

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
ЧАСТЬ 1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Методические указания для студентов инженерных специальностей,  
очной и заочной формы обучения

Составитель Торосян Вера Федоровна

Печатается в редакции составителя

Подписано к печати  
Формат 60x84/16. Бумага офсетная.  
Плоская печать. Усл.печ.л. 6,92. Уч-изд.л. 5,84  
Тираж 50 экз. Заказ 1322. Цена свободная.  
ИПЛ ЮТИ ТПУ. Ризограф ЮТИ ТПУ.  
652000, Юрга, ул Московская, 17

Утверждаю  
Зам.директора ЮТИ ТПУ по УР  
\_\_\_\_\_ В.Л. Бибик  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
ЧАСТЬ 1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**  
Методические указания для студентов инженерных специальностей,  
очной и заочной формы обучения

Издательство  
Юргинский технологический институт (филиал)  
Томского политехнического университета

УДК 54(075)  
ББК 24.1я73  
Т61

**Аналитическая химия и физико-химические методы анализа.**

Часть 1. Химические методы анализа: методические указания для студентов инженерных специальностей очной и заочной формы обучения / В.Ф. Торосян – Юрга: Изд-во Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета, 2011. – 111 с.

Рецензент  
Доктор химических наук,  
профессор ТГПУ

Л.П. Еремин

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ЕНО ЮТИ ТПУ, протокол №13 от 28.02. 2011 года.

Зав. кафедрой ЕНО  
кандидат педагогических наук

Е.В. Полицинский

19. Даневич В. И., Яковлев К. И. Разделение и анализ смесей методом газо-жидкостной хроматографии. Методические указания. Л.: ЛХФИ, 1988.

20. Чакчир Б. А., Алексеева Г. М. Фотометрические методы анализа. Методические указания. СПб.: СПХФА, 1999.

21. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В двух книгах. М.: Химия, 1990.- кн.1. С.1-480. Кн.2. с. 481-846.

22. Практикум по физико-химическим методам анализа/Под ред О.М.Петрухина. М.: Химия, 1987.- 248 с.

23. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию: Учебн. Пособие для хим. спец. Вузов:-М.:Высш.шк.,1983.-240 с.

24. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия: физико-химические методы анализа. М., Высшая школа, 1991.

25. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Количественный анализ. М.: Химия, 1982.

26. Ч. Кунце, Г Шведт Основы качественного и количественного анализа. М.: Мир, 1997.

27. Пономарева В.Д. Аналитическая химия. М.: Высшая школа.,1982.

### Рекомендуемая литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. Москва: Высшая школа, 2003.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство./ Под ред. Ю.А. Золотова. Москва: Высшая школа, 2003. - 463с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.1. Гравиметрия и титриметрические методы анализа: Учеб. Для химико-технол. спец. Вузов.- М.: Высш. шк., 1989.- 380 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч.2..Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов - М.: Высш. шк., 1989 - 384 с.
5. Цитович И.К. Курс аналитической химии: Учебник 9-е изд.стер.- СПб.,Издательство «Лань»,2007. -496с.
6. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Книги 1 и 2. "Высшая школа". М, 2001.
7. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Книги 1 и 2. "Высшая школа", М., 1982.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. "Химия" 4-е изд. М., 1971..
9. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. "Химия", М., 1979.
10. Алексеев В. Н. Количественный анализ. "Химия", М., 1972.
11. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Книги 1,2,3. "Химия", М., 1976.
12. Сельдерханова Л. Б., Яковлев К.И., Дьяченко С. А. и др. Качественный химический анализ катионов: Методические указания. СПб.: СПХФА, 1998.
13. Алексеева Г. М. Анализ анионов. Методические указания. - СПб.: СПХФА, 1995.
14. Яковлев К.И., Алексеева Г. М. Гравиметрический (весовой) анализ. Методические указания. Л: ЛХФИ, 1989.
15. Сельдерханова Л. Б. Кислотно-основное титрование. Методические указания. - СПб.: СПХФА, 1997.
16. Даневич В. И., Буренева М. И. Окислительно-восстановительное титрование. - СПб.: СПХФА, 2001.
17. Стеценко А. И. Комплексонометрическое титрование. - СПб.: СПХФА, 1997.
18. Белозерская В. В., Титов В. Е. Методы осаждения в титриметрии. Методические указания. – Л: ЛХФИ, 1986.

### СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
I. Основные правила и организация работы в лаборатории аналитической химии	6
1.1.Техника безопасности в лаборатории аналитической химии	6
1.2. Правила поведения при несчастных случаях	8
1.3.Организация рабочего места в лаборатории. Ведение лабораторного журнала	9
II. Лабораторная химическая посуда и приборы	11
2.1. Химическая посуда, используемая в анализе	11
2.2.Требования к чистоте химической посуды	23
2.3. Приборы, используемые в химическом анализе	26
III Техника взвешивания на аналитических весах	29
3.1. Аналитические весы	29
3.2. Основные правила при работе с весами модели ВЛР-200	30
IV. Химические основные методы анализа	32
<i>Лабораторная работа № 1 «Типы аналитических реакций. Маскирование и разделение»</i>	32
1.1. Осаждение	33
1.2. Комплексообразование	34
1.3. Реакции окисления-восстановления	38
1.4. Маскирование и разделение	41
1.5. Дробное осаждение	42
1.6. Аналитическая реакция и ее характеристики (задача разработана канд. хим. наук Е. В. Макотченко)	48
4.1. Экстракция как метод разделения и идентификации	50
4.1.1. Экстракция. Общая характеристика метода	50
4.1.2.Экстракция хелатов	53
4.1.3. Экстракция комплексных металлосодержащих кислот	60
<i>Лабораторная работа № 1 «Экстракция внутрикомплексных соединений»</i>	63
<i>Лабораторная работа № 2 «Экстракционное разделение элементов и их идентификация»</i>	64
4.2. Титриметрический (объемный) анализ	71
4.2.1.Общая характеристика	71

4.2.2. Метод нейтрализации, или метод кислотно-основного взаимодействия	74
Лабораторная работа № 1 «Приготовление 0,1 н. раствора NaOH и определение его титра»	76
Лабораторная работа № 2 «Определение содержания в воде карбонатов щелочных металлов»	78
Лабораторная работа № 3 «Определение содержания H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в технической серной кислоте»	80
Лабораторная работа № 4 «Определение кислотного числа органического продукта»	82
Лабораторная работа № 5 «Определение эфирного числа и числа омыления подсолнечного масла»	83
4.3. Методы окисления — восстановления (оксидиметрия)	85
4.3.1. Перманганатометрия	86
Лабораторная работа № 1 «Установка титра и нормальности раствора перманганата калия по оксалату натрия»	89
Лабораторная работа № 2 «Определение оксида кальция методом перманганатометрии»	91
Лабораторная работа № 3 «Определение перманганатной окисляемости воды природного водоема»	94
4.4. Иодометрия	96
Лабораторная работа № 1 «Приготовление 0,1 н. раствора иода и установление его титра»	97
Лабораторная работа № 2 «Определение йодного числа подсолнечного масла»	99
4.5. Хроматометрия	101
Лабораторная работа № 1 «Определение содержания железа (II) дихроматом калия»	102
Лабораторная работа № 2 «Определение ХПК воды природного водоема методом хроматометрии»	103
4.6. Комплексонометрия	105
Лабораторная работа №1 «Комплексонометрическое определение жесткости воды»	107
Рекомендуемая литература	110

### 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 винно-красной в синюю.

Титрование проводят медленно, непрерывно перемешивая анализируемую пробу воды.

Жесткость воды ( $J_{\text{общ}}$ , ммоль экв/л) рассчитывается по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{NKV_1 1000}{V},$$

где N – нормальность раствора трилона Б, моль экв/л;

K – поправка к нормальности раствора трилона Б;

V<sub>1</sub> – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование анализируемой пробы воды, мл;

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

### Контрольные вопросы и задачи

1. Комплексонометрическое титрование и его химизм.
2. Приведите типы реакций, используемых в комплексонометрии. Назовите требования к реакциям, применяемым в комплексонометрии.
3. Металлоиндикаторы и механизм их действия. Строение эриохрома черного Т.
4. Приготовление и установка титра комплексона (III). Строение молекулы титранта.
5. Как зависит величина скачка кривой титрования от константы устойчивости комплексного соединения, температуры, концентрации катиона и pH среды?
6. Какую навеску трилона Б необходимо взять для приготовления 200 мл 0,01 н. раствора?
7. Титр трилона Б по оксиду кальция равен 0,000560 г/мл. Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.
8. Навеска хлорида магния, равная 0,2911 г, растворена в воде в мерной колбе вместимостью 200 мл. На титрование 10 мл этого раствора израсходовано 7,6 мл 0,02 М раствора трилона Б. Рассчитайте массовую долю соли в пробе.

