной смеси добавляют пипеткой 10 мл раствора К2Сr2O7, накрывают колбу часовым стеклом и для завершения реакции оставляют смесь на 5 минут в темноте. Затем в колбу прибавляют 50 мл воды и приступают к титрованию раствора тиосульфатом. Сначала титруют без индикатора. Когда окраска раствора из темно-бурой превратится в бледно-желтую прибавляют 5-6 капель крахмала и продолжают титровать до перехода синей окраски в бледно зеленую от одной капли тиосульфата. Добившись перемены окраски от одной капли тиосульфата, делают отсчет по бюретке и записывают его. При отсчете необходимо. чтобы глаза наблюдателя были на уровне мениска. Точное титрование повторяют не менее трех раз.

Зная объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование бихромата калия, находят нормальность (молярную концентрацию эквивалента) раствора Na2S2O3.

1. Определение содержания меди

В коническую колбу для титрования наливают мерным цилиндром 5 мл 20 % KI и 10 мл 2н H2SO4. К полученной смеси добавляют пипеткой 10 мл анализируемого раствора соли меди, накрывают колбу часовым стеклом и для завершения реакции оставляют смесь на 5 минут в темноте. Затем в колбу прибавляют 50 мл воды и приступают к титрованию раствора тиосульфатом, прибавляя по-прежнему раствор крахмала (5-6 капель) в самом конце титрования, когда раствор со взмученным в нем осадком будет иметь бледно-желтую окраску. Синяя окраска жидкости должна исчезнуть от одной капли тиосульфата. Добившись перемены окраски, делают отсчет по бюретке и записывают его. Титрование повторяют не менее 3 раз. Результаты заносят в таблицу. Вычисляют содержание меди в анализируемом растворе.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

## «Определение ХПК воды природного водоема методом Хроматометрии»

ХПК (химическое потребление кислорода), или дихроматная окисляемость, - важнейший показатель качества воды. ХПК характеризует степень загрязнения воды органическими примесями, в том числе трудно окисляемыми. Определение ХПК проводят окислением примесей исследуемой воды дихроматом калия, который восстанавливается до солей хрома (III).

Для определения концентрации дихромата калия в растворе используют соль Мора Fe(NH4)2(SO4)2·6H2O. Процесс протекает по уравнению реакции:

K2Cr2O7 +6Fe(NH4)2(SO4)2 + 7H2SO4 → Cr2(SO4)3 + 6(NH4)2SO4 + K2SO4 + 3Fe2(SO4)3 + 7H2O

Зная концентрации дихромата калия до и после окисления, можно рассчитать, сколько дихромата калия (в пересчете на кислород) израсходовано на окисление примесей воды.

*Реактивы и оборудование:* 0,25 н. раствор К2Сr207. сульфат ртути (II); сульфат ребра; концентрированная серная кислота; концентрированная фосфорная кислота; 0,25 н. раствор соли Мора; 1%-ный раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте; пипетки; бюретка; коническая колба вместимостью 200 мл.

*Ход анализа*

В коническую колбу вносят пипеткой 10 мл исследуемой воды, приливают пипеткой 5 мл 0,25 н. раствора К2Сr207 прибавляют 1 г сульфата ртути (II) для связывания ионов хлора и 0,4 г сульфата серебра (катализатор процесса окисления). Затем доливают 30 мл концентрированной серной кислоты (раствор вследствие добавления концентрированной H2SO4 нагревается), смесь кипятят два часа с обратным холодильником, затем раствор охлаждают, прибавляют 3-4 капли 1%-ного раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и титруют смесь 0,25 н. раствором соли Мора до изменения окраски индикатора. В аналогичных условиях проводят титрование 5 мл 0,25 н. раствора К2Сr207 раствором соли Мора (глухой опыт).

Дихроматную окисляемость воды рассчитывают по формуле

Где: х - химическая потребляемость кислорода, мг 02 на 1 л воды;

-объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование 5 мл 0,25 н. раствора К2Сr2О7 (в глухом опыте), мл;

V2 - объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование пробы исследуемой воды, мл;

- нормальность раствора соли Мора, моль экв/л;

8 - молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

## «Измерений массовых концентраций кальция и магния в оборотной воде»

*Цель работы:*

Проведение анализа вод систем оборотного водоснабжения, содержащих, мг/дм3

кальция от 8,0 до 500

магния от 5,0 до 300

*Метод измерений:*

Метод основан на последовательном титровании раствором трилона Б ионов кальция при рН > 12,0 и ионов магния при рН=9,5-10,0 в присутствии индикатора хромовый темно-синий. При этом окраска, образованная свободными ионами кальция и магния с индикатором, изменяется от малиновой в фиолетово-синюю.