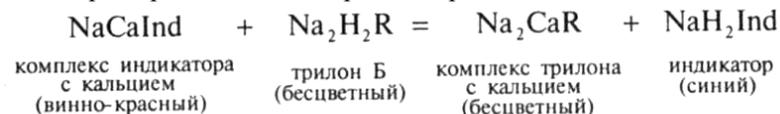
сопутствующих катионов, так как если значения  $pK$  комплексоноватов сопутствующих катионов будут больше  $pK$  комплексоновата определяемого катиона, то эти катионы будут мешать при титровании раствора трилоном Б. Катионы, мешающие определению анализируемого катиона, должны быть удалены из воды (обычно осаждением) или маскированы переводом в бесцветные устойчивые комплексы.

Жесткость воды обычно выражают в градусах жесткости. При их определении сопутствующие катионы должны отсутствовать.

При добавлении к воде, содержащей только катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , металлоиндикатора эриохрома черного Т раствор окрашивается в винно-красный 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  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , появляется синяя окраска самого индикатора.

При определении  $Ca^{2+}$  протекает реакция:



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

при жесткости воды выше  $20^\circ C$  проба титруется 0,1 н. раствором трилона Б;

при жесткости воды  $0,5 - 20^\circ C$  проба титруется 0,05 н. раствором трилона Б;

при жесткости воды ниже  $0,5^\circ C$  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.

## Предисловие

Данное практическое руководство предназначено для студентов инженерных специальностей высших учебных заведений, изучающих Аналитическую химию и физико-химические методы анализа. В нем представлены теория и лабораторные работы по аналитической химии и физико-химическим (инструментальным) методам анализа. Принята единая схема изложения материала: сначала приводится общая характеристика метода, затем описание теоретических положений конкретного анализа и методика его выполнения с подробным перечнем всех реактивов, оборудования и приборов, необходимых при выполнении эксперимента.

Ко всем лабораторным работам даны контрольные вопросы и задачи. В приложении к руководству приведены справочные данные, необходимые для выполнения лабораторных работ и подготовки к коллоквиумам.

Учебно-методическое пособие ориентировано на анализ большого числа веществ как неорганических, так и органических. Оно позволяет, используя ту или иную методику, менять объекты анализа, учитывая будущую специальность студентов.

В пособии, по мнению авторов, представлены наиболее наглядные и интересные работы.

## I. Основные правила и организация работы в лаборатории аналитической химии

От правильной организации работы и рабочих мест в аналитической лаборатории, использования современных аналитических приборов, высококачественных химических реактивов и новейших методик анализа, а также от профессиональной подготовки аналитика во многом зависит качество проводимых анализов. Необходимо отметить, что химик-аналитик в своей работе каждый день сталкивается с различным оборудованием, дорогостоящими приборами, лабораторной посудой, с обширным ассортиментом химических реактивов. Все это заставляет его постоянно совершенствовать организацию своей работы в лаборатории, строго соблюдать правила техники безопасности. Особенно это касается работы с разнообразными химическими реактивами, подавляющее большинство которых ядовито. Поэтому вопросам организации безопасности труда химиков-аналитиков должно уделяться особое внимание.

### 1.1. Техника безопасности в лаборатории аналитической химии

1. Работать одному в лаборатории строго запрещается.
2. Нельзя работать в лаборатории без халата. Он должен быть сшит только из хлопчатобумажной ткани.
3. На лабораторном столе нельзя держать посторонние вещи (портфель, сумку, головной убор, одежду, книги и т. д.). Для них следует отвести специальное место.
4. В лаборатории категорически запрещается пить воду, принимать пищу, курить.
5. Работая в лаборатории, следует соблюдать тишину, чистоту и порядок на рабочем месте.
6. Приступая к анализу, следует предварительно ознакомиться со свойствами веществ, необходимых для работы.
7. Необходимо внимательно прочитать надпись на этикетке посуды, в которой содержится вещество, необходимое для работы. Пользоваться реактивами без этикеток (или с нечетко написанными этикетками) запрещается.
8. Нельзя брать химические вещества незащищенными руками. Сыпучие реактивы следует отбирать сухим шпателем или специальной ложкой.

Многие металлоиндикаторы имеют характерную окраску. В качестве окрашенных металлоиндикаторов в комплексонометрическом методе применяют эриохром черный Т (синяя окраска), кислотный хром темно-синий, мурексид (темно-красная окраска) и др.

Некоторые металлоиндикаторы сами не имеют окраски, но образуют с ионами металлов окрашенные комплексы. Примерами неокрашенных металлоиндикаторов служат салициловая, сульфосалициловая и гидроксамовые кислоты.

Комплексные соединения катионов с металлоиндикаторами менее прочные, чем внутрикомплексные соединения, образуемые катионами металлов с комплексонами. При титровании неустойчивое комплексное соединение определяемого катиона металла с металлоиндикатором полностью разрушается и металлоиндикатор выделяется в свободном виде, цвет которого отличается от цвета комплексного соединения индикатора с определяемым катионом.

Например, если к анализируемому раствору, содержащему ионы магния, добавить эриохром черный Т, раствор окрашивается в винно-красный цвет, так как образуется комплекс эриохрома с магнием. В процессе титрования раствора трилоном Б комплекс эриохрома с магнием разрушается и ионы магния связываются в более прочный бесцветный комплекс с трилоном Б. Индикатор выделяется в свободной форме синего цвета. В точке эквивалентности весь магний связан трилоном Б.

### Лабораторная работа № 1

#### Комплексонометрическое определение жесткости воды

Вода природных источников содержит ряд катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  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.

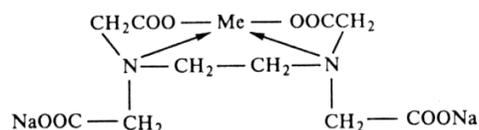
Комплексные соединения (комплексонаты), образуемые трилоном Б с катионами, присутствующими в воде, имеют различную прочность, количественно выражаемую величиной константы нестойкости. Константа нестойкости (А) - это константа диссоциации комплексоната, и чем меньше ее величина, тем устойчивее комплекс.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

При определении одного из катионов, присутствующих в воде, необходимо обязательно учитывать значения рК комплексонатов

Для некоторых металлов  $I_{g\beta}$  комплексов имеют следующие значения: магний - 8,7; кальций - 10,7; алюминий - 16,1; цинк — 16,5; железо (III) — 25,1.

ЭДТА плохо растворима в воде, поэтому обычно в аналитической практике используют ее кислую динатриевую соль, которую называют комплексом (III) или трилоном Б.

Трилон Б образует прочные растворимые в воде комплексные соединения с катионами металлов, которые замещают водород в карбоксильных группах и связываются донорно-акцепторной связью с атомами азота:



В комплексометрии используют методы прямого, обратного и заместительного титрования. Наиболее часто используют прямое титрование: большинство металлов можно определить прямым титрованием раствором ЭДТА.

Обратное титрование, основанное на добавлении избыточного количества ЭДТА и последующем определении избытка, применяется в тех случаях, когда образование комплекса с ЭДТА происходит медленно или нет подходящего металлоиндикатора для определения конечной точки титрования.

Метод заместительного титрования применяют для определения ионов, не образующих устойчивых комплексов с ЭДТА. Методом прямого комплексометрического титрования анализ проводится при определенном значении pH. В кислой среде проводят анализ ограниченного числа катионов, например алюминия и железа (III). В кислой среде эти катионы образуют с комплексами прочные комплексные соединения. Большинство катионов в кислой среде образуют очень неустойчивые комплексные соединения. Поэтому титрование растворов определяемых катионов проводят, как правило, в щелочной среде (pH 8 - 13). Для обеспечения щелочной среды используют растворы щелочей или буферные растворы (например, аммонийный буферный раствор —  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

В методе комплексометрии при титровании точку эквивалентности устанавливают с помощью металлоиндикаторов. Металлоиндикаторы — это органические вещества, образующие с определяемыми катионами металлов растворимые в воде окрашенные комплексные соединения.