Реакция, протекающая при титровании кальция и магния, описывается следующим уравнением



Нечеткий переход окраски индикатора наблюдается в присутствии металлов, комплексы которых с индикатором более прочны, чем с трилоном Б. Определению кальция и магния мешают фосфаты (более 75 мг/дм3), железо (II и III) (более 20 мг/дм3), медь (более 2 мг/дм3), марганец (более 10 мг/дм3), цинк, свинец, алюминий, олово (более 5 мг/дм3). Для повышения порога мешающих концентраций железа, алюминия, меди, марганца, титрование проводят в присутствии солянокислого гидроксиламина.

*Приборы и реактивы:*

* Колбы конические цилиндры,
* пипетки,
* бюретки,
* динатриевая соль этилендиамин - N,N,N’,N' – тетрауксусной кислоты
* кислота соляная гидроксид аммония аммония хлорид
* хромовый темно-синий (индикатор) вода дистиллированная
* спирт этиловый ректификованный технический натрия гидроксид
* гидроксиламин гидрохлорид (гидроксиламинсолянокислый).

*Выполнение измерений*

1. кальция

В коническую колбу вместимостью 250 см' вносят с помощью цилиндра (20-50) см' перемешанной анализируемой пробы. Объем пробы доводят до 50 см3 дистиллированной водой, добавляют 2,0 см3 раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией c(NaOH)= 1 моль/дм3, 5 капель раствора солянокислого гидроксиламина, (0,05-0,1) г сухой смеси индикатора хромового темно-синего и титруют раствором трилона Б с молярной концентрацией c(H2V2)=0,05 моль/дм3 до первого изменения малиновой окраски в фиолетово-синюю. Записывают объем титранта (V1), израсходованный на титрование кальция.

1. магния

Оттитрованный по 1 раствор в колбе подкисляют раствором соляной кислоты с молярной концентрацией c(HCI) = 1 моль/дм' до перехода окраски раствора в малиновую, приливают 10 см' аммиачного буферного раствора с pH = 9,5-10,0, вновь заполняют бюретку титрантом до нулевой отметки и титруют содержимое колбы раствором трилона Б до первого изменения малиновой окраски в фиолетово-синюю. Записывают объем титранта (V2), израсходованный на титрование магния

*Примечания:*

Для устранения мешающего влияния гидрокарбонат- и карбонат- ионов при измерении ионов кальция к титрованию следует приступать сразу же после добавления гидроксида натрия, в противном случае в щелочном растворе ионы кальция связываются в карбонат кальция и проба, оттитрованная до фиолетово-синего цвета, вновь становится малиновой

*Обработка результатов измерений:*

Массовую концентрацию кальция и магния (ХСа, XMg. мг/ дм3) рассчитывают по формулам:

где и - объемы титранта, израсходованные на титрование кальция и магния, соответственно, см3;

С - молярная концентрация раствора трилона Б, моль/дм3;

К - поправочный коэффициент к концентрации раствора титранта;

40 и 24,3 - молярные массы кальция и магния, соответственно, г/моль;

V - объем пробы, взятый на титрование см3.

Суммарную массовую концентрацию кальция и магния (X сасоз ,мг/дм3) в пересчете на СаСО3 рассчитывают по формуле

где 100 - молярная масса СаСО3, г/моль/

Остальные обозначения те же.

Пересчет массовой концентрации кальция и магния на СаСО3 в мг/дм3 производят по формулам

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных наблюдений, расхождение между которыми не превышает 5,0 мг/дм3.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

## «Осадительное титрование.

## Определение хлорид-ионов в едком натре роданометрическим методом»

*Цель работы:* Научиться определять концентрацию хлорид ионов методом обратного осадительного титрования.

*Задачи работы:*

1. Знакомство с техникой количественного определения веществ титриметрическим методом;
2. Определение содержания хлорид-ионов методом обратного осадительного титрования;
3. Усвоение методики вычисления результатов титриметрических определений.

*Обеспечивающие средства:*

1. Аналитические весы
2. Бюретка на 25 мл, 2 шт.
3. Пипетки на 5 мл, 2 шт.
4. Колба коническая на 250 мл, 3 шт.
5. Мерная колба на 100 мл.
6. NaCl, 0,05 н
7. AgNO3,~0,lH
8. NaOH, ч
9. HNО3, 2н
10. К2СЮ4
11. NH4Fe(SО4)2 12. Н2О
12. NH4SCN, 0,1 н

*Задание:* Провести стандартизацию раствора нитрата серебра по титрованному раствору хлорида натрия. Приготовить анализируемый раствор щелочи. Оттитровать хлорид-ионы методом обратного титрования с использованием стандартных растворов нитрата серебра и роданида калия.