9. Категорически запрещается всасывать ртом в пипетку растворы кислот, едких щелочей и аммиака, имеющих концентрацию свыше 5 %.

10. Измельчение твердых гидроксидов калия, натрия, кальция, а также сульфида натрия разрешается проводить только в вытяжном шкафу. При этом необходимо надеть защитные очки и резиновые перчатки, а волосы накрыть косынкой (шапочкой).

11. С ядовитыми, раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами необходимо работать только в вытяжном шкафу. При этом следует надеть защитные очки и резиновые перчатки, а при необходимости — противогаз.

12. Не покупайте химические вещества на вкус.

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

13. Концентрированные кислоты, щелочи, ядовитые и сильно пахнущие вещества следует хранить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Концентрированные соляную и азотную кислоты разрешается переливать (добавлять) только в вытяжном шкафу. Там же производится нейтрализация кислот аммиаком, а также работа с сероводородом.

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

15. Металлический натрий нужно обязательно хранить под слоем керосина (толуола, ксилола), не содержащего воду.

16. Растворение проб в кислотах или щелочах следует проводить только в вытяжном шкафу.

17. Выпаривание растворов при определении кремниевой кислоты и удаление солей аммония разрешается только в вытяжном шкафу.

18. Работа с плавиковой кислотой допускается только после дополнительного инструктажа по технике безопасности. При этом работа проводится в вытяжном шкафу, стекла которого смазаны вазелином.

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

20. Нагревая фильтраты на электрической плитке или водяной бане, необходимо их тщательно перемешивать во избежание выброса кипящей жидкости в лицо.

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

22. Легковоспламеняющиеся и взрывоопасные жидкости нужно обязательно хранить в металлических шкафах в количестве, не превышающем ежедневной потребности. Ключи от этих шкафов должны находиться у заведующего лабораторией.

23. Если около газовой горелки чувствуется запах газа, срочно перекройте газ, поступающий к горелкам. Войдя в лабораторию и почувствовав запах газа, выключите общую газовую магистраль и тщательно проветрите помещение. При этом категорически запрещается пользоваться спичками, а также включать электрический свет!

24. Работа с незаземленными электроприборами запрещена!

25. Будьте осторожны при работе с центрифугой. Устанавливаемые пробирки должны быть попарно уравновешены. Не прикасайтесь руками к вращающемуся ротору центрифуги. Нельзя включать центрифугу со снятой предохранительной крышкой.

26. Не выбрасывайте в раковину бумагу, фильтры, вату, стекло от разбитой химической посуды.

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

28. Перед уходом из лаборатории обязательно вымойте руки с мылом и вытрите их чистым полотенцем (или высушите под электрополотенцем).

29. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли вода, газ и электроэнергия на вашем рабочем месте.

## 1.2. Правила поведения при несчастных случаях

1. При ожоге концентрированными кислотами необходимо промыть обожженное место струей воды, а затем — 2 — 3%-ным раствором соды.

2. При ожоге едкими щелочами пострадавшее место промыть водой до полного удаления щелочи, а затем — 2 — 3%-ным раствором борной или уксусной кислоты. При химических ожогах глаза необходимо осторожно промыть водой и оказать первую медицинскую помощь пострадавшему (при необходимости вызвать «Скорую помощь» по телефону 03).

## Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия «химическое потребление кислорода», или «дихроматная окисляемость» воды.

2. Какой метод титрования используется при определении дихроматной окисляемости воды?

3. Какова роль серной кислоты при определении дихроматной окисляемости воды?

4. Составьте уравнение реакции между дихроматом калия и солью Мора.

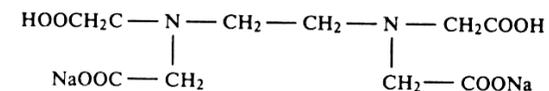
5. С какой целью проводится холостой опыт?

6. До какого объема следует разбавить 100 мл 0,1 н. раствора дихромата калия ( $f_{\text{экв}} = 1/6$ ), чтобы получить раствор с  $T_{K_2Cr_2O_7} = 0,002746$  г/мл?

7. Рассчитайте теоретическую дихроматную окисляемость воды (мг  $O_2$  на 1 л воды), содержащей в качестве примеси 0,1% этилового спирта.

## 4.6. Комплексометрия

Метод комплексометрии основан на реакции образования прочных комплексных соединений ионов металлов с комплексообразующими органическими реактивами (комплексонами). Наибольшее значение из комплексонов имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА):



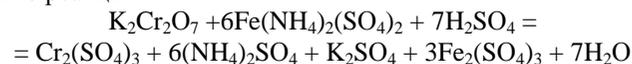
ЭДТА — четырехосновная кислота. Ступенчатые константы ее диссоциации отвечают значениям  $pK$ : 2,0; 2,7; 6,2; 10,3. Произведение констант диссоциации характеризуется значением  $pK_{\text{общ}} = 21,2$ . Образую комплекс с ЭДТА, катион металла замещает водородные атомы карбоксильных групп, поэтому pH раствора имеет большое значение при титровании ЭДТА.

Прочность комплексов металлов с ЭДТА выражается константой диссоциации (константой устойчивости):

$$\beta = \frac{[Me^{n+}][Y^{4-}]}{[MeY^{n-4}]},$$

где  $Y^{4-}$  — анион ЭДТА

Для определения концентрации дихромата калия в растворе используют соль Мора  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Процесс протекает по уравнению реакции



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  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . 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  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревается), смесь выдерживают в течение 2 мин, затем раствор охлаждают, прибавляют 3 - 4 капли 1%-ного раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте, 5 мл концентрированной фосфорной кислоты и титруют смесь 0,25 н. раствором соли Мора до изменения окраски индикатора. В аналогичных условиях проводят титрование 5 мл 0,25 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  раствором соли Мора (глухой опыт).

Дихроматную окисляемость воды рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)N \cdot 8 \cdot 1000}{V}, \quad (59)$$

где  $x$  — химическая потребляемость кислорода, мг  $\text{O}_2$  на 1 л воды;

$V_1$  — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование 5 мл 0,25 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (в глухом опыте), мл;

$V_2$  — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование пробы исследуемой воды, мл;

$N$  — нормальность раствора соли Мора, моль экв/л;

$K$  — объем исследуемой воды, взятый для определения ХПК, мл;

$8$  — молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

3. При термических ожогах необходимо обработать обожженное место мазью или 7 %-ным раствором перманганата калия и наложить повязку. При необходимости отправить пострадавшего в медпункт.

4. При порезах стеклом место пореза осторожно протереть ватой, смоченной йодистой настойкой (предварительно убедитесь в том, что в ране нет осколков стекла), а затем, приложив к ране вату, забинтовать. При серьезных травмах пострадавшего отправить в медпункт.

5. В случае воспламенения одежды необходимо немедленно набросить на пострадавшего халат или одеяло, сбив пламя.

6. При возникновении пожара в лаборатории необходимо сразу же отключить вентиляцию и электроэнергию. Принять все меры к ликвидации очага загорания. При необходимости воспользоваться огнетушителями или вызвать пожарную команду (телефон 01).

### 1.3. Организация рабочего места в лаборатории.

#### Ведение лабораторного журнала

Правильная организация рабочего места — залог продуктивной работы химика-аналитика, от которой зависит точность и надежность выполняемых анализов. Чувство комфорта, устранение физического неудобства и даже безопасность в работе во многом определяются продуманностью в оснащении рабочего места приборами и оборудованием.

Лабораторный стол — основное рабочее место химика-аналитика. Первое требование к столу — хорошее освещение и правильный подбор его высоты. При искусственном освещении необходимо стремиться к тому, чтобы лампы (желательно — дневного света) были закреплены на полках стола на уровне 60 — 100 см от его поверхности. При этом желательно, чтобы лампы были оснащены козырьком, препятствующим попаданию света в глаза аналитика. Поверхность стола обычно покрывают бесцветным пластиком или выкладывают керамической плиткой. Посредине стола (или, наоборот, на его краю) находится многоярусный ящик — штатив с групповыми реагентами и индикаторами. На столе должны находиться газовая горелка (или электрическая плитка), металлический штатив. На полках стола следует удобно расположить химические стаканы и воронки, мерные колбы и мерные цилиндры, а также склянки (капельницы) с растворами индикаторов. Там же можно поставить штатив с пробирками, промывалку, воронку для ускоренного микрофильрования и т.д. В ящиках стола обычно размещают

индикаторную и фильтровальную бумагу, стеклянные палочки, градуированные пипетки, капилляры, капельные пластинки, термометры, часовое стекло, фарфоровую пластинку, чашку и тигель, асбестовую сетку и т. д. На торцовой части полок (над раковиной) обычно ставят бутылку с дистиллированной водой. Около раковины — ерш для мытья посуды, мыльница с мылом и чистое полотенце. К лабораторному столу должна быть подведена электроэнергия (220, 127 В).

Часто на лабораторном столе размещают бюретки для титрования, закрепленные в штативах или специальными приспособлениями к полке стола. Однако чаще с этой целью в лаборатории устанавливают отдельный стол с титровальными бюретками (титровальный стол). На верхней полке такого стола находятся емкости (бутылки) с растворами, которые с помощью резинового шланга сообщаются с бюретками. Титровальный стол должен хорошо освещаться источником рассеянного света (через матовое стекло), расположенным сзади бюреток.

На лабораторном столе необходимо постоянно соблюдать порядок и чистоту. Нужно стремиться к тому, чтобы прибор, посуда, индикаторы всегда находились на обычном месте. Представьте себе, сколько времени уходит на поиски обычного стакана, поставленного в другое место! Старайтесь сразу же протереть загрязненный участок стола, вымыть использованную посуду. Для этого не обязательно ждать окончания работы.

Чистота химических реagentов — залог правильного анализа. Нельзя менять пробки-пипетки у склянок с reagentами или выливать (высыпать) неиспользованные вещества в общую посуду, в которой они хранились. Для каждого reagenta должна быть отдельная пипетка или шпатель. При внесении вещества в пробирку или стакан нужно стараться, чтобы пипетка или шпатель не прикасались к их стенкам.

Реактивы для общего пользования размещают в отдельном шкафу в доступном месте лаборатории. Кислоты и щелочи, а также ядовитые и сильно пахнущие вещества, как уже говорилось, должны находиться в вытяжном шкафу и быть снабжены соответствующими этикетками. Работу с этими реактивами проводят только в вытяжном шкафу.

На отдельном столе (обычно с его края) крепится центрифуга, доступ к которой должен быть свободным.

Для выполнения физических и физико-химических методов анализа имеются специальные лаборатории, для которых существуют свои особые правила.

## ХОД АНАЛИЗА

Рассчитанную навеску соли железа (II) количественно переносят в мерную колбу и растворяют в 40 мл воды, к которой добавлено 40 мл 2 н. раствора  $H_2SO_4$  и 20 мл концентрированной фосфорной кислоты. Содержимое колбы тщательно перемешивают (раствор при этом нагревается), охлаждают до комнатной температуры и затем доводят фосфорной кислотой или дистиллированной водой до метки.

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

$$\omega = \frac{NKM_f}{1000g},$$

где N — нормальность раствора дихромата калия, моль экв/л;

K — поправка к нормальности раствора дихромата калия;

$M_f$  — молярная масса эквивалента железа, г/ моль; g — навеска, г.

## Контрольные вопросы и задачи

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

## Лабораторная работа № 2

### 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).

дихроматом калия можно проводить в среде соляной или концентрированной фосфорной кислоты.

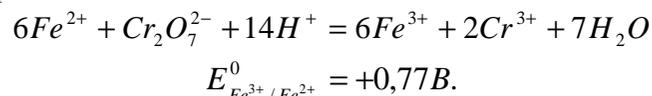
Достоинством метода является то, что рабочий раствор можно приготовить по точной навеске, поскольку  $K_2Cr_2O_7$  очень устойчив.

Механизм реакций с участием  $Cr_2O_7^{2-}$  очень сложен. Скорость реакций зависит от многих факторов. Замедленность некоторых реакций является причиной проведения дихроматометрии методом обратного титрования. Раствор определяемого вещества кипятят с избытком  $K_2Cr_2O_7$ , а избыток оттитровывают солью Мора.

### Лабораторная работа № 1

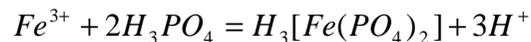
#### Определение содержания железа (II) дихроматом калия

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



В качестве индикатора применяют дифениламин, который окисляется избытком  $K_2Cr_2O_7$  с образованием окрашенных в буро-фиолетовый цвет продуктов. Основным условием применения дифениламина является сильнокислая среда.

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



**Реактивы и оборудование:** 2 н. раствор серной кислоты; фосфорная кислота, концентрированная; 0,1 н. раствор дихромата калия; индикатор — дифениламин; мерная колба вместимостью 100 мл; пипетка; коническая колба вместимостью 250 мл; бюретка вместимостью 25 мл; аналитические весы.

При выполнении химических анализов студент или сотрудник лаборатории должен вести лабораторный журнал. Определенных правил по ведению журнала нет. Однако в нем должны отражаться главные моменты проведения анализа. Кроме основной методики определения в журнале необходимо указать все то, на что обратил внимание аналитик во время работы: необычное поведение вещества, ошибка в методике анализа, случайная ошибка в определении и т. д. В рабочем журнале указывают дату и название выполняемой работы (анализа), а затем, в произвольной форме, записывают следующие данные:

- 1) описание методики анализа (с указанием литературы, из которой взята методика);
- 2) уравнения реакций, протекающих при анализе (в молекулярной и ионной формах);
- 3) описание процесса анализа (результаты взвешивания, титрования, а также данные, используемые для расчета анализа);
- 4) запись особенностей, отмеченных в ходе анализа (отклонения от методики, ошибки, вынужденные повторения и т. д.);
- 5) расчет результатов анализа (с расчетной формулой и результатами вычислений).

Результаты анализа лучше оформить в виде таблицы. Выполненная работа подписывается лаборантом, а затем, если анализ выполнен правильно, — преподавателем.

## II. Лабораторная химическая посуда и приборы

### 2.1. Химическая посуда, используемая в анализе

Химическую посуду, предназначенную для работы в аналитической лаборатории, можно условно разделить на две группы: посуда общего назначения и посуда специального назначения.

К посуде общего назначения относят ту, которая обязательно присутствует в лаборатории и без которой нельзя провести многие работы по анализу. Это — пробирки, стаканы, колбы, воронки простые и делительные, колбы Бунзена и Эрленмейера (конические), холодильники и др. К посуде специального назначения относят: аппарат Киппа, склянки Тищенко, дефлегматоры, пикнометры, ареометры, приборы для определения температур плавления и кипения и др. К мерной посуде относят: мерные цилиндры, пипетки и бюретки, мерные колбы.

**Аппарат Киппа** (рис. П.1) - прибор для получения газов (НС1 и др.). Разборку, промывку и зарядку аппарата Киппа производят под тягой.

**Ареометры** (рис. П.2) — приборы для определения плотности жидкости. Различают ареометры для жидкости легче воды и для жидкости тяжелее воды. У ареометров первого типа отсчет шкалы производится от 1,000 до 0,700, а у ареометров второго типа — от 1,000 и выше. Измерения плотности ареометром проводят при 20 °С.

**Бюретки** (рис. П.3) служат для измерения объема выливаемой жидкости. Бюретки могут быть со стеклянным краном и без крана (с зажимом или специальным шариковым запором). Наиболее часто применяются бюретки на 25 и 50 мл. Деления бюретки соответствуют миллилитрам и их десятым долям. В лабораторной практике бюретки в основном используются для титрования. Крепление бюретки для титрования изображено на рис. П.3, з.