Рассчитать массовую долю хлорид-ионов в щелочи. Провести статистическую обработку аналитических данных.

*Технология работы:* К методу осадительного титрования относят определения, в основе которых лежат реакции с образованием каких-либо малорастворимых соединений.

Наиболее важное значение имеют методы, основанные на реакциях осаждения малорастворимых солей серебра:

Ag+ + X- → AgX↓,

где X -Cl-,Br-, I-, SCN- и др.

В качестве индикаторов применяют растворы хромата калия или железоаммонийных квасцов.

На титровании в присутствии хромата калия основан аргентометрический метод титрования (метод Мора). Титрование заканчивают в момент перехода окраски суспензии от чисто-желтой в красновато-бурую. Причиной изменения окраски является начало выпадения красного осадка Ag2Cr04, которое происходит вблизи точки эквивалентности.

Более широкое применение имеет роданометрический метод (метод Фольгарда), где в качестве индикатора применяют раствор железоаммонийных квасцов. Ионы Fe3+ способны давать с SCN- растворимые в воде комплексные ионы, окрашенные в интенсивно красный цвет.

*Ход эксперимента:*

1) Стандартизация раствора нитрата серебра

Установление нормальности раствора нитрата серебра, имеющегося в лаборатории, проводят по титрованному раствору 0,05н хлорида натрия.

Бюретку для титрования заполняют раствором нитрата серебра, затем подставив под нее стакан и приоткрыв зажим, заполняют нижнюю часть бюретки так, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. После этого устанавливают уровень раствора в бюретке на нуле.

В чистую коническую колбу переносят пипеткой 5 мл стандартного раствора хлорида натрия, добавляют 20 мл дистиллированной воды и затем 5-6 капель раствора хромата калия. Колбу с раствором ставят под бюретку на лист белой бумаги и понемногу приливают из бюретки раствор нитрата серебра, энергично помешивая жидкость в колбе. Нужно уловить момент, когда от одной капли титранта первоначально желтый раствор приобретет красновато-бурый оттенок. Делают отсчет по бюретке и записывают его. Точное титрование следует повторить не менее трех раз, каждый раз беря новую порцию раствора хлорида натрия и устанавливая уровень жидкости в бюретке на нуле. Из результатов высчитывают средний объем кислоты.

2) Приготовление 100 мл 4 % NaOH.

Вычисляют массу щелочи, которая необходима для приготовления раствора:

т(NaOH) =тр-ра(NаОН)·ω(NаОН)

Предварительно взвешивают на технических весах, а затем на аналитических часовое стекло. Вычисленное количество щелочи (приблизительно) помещают на часовое стекло и взвешивают на аналитических весах. По разности массы часового стекла с навеской и без навески находят точную массу щелочи.

Далее осторожно пересыпают гидроксид натрия через сухую воронку в мерную колбу на 100 мл. Струей воды хорошо смывают соль из воронки в колбу. Заполняют колбу водой на 2/3 объема, вынимают воронку, перемешивают содержимое колбы до полного растворения щелочи. После этого раствор остужают и разбавляют до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, много раз перевертывая и встряхивая колбу, предварительно закрыв ее пробкой.

1. Ход определения хлорид ионов в NaOH

Отмеривают пипеткой 10 мл раствора щелочи в колбу для титрования, добавляют 3-4 капли фенолфталеина и нейтрализуют щелочь раствором 2н азотной кислоты до обесцвечивания индикатора, после чего добавляют еще 1-2 капли избытка кислоты. Приливают к содержимому колбы из бюретки точно 5 мл раствора нитрата серебра, добавляют индикатор - 5-6 капель раствора железоаммиачных квасцов и титруют содержимое колбы стандартным раствором NH4SCN при постоянном перемешивании до появления неисчезающей красной окраски роданидных комплексов железа. Отсчет записывают. Точное титрование повторяют еще 2-3 раза. Результаты заносят в таблицу. Вычисляют среднее арифметическое и стандартное отклонение при определении массовой доли хлорид ионов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

## «Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде»

*Цель работы:*

Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде, в диапазоне концентраций от 0,02 до 2,00 мг/дм3.

Нефтепродукты (НП) - неполярные и малополярные углеводороды (алифатические, ароматические и алициклические), составляющие главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов ее переработки

*Метод измерений:*

Методика основана на выделении эмульгированных и растворенных нефтяных компонентов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом. Диапазон определяемых концентраций нефтепродуктов (НП) от 0,02 до 2,00 мг/куб. дм.