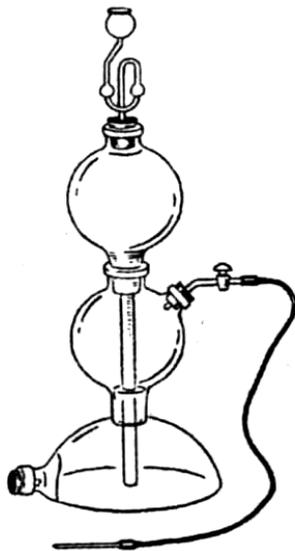


Рис.П.1. Аппарат Киппа

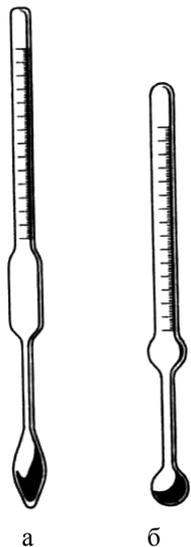


Рис.П.2. Ареометры для определения плотности жидкости легче воды (а) и жидкости тяжелее воды (б)

$$И.Ч. = \frac{(V_1 - V_2)K \cdot 0,01269 \cdot 100}{g} \quad (58)$$

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

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

$K$  — поправочный коэффициент к 0,1 н. раствору тиосульфата натрия; 0,01269 — масса иода, соответствующая 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г;

100 — пересчет результатов опыта на 100 г подсолнечного масла;

$g$  — навеска подсолнечного масла, г

#### Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия «йодное число». Что характеризует йодное число?

2. Какие реакции лежат в основе метода определения йодного числа?

3. По какой формуле рассчитывается йодное число?

4. Почему при определении йодного числа подсолнечного масла используется спиртовой, а не водный раствор иода?

5. С какой целью при определении йодного числа подсолнечного масла проводится контрольный (холостой) опыт?

6. Рассчитайте теоретическое йодное число триглицерида, в состав которого входят остатки только олеиновой кислоты.

7. Экспериментально найденное йодное число пробы равно 34,50 г / 100 г. Определите массовую долю триглицерида в пробе, если в состав триглицерида входят остатки только олеиновой кислоты.

#### 4.5. Хроматометрия

В основе метода лежит реакция окисления анализируемого вещества титрованным раствором дихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ), который восстанавливается при этом до трехвалентного хрома:

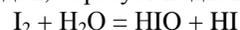


$$E_{Cr_2O_7^{2-} / 2Cr^{3+}} = +1,36В.$$

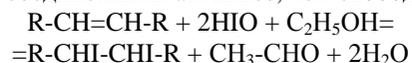
Анализ ведут методом прямого титрования, используя в качестве индикатора дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при незначительном избытке дихромата калия. Титрование

частично вступают в реакцию замещения. Иод вступает в реакцию присоединения очень медленно. Поэтому для определения двойных связей в непредельных соединениях применяют смесь галогенов: хлор — иод, бром — иод или иодноватистую кислоту.

Иод, реагируя с водой, образует иодноватистую кислоту.



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



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

**Реактивы и оборудование:** спирто-эфирная смесь (1:1); 0,2 н. спиртовой раствор иода; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 1%-ный раствор крахмала; пипетка; бюретка вместимостью 25 мл; стеклянная или резиновая пробка; коническая ба вместимостью 500 мл; аналитические весы.

### ХОД АНАЛИЗА

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

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

Параллельно ставят контрольный (холостой) опыт с теми же активными и в тех же условиях, что и основной опыт, но без подсолнечного масла. Йодное число (И.Ч., г<sub>I<sub>2</sub></sub>/100 г) подсолнечного масла рассчитывают по формуле

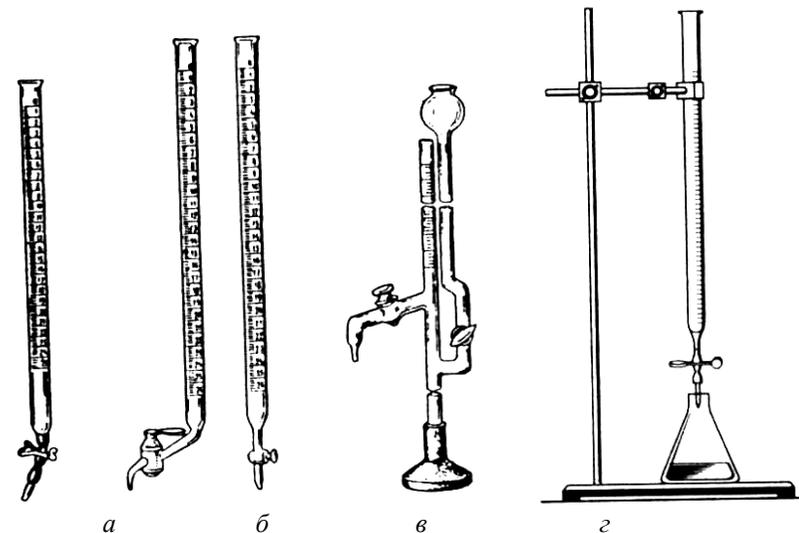


Рис. II.3. Бюретки: а – с зажимом Мора, б – с краном, в – микробюретка, г – крепление бюретки для титрования

**Бюксы стеклянные** (рис. II.4) с притертыми крышками служат для взвешивания твердых и жидких веществ, а также для их хранения.

**Воронки стеклянные** (рис. II.5) простые с длинной ножкой (а) служат для переливания жидкостей и фильтрования, а воронки с короткой широкой ножкой (б) — для пересыпания порошкообразных веществ. При необходимости разделения несмешивающихся жидкостей используют делительные воронки (в), которые представляют собой толстостенные цилиндры, на короткой ножке которых расположен кран. Верхняя часть воронки закрывается пробкой.

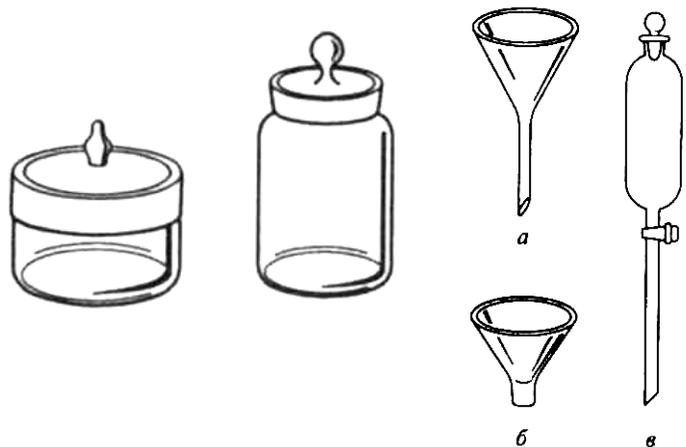


Рис. II.4 Бюксы стеклянные.

Рис. II.5. Воронки стеклянные:  
а – с длинной ножжкой,  
б – с короткой широкой ножжкой,  
в – делительная воронка

**Дефлегматоры** (рис. II. 6) применяют для более тщательной фракционной перегонки. В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а с помощью отводной трубки (в верхней части) дефлегматор соединяют с холодильником.

**Капельницы** (рис. II.7) используют в основном для хранения индикаторов, а также для отмеривания жидкостей каплями.

**Колбы конические Эрленмейера** (рис. II.8). Часто применяют при титровании. Конические колбы бывают различной вместимости. Нагревают содержимое в них только через асбестированную сетку или на бане.

точно отмеренный объем раствора и титруют раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтого цвета. Добавляют 1 мл раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

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

$$N_{I_2} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}} \quad (57)$$

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

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

$V_{I_2}$  — объем раствора иода, взятый на титрование, мл.

### Контрольные вопросы и задачи

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

### Лабораторная работа № 2

#### Определение йодного числа подсолнечного масла

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

Определение йодного числа основано на том, что ненасыщенные соединения алифатического ряда легко присоединяют по месту разрыва двойной связи молекулу галогена. При этом хлор и бром

колба вместимостью 100 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; бюксы; ступка с пестиком; стакан ( $V = 200$  мл); часовое стекло; шпатель; теххимические весы; аналитические весы; электроплитка.

### ХОД АНАЛИЗА

1. *Приготовление 0,1 н. рабочего раствора иода из кристаллического иода, очищенного методом возгонки.* 2 г кристаллического иода взвешивают на теххимических весах, добавляют на кончике ножа KI и CaO. Смесь помещают в ступку, тщательно перетирают, а затем переносят в стакан, накрытый сверху часовым стеклом. Стакан ставят на электроплитку и нагревают. Чистый иод, который конденсируется на холодной поверхности часового стекла, снимают шпателем, помещают в бюкс и ставят в эксикатор.