*Приборы и реактивы:*

- конические колбы,

- цилиндры,

- бюксы,

- делительная воронка, фильтровальная бумага, хлороформ, сульфат натрия

*Выполнение измерений*

В коническую колбу вместимостью 250 см3 вносят с помощью цилиндра 100 см3 перемешанной анализируемой пробы. Пробу подкисляем серной кислотой в соотношении 1:4, затем добавляем 10 мл хлороформа. Переливаем смесь в делительную воронку и экстрагируем в течении 1 минуты. Отстаиваем смесь до разделения, нижний слой (хлороформ) сливаем в склянку с Na2SО4, повторяем все 3 раза. Затем хлороформ с Na2SО4 оставляем на 20 минут для отстаивания, и фильтруем через фильтровальную бумагу, переливаем в предварительно взвешенный бюкс и осушаем воздухом, после окончания бюкс взвешиваем.

*Обработка результатов измерений:*

Концентрацию нефтепродуктов рассчитываем по формуле:

V1 - вес бюкса с хлороформом;

V2 - вес пустого бюкса;

V3 - объем пробы взятый на анализ.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

## «Определение содержания взвешенных веществ гравиметрическим методом в промывочных растворах»

*Цель работы:* Определить содержание взвешенных веществ в кислых и щелочных промывочных растворах в диапазоне концентраций от 0,05 до 1,0 г/дм3.

*Приборы и реактивы:*

При определении содержания взвешенных веществ следует применять средства измерений, посуду и вспомогательные устройства

1. Весы лабораторные аналитические
2. Термометр Ртутный лабораторный
3. Цилиндр измерительный 250 см'
4. Воронка конусообразная
5. Бюкс стеклянный
6. Фильтр бумажный (белая или красная лента)
7. Сушильный шкаф

*Метод определения:*

Метод заключается в отделении на фильтре всех взвешенных веществ, содержащихся в определенном объеме перемешанной пробы и взвешивании их после высушивания при температуре 105 °С до постоянной массы.

*Выполнение анализа:*

1. Подготовка к определению: Бумажный фильтр (белая или красная лента) помещают в стеклянный бюкс и сушат в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °С до постоянного веса.

Выполнение определения. При содержании взвешенных веществ в промывочном растворе от 0,05 до 0,3 г/дм3 на анализ отбирают 500 см3 пробы, при содержании более 0,3 г/дм3 отбирают 100см3 пробы. Из хорошо перемешанной пробы промывочного раствора в мерный стакан отбирают 100 или 500 см3 и фильтруют через предварительно высушенный до постоянной массы фильтр. Первую порцию полученного фильтрата возвращают на фильтр, так как она может содержать волокна фильтрата. Стакан и осадок на фильтре промывают несколько раз дистиллированной водой, затем фильтр с осадком помещают в тот же бюкс и высушивают до постоянной массы при температуре (105 ± 5) °С.

Содержание взвешенных веществ (г/дм3) вычисляют по формуле:

где а - масса бюкса с фильтром и осадком, г;

в - масса бюкса с фильтром, г;

V - объем анализируемой пробы, дм3.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

## «Определение бромного числа дистиллятов и алифатических олефинов»

*Сущность:* Образец известной массы, растворенный в указанном растворителе при температуре от 0 °C до 5 °C, титруют стандартным объемным раствором бромида/бромата. На конечную точку титрования указывает внезапное изменение величины потенциала аппарата для электрометрического титрования, обусловленное присутствием свободного брома.

*Реактивы и материалы:*

В настоящем стандарте используют реактивы только аналитических классов и воду, эквивалентную классу 3 по ИСО 3696.

1) 1,1,1-Трихлорэтан (СН3СCl3)

Примечание. Предупреждение. 1,1,1-Трихлорэтан вреден для окружающей среды. Проводятся активные исследования по замене этого вещества.

2) Метанол (CH3OH)

3) Раствор йодида калия концентрации 150 г/дм3: растворяют 150 г йодида калия (KI) в воде и доводят объем до 1 дм3.

4) Серная кислота, раствор 1:5: осторожно смешивают 1 объем концентрированной серной кислоты (H2SO4) с концентрацией основного вещества не менее 98% масс. с 5 объемами воды.

5) Растворитель для титрования

Для получения 1 дм3 растворителя для титрования смешивают следующие вещества в указанных объемах:

714 см3 уксусной кислоты;

134 см3 1,1,1-трихлорэтана;

134 см3 метанола;

18 см3 раствора серной кислоты.

6) Раствор бромид/бромата с молярной концентрацией по брому 0,250 моль/дм3 : растворяют в воде (51,0 +/- 0,1) г бромида калия (KBr) и (13,92 +/- 0,01) г бромата калия (KBrO3), высушенных при температуре 105 °C в течение 30 мин, и доводят объем раствора до 1 дм3.