KI, взятый в трехкратном количестве по отношению к рассчитанному количеству иода, помещают в бюкс и растворяют в небольшом количестве воды. Закрывают бюкс крышкой и взвешивают на аналитических весах. Отвешивают на технических весах (на часовом стекле) рассчитанное количество возогнанного иода и, приоткрыв крышку, переносят навеску в бюкс с концентрированным раствором иодида калия. Бюкс закрывают крышкой, взбалтывают его содержимое для растворения кристаллов иода и снова взвешивают на аналитических весах. Точную навеску иода находят по разнице двух взвешиваний на аналитических весах. Раствор иода в иодиде калия количественно переносят в мерную колбу, тщательно промывают бюкс дистиллированной водой и доводят объем до метки. Нормальность раствора иода ( $N_{I_2}$ ) находят по формуле

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

где  $g$  — навеска иода, г;

$M_f$  — молярная масса эквивалента иода, г/моль;

$V$  — объем раствора иода, мл;

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

После перенесения раствора иода в иодиде калия в мерную колбу ее закрывают притертой пробкой и тщательно перемешивают содержимое. В коническую колбу для титрования переносят пипеткой

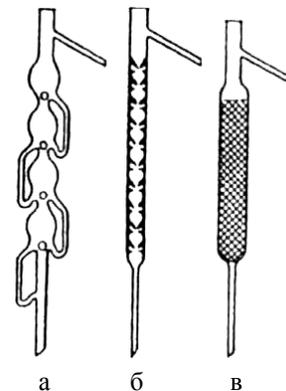


Рис. П.6: Дефлегматоры:  
а – шариковый, б – «ёлочка»,  
в – с насадкой

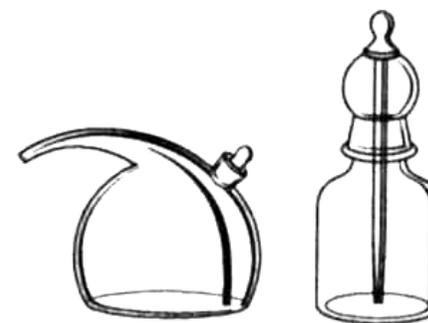


Рис. П.7: Капельницы

**Колбы мерные** (рис. П.9) используют для приготовления растворов точной концентрации. Они имеют удлиненную узкую шейку, на которой нанесена кольцевая черта, показывающая уровень наполнения. В отличие от бюреток и пипеток мерные колбы наполнены обычно не на выливание, а на вливание определенного объема жидкости. Для количественного анализа наиболее часто используют мерные колбы вместимостью 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл.

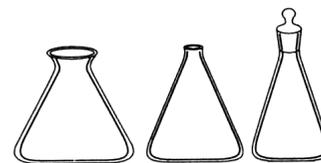


Рис. П.8. Колбы конические Эрленмейера

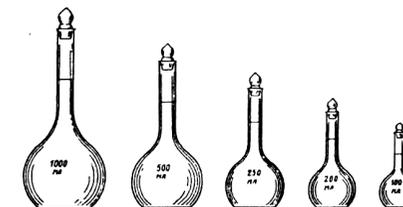


Рис. П.9: Колбы мерные

**Колбы для отсасывания (Бунзена) и воронки для фильтрации (Бюхнера)** (рис. П.10). Колба Бунзена — толстостенная колба конической формы с отростком в верхней части (для соединения с вакуумным насосом), служит для фильтрации при пониженном давлении. Фарфоровые воронки Бюхнера имеют дырчатое

дно, на которое укладывают влажный фильтр, закрывающий все отверстие на дне воронки.

**Колбы химические** (рис. П.11) бывают круглодонные и плоскодонные. Последние широко используются в аналитической практике. Служат для хранения жидких реактивов и растворов. Круглодонные колбы применяют для нагревания жидкостей и растворов.

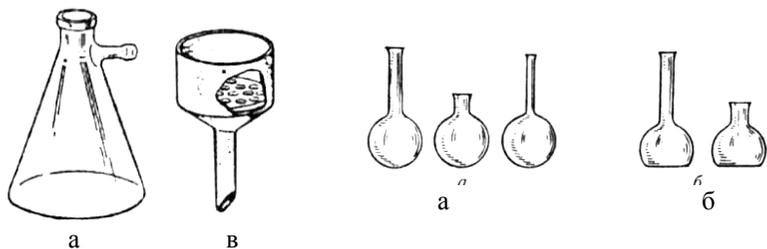


Рис. П.10: Колбы Бунзена для отсасывания (а) и воронка Бюхнера для фильтрования (б)

Рис.П.11: Колбы химические: а – круглодонные, б – плоскодонные.

**Пробирки** (рис. П.12). Обычно применяют стеклянные цилиндрические и конические пробирки вместимостью 2 - 5 мл. Цилиндрические пробирки используют для проведения качественных реакций, а конические — для реакций осаждения (разделение ионов и отделение раствора от осадка центрифугированием). Для хранения пробирок служат штативы.

**Пипетки простые** (рис. П. 13) представляют собой стеклянные трубки диаметром 4 - 5 мм и длиной 25 - 40 мм. На один конец трубки одевают резиновый баллончик, а другой конец оттягивают до образования капилляра и слегка оплавливают его конец. Такие капиллярные пипетки применяют для отбора проб анализируемых растворов, отделения центрифугата от осадков, внесения реактивов и т. д. Для этих целей пригодны и обычные медицинские пипетки.

**Посуда фарфоровая** (рис.П.14) используется для выпаривания жидкостей (стаканы, чашки), для фильтрования растворов (воронки), для измельчения образцов (ступка с пестиком), для прокаливания веществ (тигли).

При анализе окислителей применяется метод обратного титрования с использованием иодида калия, который добавляется в избытке. Раствор выдерживается в темном месте.

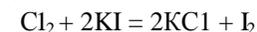
При этом протекает окисление иодид-ионов в иод, который образуется в количестве, эквивалентном количеству анализируемого окислителя. Выделившийся иод оттитровывают.

### Лабораторная работа № 1

#### Приготовление 0,1 н. раствора иода и установление его титра

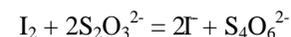
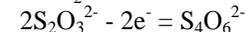
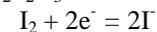
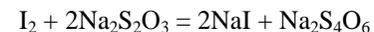
Реакции иода с различными восстановителями обладают высокой чувствительностью, поэтому обычно применяют 0,02, 0,05 ,1 н. растворы.

Кристаллический иод загрязнен различными примесями, поэтому для приготовления рабочего раствора иода его предварительно очищают возгонкой. Для очистки иода растирают его кристаллы с небольшим количеством KI и CaO, чтобы удалить меси хлора и брома. Хлор и бром в результате этой операции ходят в нелетучие соединения KCl и KBr:



Смесь кристаллического иода с KI и CaO подвергают возгонке. Возогнаный иод сохраняют в эксикаторе.

Для приготовления рабочего раствора иода можно использовать не возогнаный препарат. В этом случае нормальность раствора иода можно установить по серноватистокиислому натрию (тиосульфату натрия, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Реакция между иодом и тиосульфатом натрия происходит по уравнению



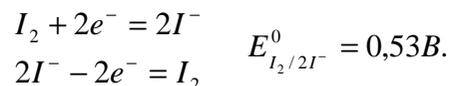
Иод очень плохо растворим в воде, поэтому для приготовления рабочего раствора иода пользуются раствором KI. Иодида калия берется в три раза больше, чем иода. Иод растворяют в центрированном растворе KI, так как он быстро растворяется и летучесть его в растворе значительно меньше, чем в твердом виде.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

**Реактивы и оборудование:** кристаллический иод; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; пипетка; бюретка вместимостью 25 мл; мерная

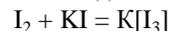
рассчитать его массовую долю в растворе, если экспериментально определена перманганатная окисляемость?