Примечание. Если бромные числа выбранных олефинов, не попадают в указанные диапазоны или если качество первичных реактивов вызывает сомнение, рекомендуется определить (и использовать в последующих расчетах) молярную концентрацию (моль/дм3) раствора, установив его титр. Процедуру определения титра проводят следующим образом.

Помещают 50 см3 уксусной кислоты и 1 см3 концентрированной соляной кислоты в колбу вместимостью 500 см3 для определения йодного числа. Раствор охлаждают в ледяной бане приблизительно 10 мин и, непрерывно помешивая содержимое в колбе, добавляют из калиброванной бюретки вместимостью 10 см3 раствор бромид/бромата, титр которого определяют объемом (5,00 +/- 0,01) см3 со скоростью 1 - 2 капли в секунду. Немедленно закупоривают колбу крышкой, встряхивают содержимое, помещают снова в ледяную баню и добавляют 5 см3 раствора йодида калия в пространство между рантом колбы и пробкой. Через 5 мин вынимают колбу из ледяной бани и, медленно удаляя пробку, позволяют раствору йодида калия стечь в колбу. Интенсивно встряхивают, добавляют таким же способом 100 см3 воды для промывания пробки, ранта и стенок колбы и сразу титруют раствором тиосульфата натрия. Ближе к концу титрования добавляют 1 см3 раствора крахмала и медленно титруют до исчезновения голубого цвета. Рассчитывают молярную концентрацию c1(Br2) раствора бромида/бромата, моль/дм3, по следующей формуле

где http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image016.png - объем раствора тиосульфата натрия, требуемый для титрования раствора бромид/бромата, см3;

http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image018.png- молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм3;

2 - число электронов, переносимых во время окислительно-восстановительного титрования бромид/бромата;

http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image020.png- объем раствора бромид/бромата (номинально 5,00), см3.

Повторяют процедуру определения титра до тех пор, пока два последовательных определения будут отличаться от их среднего значения не более чем на 0,002 моль/дм3.

7) Раствор тиосульфата натрия 0,1 моль/дм3: растворяют (25,0 +/- 0,1) г пентагидрата тиосульфата натрия http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image022.png в воде и добавляют 0,01 г карбоната натрия http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image024.png для стабилизации раствора. Доводят объем раствора до 1 дм3 и тщательно перемешивают путем встряхивания. Устанавливают титр раствора, используя любую принятую методику, которая позволяет определить молярную концентрацию с погрешностью не более +/- 0,0002 моль/дм3. Проверку титра проводят достаточно часто с периодичностью, позволяющей зарегистрировать изменения молярной концентрации, равные +/- 0,0005 моль/дм3.

8) Раствор крахмала: растирают в порошок и тщательно смешивают 5 г крахмала и 5 - 10 мг йодида ртути (II) http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image026.png с 3 - 5 см3 воды. Добавляют полученную суспензию к 2 дм3 кипящей воды и кипятят 5 - 10 мин. Дают остыть и сливают прозрачную отстоявшуюся жидкость с поверхности в склянки с притертыми пробками.

Предупреждение. Йодид ртути (II) токсичен. Проводятся активные исследования по замене этого вещества.

9) Кислота уксусная ледяная с массовой долей основного вещества не менее 99,0% масс.

10) Кислота соляная (HCl) с массовой долей основного вещества не менее 35,4% масс.

11) Кислота азотная с массовой долей основного вещества от 69,0% масс. до 70,5% масс.

*Аппаратура.*

1. Аппарат для электрометрического титрования с конечной точкой

Используют любой аппарат (титрометр), предназначенный для проведения титрований раствора с высоким сопротивлением, питаемый поляризующим током, способный поддерживать напряжение между двумя платиновыми электродами приблизительно 0,8 В, с заранее установленными конечными точками и чувствительностью, достаточной для регистрации конечной точки титрования при изменении напряжения на электродах ~ 50 мВ.

Примечание. Пригодны другие доступные виды электронных титрометров, включая определенные pH-метры.

2. Сосуд для титрования

Стеклянный сосуд с рубашкой высотой приблизительно 120 мм и внутренним диаметром 45 мм, способный поддерживать температуру от 0 °C до 5 °C.

3. Мешалка

Любая магнитная перемешивающая система.

4. Электроды

Два платиновых электрода длиной приблизительно 12 мм каждый и диаметром 1 мм каждый. Электроды должны быть расположены на расстоянии 5 мм друг от друга и приблизительно на 55 мм ниже уровня титруемого раствора. Электродную пару очищают через определенные интервалы времени азотной кислотой и перед применением промывают водой.

5. Бюретка

Любая система подачи, способная дозировать титрант объемом 0,05 см3 или с меньшей градуировкой.

*Проведение испытания*

1. Помещают 10 см3 1,1,1-трихлорэтана в мерную колбу вместимостью 50 см3 и, используя пипетку, вводят указанную в таблице 1 массу образца. Находят массу образца как разницу между массой (с точностью до 1 мг) колбы до и после добавления образца либо, если плотность известна точно, вычислением массы из измеренного объема. Заполняют колбу до метки 1,1,1-трихлорэтаном и хорошо перемешивают.

Примечания.

1) Если даже примерная величина бромного числа неизвестна, то для того, чтобы найти приблизительное значение бромного числа, рекомендуется провести пробное испытание с использованием испытуемого образца массой 2 г, после чего проводят другое определение с использованием соответствующей массы испытуемого образца, указанной в таблице 1. Масса испытуемого образца должна быть такой, чтобы используемый объем титранта бромид/бромата был не более 10 см3 и чтобы во время титрования не происходило разделения смеси на две фазы.

2) Если возникает трудность при растворении испытуемых образцов высококипящих продуктов в растворителе для титрования, добавляют небольшое количество толуола.

2. Охлаждают сосуд для титрования до температуры в пределах от 0 °C до 5 °C и поддерживают эту температуру в течение всего титрования. Включают титрометр и дают стабилизироваться электрической цепи.

3. Вводят 110 см3 растворителя для титрования в сосуд для титрования и вводят пипеткой аликвотную часть раствора образца объемом 5 см3 из мерной колбы объемом 50 см3. Включают мешалку и устанавливают интенсивное перемешивание, избегая появления воздушных пузырьков в растворе.

4. Устанавливают потенциал конечной точки. При работе с каждым аппаратом для электрометрического титрования следуют инструкциям изготовителя по установлению конечной точки и достижению чувствительности в цепи платинового электрода.

5. В зависимости от титрометра добавляют раствор бромид/бромата маленькими порциями вручную с использованием бюретки или микропроцессора.

При применении серийных титрометров резкое изменение потенциала в то время, как только достигается конечная точка, фиксируется на счетчике или шкале регистратора. Конечная точка титрования достигнута, когда изменение в величине потенциала сохраняется в течение 30 с.

6. Проводят холостое титрование каждой партии растворителя для титрования и реактивов, повторяя всю методику, используя 5 см3 1,1,1-трихлорэтана вместо аликвотной части образца. Если для достижения конечной точки требуется более чем 0,1 см3 раствора бромид/бромата, считают холостое титрование непригодным, готовят свежие реактивы и повторяют испытание.

Таблица 1 - Рекомендуемые массы испытуемых образцов

|  |  |
| --- | --- |
| Бромное число | Масса испытуемого образца, г |
| От 0 до 10 включ. | От 20 до 16 |
| Свыше 10 до 20 включ. | От 10 до 8 |
| Свыше 20 до 50 включ. | От 5 до 4 |
| Свыше50 до 100 включ. | От 2 до 1,5 |
| Свыше 100 до 150 включ. | От 1,0 до 0,8 |
| Свыше 150 до 200 включ. | От 0,8 до 0,6 |

*Обработка результатов*

Рассчитывают бромное число (БЧ) по следующей формуле

где http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image020.png - объем раствора бромида/бромата, который требуется для титрования аликвотной части испытуемого раствора, см3;

http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image031.png- объем раствора бромида/бромата, который требуется для титрования холостого раствора, см3;

http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image033.png- молярная концентрация брома в растворе бромида/бромата, моль Br/дм3;

15,98 - коэффициент пересчета массы брома в граммах на 100 г образца, учитывающий молекулярную массу брома http://tehnorma.ru/gosttext/gost/gost_4789.files/image035.png и пересчет см3 в дм3;

m - масса использованной аликвотной части образца, г.

*Представление результатов.*

Для бромных чисел ниже 10,0 записывают результаты, округленные до одной значащей цифры после запятой; для бромных чисел выше 10,0 записывают результаты, округленные до ближайшего целого числа.

Проводят статическую обработку, записывают вывод.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15

## «Методы определения йодных чисел

## и содержания непредельных углеводородов»

Сущность методов заключается в обработке испытуемого нефтепродукта спиртовым раствором йода, оттитровывании свободного йода раствором тиосульфата натрия и определении йодного числа в граммах йода, присоединяющегося к 100 г нефтепродукта.

Массовую долю непредельных углеводородов определяют по йодному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта.

*Аппаратура, реактивы и растворы*

Стаканчики для взвешивания (бюксы) внешним диаметром 10 мм, высотой 15 мм, с притертой пробкой. Вместо стаканчиков используют стеклянные ампулы вместимостью от 0,5 до 1 см2 с оттянутыми в капилляр концами.