#### 4.4. Иодометрия

В основе метода иодометрии лежит реакция восстановления, а до иодид-ионов и окисления иодид-ионов в иод:



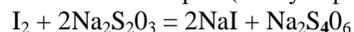
Значение окислительного потенциала ( $E_0$ ) занимает промежуточное положение между значениями потенциала для сильных окислителей и сильных восстановителей, поэтому методом иодометрии ведут определение как восстановителей, так и окислителей. Основным рабочим раствором в иодометрии служит раствор иода. Поскольку иод мало растворим в воде, его растворяют в 10 - 15%-ном растворе иодида калия. При этом образуется комплексное соединение, легко диссоциирующее с образованием иода:



При титровании комплексным соединением раствора, содержащего восстановитель, иод восстанавливается в иодид-ионы. В точке эквивалентности, когда все анализируемое вещество прореагировало с иодом, следующая капля раствора иода вызовет изменение окраски индикатора — крахмала — в синий цвет.

Титрование иодом можно вести как в кислой, так и в нейтральной или щелочной среде в зависимости от восстановителя.

Если иодометрическая реакция протекает с малой скоростью, то определение ведут методом обратного титрования. К анализируемому раствору добавляют избыток раствора иода, выдерживают раствор некоторое время в темном месте, а затем оттитровывают избыток иода раствором серноватистокислого натрия (тиосульфата натрия):



При титровании иода раствором тиосульфата индикатор — крахмал — прибавляется в самом конце титрования, когда раствор приобретает соломенно-желтую окраску, т. е. иода остается очень мало. Это объясняется тем, что крахмал может частично восстанавливать некоторые окислители, которые определяют иодометрически. Крахмал применяется как индикатор только при титровании холодных растворов, так как чувствительность иодокрахмальной реакции значительно понижается с увеличением температуры.

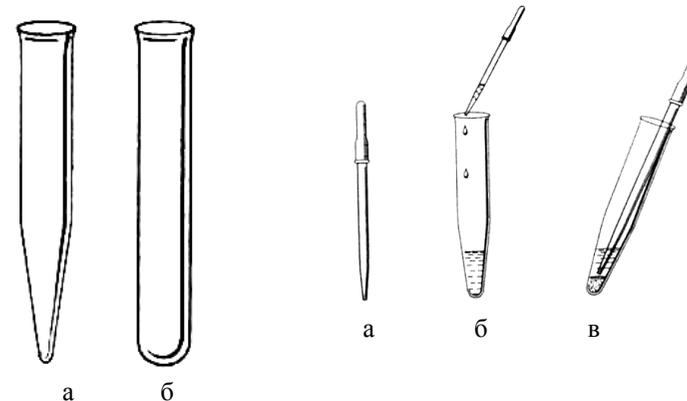


Рис. II.12. Пробирки:  
а – конусные, б - круглодонные

Рис. II.13. Пипетки простые:  
а – капиллярная пипетка с резиновым баллончиком, б – положение пипетки при прибавлении реактива, в – отделение центрифугата от осадка

**Пипетки мерные** (градуированные пипетки и пипетки Мора) длинные узкие трубки с расширением в середине (рис. II.15). На узкой верхней части имеется специальная метка. Мерные пипетки служат для отбора точно отмеренного объема раствора (жидкости). Для этого оттянутый (нижний) конец пипетки глубоко погружают в жидкость и через верхний конец с помощью груши осторожно засасывают раствор. При этом нужно добиться, чтобы раствор заполнил пипетку выше метки приблизительно на 2 - 3 мм. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки пальцем и вынимают ее из жидкости. Осторожно манипулируя пальцем, выпускают лишнюю жидкость до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет метки. Потом палец снова прижимают к отверстию. Наполненную таким образом пипетку переносят в другой сосуд, открывают верхнее отверстие и дают жидкости стечь. В лабораторной практике чаще всего используют пипетки Мора вместимостью 10; 20; 25 и 50 мл. Особая точность достигается с помощью микропипеток.

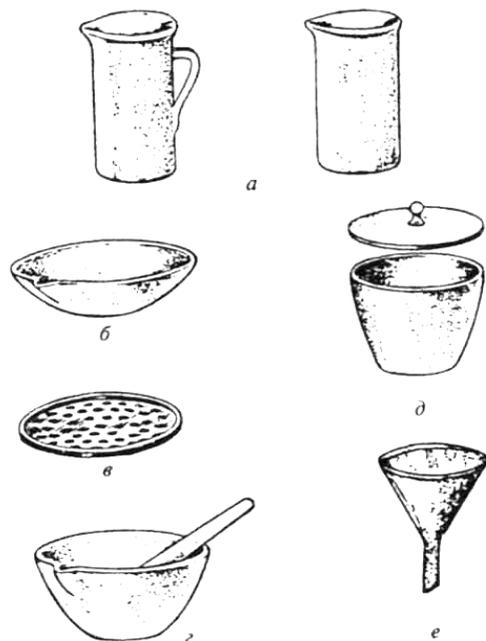


Рис. II.14. Посуда фарфоровая: а – стаканы, б – чашка для выпаривания жидкости, в – сетка для фильтрования, г – ступка с пестиком, д – тигель, е – воронка

**Пикнометр Оствальда** (рис. II.16) — прибор для определения относительной плотности. Он состоит из трех частей: «носик», шарик и «хвостик» с меткой. При помощи груши, присоединенной к «хвосту», через «носик» осторожно всасывают исследуемую жидкость (несколько выше метки). В течение 10 - 15 мин пикнометр термостатируют при 20 °С. Избыток жидкости убирают кусочком фильтровальной бумаги, прикасаясь к «носику» пикнометра. Пикнометр тщательно вытирают снаружи и взвешивают на аналитических весах. Ту же операцию проводят с дистиллированной водой.

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  $\text{KMnO}_4$  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  $x$  (мг  $\text{O}_2$  на 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ ) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V)N \cdot 8 \cdot 1000}{V_2} \quad (56)$$

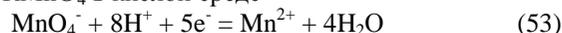
где  $V_1$  — общий объем 0,01 н. раствора перманганата калия, добавленного в пробу воды при определении, мл;  
 $V$  — объем 0,01 н. створа перманганата калия, израсходованный на окисление мл 0,01 н. раствора щавелевой, мл;  
 $N$  — нормальность раствора перманганата калия, моль экв/л;  
 $V_2$  — объем исследуемой воды, взятый для определения, мл;  
 8 — молярная масса эквивалента кислорода, г/моль.

#### Контрольные вопросы и задачи

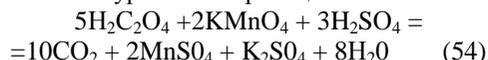
1. Дайте определение понятия «перманганатная окисляемость».
2. Приведите примеры органических веществ, которые легко окисляются раствором  $\text{KMnO}_4$ . Составьте уравнения реакций окисления этих веществ перманганатом калия в кислой среде.
3. Приведите примеры органических веществ, которые не окисляются раствором  $\text{KMnO}_4$ .
4. С какой целью проводят холостой опыт?
5. Почему титрование раствором  $\text{KMnO}_4$  надо проводить очень медленно в начале процесса?
6. Рассчитайте теоретическую перманганатную окисляемость этилового спирта.
7. Известно, что в растворе содержится одно легко окисляющееся органическое вещество, например этанол. Можно ли

**Лабораторная работа № 3**  
**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  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде



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



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

**Реактивы и оборудование:** 40%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,01 н. раствор  $\text{KMnO}_4$ ; 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 нее точно 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

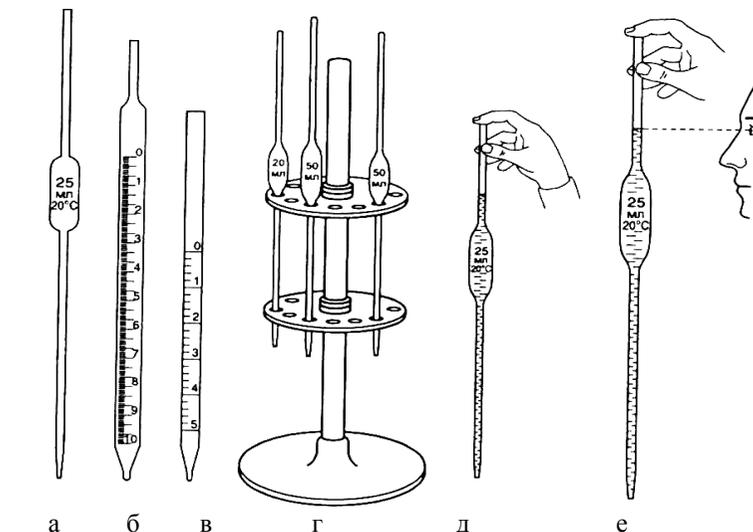


Рис. П.15. Пипетки мерные, (градуированные пипетки и пипетки Мора):  
а – пипетка Мора, б – градуированная пипетка, в – микропипетка,  
г – штатив для мерных пипеток, д – заполнение пипетки мора жидкостью,  
е – определение отмеренного объема жидкости.