Капельницы с притертой пробкой по ГОСТ 25336.

Пипетки по ГОСТ 29227

Колбы с притертой пробкой по ГОСТ 25336, вместимостью 250, 500 см3.

Цилиндры по [ГОСТ 1770](http://files.stroyinf.ru/Data1/21/21578/index.htm), исполнений 1 и 3, вместимостью 25 и 250 см3.

Бюретки 1-2-25 и 1-2-50 по ГОСТ 29251.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, высший сорт.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, х.ч. или ч.д.а., 20 %-ный раствор.

Йод квалификации не ниже ч.д.а.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068, раствор 0,1 моль/дм3 (0,1 н).

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, 0,5 %-ный водный раствор, приготовленный по ГОСТ 4919.1.

Ацетон по [ГОСТ 2603](http://files.stroyinf.ru/Data1/28/28296/index.htm).

Кислота серная по ГОСТ 4204, ч.д.а., раствор 1:3.

Вода дистиллированная, рН 5,4 - 6,6.

Калий двухромовокислый (бихромат калия) по ГОСТ 4220.

Весы лабораторные с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г.

Допускается применять реактивы и растворители по другой НД квалификации не ниже указанной в стандарте.

*Подготовка к испытанию*

1. Подготовка проб

Отбор проб производят по ГОСТ 2517.

Нефтепродукт, содержащий влагу, фильтруют или высушивают осушающим веществом.

2. Приготовление спиртового раствора йода

20,0 г металлического йода растворяют в 1000 см3 этилового спирта.

3. Определение фактора раствора тиосульфата натрия

В конической колбе вместимостью 250 см3 взвешивают от 0,08 до 0,10 г перекристаллизованного бихромата калия с погрешностью не более 0,0002 г. Добавляют 80 см3 дистиллированной воды до растворения и быстро добавляют еще 10 см3 20 %-ного раствора йодистого калия и 5 см3 разбавленной серной кислоты. Закрывают колбу, хорошо встряхивают и ставят в темное место на 5 мин.

Пробку и стенки колбы промывают водой и титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Фактор раствора тиосульфата натрия вычисляют по формуле

где т - масса бихромата калия, г;

0,0049037 - масса бихромата калия, эквивалентная 1 см3 раствора точно 0,1 моль/дм3 (0,1 н) тиосульфата натрия, г;

V - объем тиосульфата, израсходованный на титрование, см3.

Фактор раствора тиосульфата натрия проверяют не менее одного раза в месяц.

*Проведение испытания*

1. Взвешивают в стаканчиках необходимое количество нефтепродукта с погрешностью не более 0,0004 г в зависимости от предполагаемого йодного числа, как указано в табл. 1.

**Таблица 1**

*Йодное число*

|  |  |
| --- | --- |
| Йодное число, г йода на 100 г нефтепродукта | Масса нефтепродукта, г |
| До 5 | От 2,0 до 4,0 |
| Свыше 5 до 10 | От 1,0 до 2,0 |
| Свыше 10 | От 0,2 до 0,4 |

При взятии массы нефтепродукта с помощью ампулы ее взвешивают и нагревают над пламенем горелки или спиртовки. Кончик капилляра нагретой ампулы быстро погружают в испытуемый нефтепродукт, налитый в стаканчик для взвешивания, а шарик ампулы, в случае необходимости, охлаждают льдом или сухим льдом. После заполнения осторожно запаивают кончик капилляра ампулы и снова взвешивают.

Для взятия массы нефтепродукта при помощи капельницы его наливают в капельницу и взвешивают. В коническую колбу наливают 15 см3 этилового спирта и из капельницы отсчитывают 13 - 15 капель нефтепродукта. Капельницу снова взвешивают и по разности определяют массу нефтепродукта.

При отсутствии стаканчиков, ампулы или капельницы необходимое количество испытуемого продукта отбирают при помощи пипетки.

При этом предварительно определяют плотность нефтепродукта при температуре испытания и вычисляют массу умножением взятого объема нефтепродукта на его плотность.

2. Наливают в коническую колбу вместимостью 500 см3 с притертой пробкой 15 см3 этилового спирта и опускают туда стаканчик с нефтепродуктом, слегка приоткрывая крышку стаканчика.

Если масса нефтепродукта взята в ампуле, то в коническую колбу наливают 5 см3 этилового спирта, разбивают в нем стеклянной палочкой ампулу, следя за тем, чтобы капилляр при этом был измельчен, и обмывают палочку и стенки колбы 10 см3 этилового спирта.

При анализе дизельных топлив и топлива Т-6 массу топлива вносят в колбу с 15 см3 ацетона.

Из бюретки добавляют 25 см3 спиртового раствора йода, плотно закрывают колбу пробкой, предварительно смоченной раствором йодистого калия, осторожно встряхивают колбу. Прибавляют 150 см3 дистиллированной воды, быстро закрывают колбу пробкой, содержимое колбы встряхивают в течение 5 мин и оставляют в темноте еще на 5 мин. Обмывают пробку и стенки колбы небольшим количеством дистиллированной воды. Добавляют 20 - 25 см3 раствора йодистого калия и титруют раствором тиосульфата натрия. Когда жидкость в колбе примет светло-желтый цвет, прибавляют от 1 до 2 см3 раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания.

3. Для вычисления йодного числа проводят контрольный опыт, как указано в п. 2, но без нефтепродукта.

*Обработка результатов*

1. Йодное число (X) испытуемого нефтепродукта, г йода на 100 г нефтепродукта, вычисляют по формуле

где V - объем раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм3, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см3;

V1 - объем раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм3, израсходованный на титрование испытуемого нефтепродукта, см3;

F - фактор раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм3;

0,01269 - количество йода, эквивалентное 1 см3 раствора тиосульфата натрия точно 0,1 моль/дм3;

m - масса испытуемого нефтепродукта, г.

За результат определения йодного числа испытуемого нефтепродукта принимают среднее арифметическое значение двух последовательных определений, округляя его до первого десятичного знака.

*Сходимость*

Два результата определений, полученные в одинаковых условиях одним исполнителем на одной и той же аппаратуре и пробе нефтепродукта, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 10 % от величины меньшего результата.

*Воспроизводимость*

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях на одной и той же пробе нефтепродукта, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 20 % от величины меньшего результата.

Массовую долю непредельных углеводородов (X1) в нефтепродукте вычисляют по формуле

где X - йодное число нефтепродукта, г йода на 100 г нефтепродукта;

М - средняя молекулярная масса непредельных углеводородов анализируемого нефтепродукта;

254 - молекулярная масса йода.

Расхождение результатов двух последовательных определений массовой доли непредельных углеводородов не должно превышать 0,3 %.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаханина Т.И., Никитина Н.Г. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ [Электронный ресурс] : учебник и практикум для СПО.- 3-е изд., испр. и доп. –М. : Юрайт, 2015.- 278 с.- Режим доступа: http://www.biblio-online.ru, по паролю.- ЭБС «Юрайт» Гриф УМО СПО.

2. Валова (Копылова) В.Д., Абесадзе Л.Т. Физико-химические методы анализа : Практикум [Электронный ресурс].-М. : Дашков и К, 2014.- 222 с.- Режим доступа: http://www.knigafund.ru/books/59737, по паролю. - ЭБС «Книгафонд».

3. Власова И.В., Усова С.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие.- Омск : Изд-во Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского, 2014.- 111 с.- Режим доступа: http://www.knigafund.ru/books/174119, по паролю.- ЭБС «Книгафонд».

4. Ахметова, Т.И. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Кулонометрия : методические указания к проведению лабораторных работ/Т.И. Ахметова.- Нижнекамск: НХТИ, 2014.-27 с.

5. Причард, Э. Контроль качества в аналитической химии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Причард Э., Барвик В. - СПб. : Профессия, 2011. - 320 с. - Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\_id=46070, по паролю. - ЭБС «Лань».

6. Гиниятуллин, Н.Г. Аналитическая химия и ФХМА.Ч.1:метод. указания и задания для самостоятельной работы/ сост. Н.Г. Гиниятуллин, Т.И. Ахметова, И.В.Ковалевская; НХТИ КГТУ.- Нижнекамск: НХТИ, 2011.-73 с.

7. Подкорытов, А.Л. Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование [Электронный ресурс] : учебное пособие для СПО / А.Л. Подкорытов, Л.К. Неудачина, С.А. Штин – М. : Юрайт, 2017. - 92 с.- Режим доступа: http://www.biblio-online.ru, по паролю.- ЭБС «Юрайт» Гриф УМО СПО.

8. Саенко, О.Е. Аналитическая химия. Учебник для средних специальных учебных заведений / О.Е. Саенко – М.: Феникс, 2017. – 287 с.

**Учебное издание**

**Гуничева Светлана Сергеевна**

**ОСНОВЫ**

**АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ**

**МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

**ЧАСТЬ 1**

**ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Корректор Белова И.М.

Худ. редактор Фёдорова Л.Г.

Сдано в набор 20.09.17.

Подписано в печать 10.10.17.

Бумага писчая. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 4,25. Тираж 100 экз.

Заказ № 16.

НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»,

г. Нижнекамск, 423570, ул. 30 лет Победы, д. 5а.