**Промывалка** (рис. П.17) применяется для споласкивания лабораторной посуды дистиллированной водой, для добавления дистиллированной воды к раствору, промывания осадков и т. д.

**Приспособления для ускоренного микрофильтрования** (рис. П.18) состоит из трех частей: толстостенной пробирки с отводом для создания вакуума, воронки и «гвоздика», который опускается стержнем в воронку. На его шляпку накладывается фильтр, вырезанный в виде кружка. Диаметр фильтра немного больше шляпки «гвоздика». Перед фильтрованием кружок фильтра смачивают водой.

**Реактивная склянка с пипеткой** (рис. П.19) служит емкостью для растворов реагентов. Обычно для этой цели используют чистые флаконы из-под пенициллина (вместимостью 10 - 15 мл), которые закрываются пробкой — пипеткой. На реактивную склянку наклеивают этикетку с названием реактива.

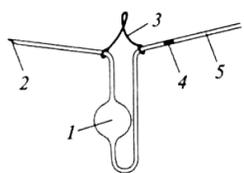


Рис. II.16. Бюджет  
Оствальда: 1 – шарик,  
2 – «носик», 3 – проволочная  
петля, 4 – метка,  
5 – «хвостик»



Рис. II.17.  
Промывалка

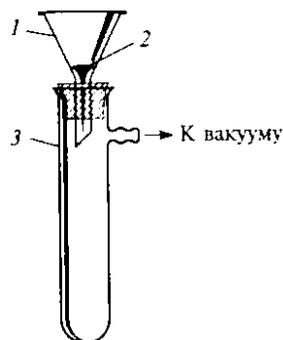


Рис. II.18. Приспособления  
для ускоренного  
микрофильтрации:  
1 – воронка,  
2 – «звездик» с фильтром,  
3 – толстостенная колба

**Склянки промывные** (рис. II.21) применяют для осушки, очистки или улавливания некоторых газов. Наиболее часто используют склянки Тищенко и Дрекслея. Заполняют их серной кислотой или концентрированным раствором щелочи.



Рис. II.19:  
Реактивная  
склянка  
спиреткой

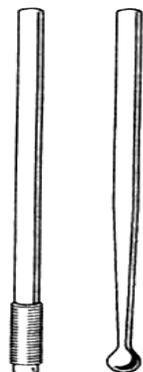


Рис. II.20:  
Стекланные  
палочки

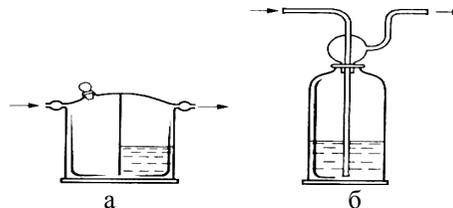


Рис. II.21: Склянки промывные:  
а – склянка Тищенко, б – склянка Дрекслея

осаждение. Осадок на фильтре растворяют в горячей 10%-ной  $H_2SO_4$  (конус фильтра прокалывают стеклянной палочкой), после чего промывают фильтр горячей дистиллированной водой.

Содержимое стакана перемешивают, нагревают до  $80^\circ C$  и титруют 0,1 н. раствором  $KMnO_4$  до появления устойчивой розовой окраски раствора. Титрование ведут медленно, по каплям.

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

$$\omega_{CaO} = \frac{N_{KMnO_4} K_{KMnO_4} V_{KMnO_4} M_f V_k}{1000g V_a}$$

где  $N_{KMnO_4}$  — нормальность рабочего раствора  $KMnO_4$ , моль экв/л;

$K_{KMnO_4}$  поправка к нормальности рабочего раствора  $KMnO_4$ ;

$V_{KMnO_4}$  — объем рабочего раствора  $KMnO_4$ , израсходованный на

титрование щавелевой кислоты, содержащейся в объеме аликвоты;

$M_f$  — молярная масса эквивалента  $CaO$ , г/моль;

$V_k$  — вместимость мерной колбы, мл;

$K$ , — объем аликвоты, мл;

$g$  — навеска Вещества, взятого на анализ, г.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Как определяют точку эквивалентности в перманганометрии?

2. Какие реакции лежат в основе определения оксида кальция методом перманганометрии?

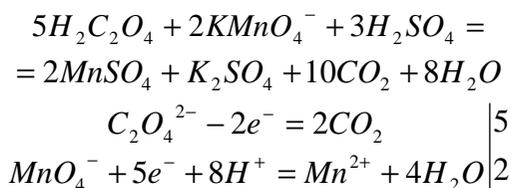
3. С какой целью при осаждении оксалата кальция добавляется раствор аммиака?

4. Вычислите редокс-потенциал в точке эквивалентности при титровании щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде.

5. Можно ли для растворения осадка оксалата кальция перед определением по перманганометрическим методом взять соляную или азотную кислоту вместо серной? Ответ обоснуйте.

6. На титрование раствора щавелевой кислоты израсходовано 20,15 мл раствора перманганата калия с титром по щавелевой кислоте, равным 0,003320 г/мл. Рассчитайте массу щавелевой кислоты.

7. Навеску известняка массой 0,2041 г растворили в соляной кислоте и осадили кальций, израсходовав 50 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты. Осадок оксалата кальция отфильтровали. На титрование фильтрата израсходовали 26,50 мл 0,05 н. раствора  $KMnO_4$ . Рассчитайте массовую долю кальция в анализируемом известняке.



**Реактивы и оборудование:** 0,1 н. раствор  $KMnO_4$ ; 5%-ный раствор  $H_2C_2O_4$ ; 10%-ный раствор  $H_2SO_4$ ; 5%-ный раствор аммиака; соляная кислота (разбавленная, 1:1); 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; 1%-ный раствор  $AgNO_3$ ; фильтр беззольный «синяя лента»; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 250 мл; пипетки; колба коническая вместимостью 250 мл; воронка фильтровальная; стакан термостойкий ( $V = 250$ мл); стеклянная палочка; водяная баня; весы аналитические.

### ХОД АНАЛИЗА

Навеску известняка массой 2 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, переносят при помощи минимального количества дистиллированной воды в мерную колбу вместимостью 250 мл. Туда же небольшими порциями прибавляют разбавленную соляную кислоту до полного растворения осадка. Раствор доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Пипеткой отмеряют 25 мл полученного раствора, переносят его в термостойкий стакан, прибавляют 10 мл 5%-ного раствора щавелевой кислоты, 60 - 70 мл дистиллированной воды и две капли метилового оранжевого. Ставят стакан с раствором на водяную баню, нагревают до 70 - 80 °С и добавляют по каплям 5%-ный раствор аммиака до появления желтой окраски.

Раствор с осадком оставляют на водяной бане на 1 - 2 часа. Если осаждение выполнено правильно, то выпадают довольно крупные кристаллы оксалата кальция и раствор над осадком становится прозрачным. Выпавший осадок отфильтровывают через беззольный фильтр «синяя лента» (фильтрование проводят способом декантации) и промывают холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на ион  $Cl^-$  (проба с  $AgNO_3$ ). ПР оксалата кальция в воде равно  $2 \cdot 10^{-9}$ , поэтому промывать осадок надо малыми порциями воды.

Фильтрат и промывную жидкость отбрасывают, а воронку с осадком на фильтре помещают в тот же стакан, где проводилось

**Стеклянные палочки для перемешивания** (рис. П.20). Обычная длина таких палочек 15 - 20 см, диаметр около 4 мм. На конце, который немного оттянут, имеется небольшой шарик. Часто на конец палочки надевают кусочек резиновой трубки.

**Стаканы химические** (рис.П.22) обычно изготавливаются из термостойкого стекла. Они отличаются различной вместимостью (от 50 до 1000 мл).

**Термометры** (рис. П.23). Без них не обходится ни одна химическая лаборатория. Чаще всего используют ртутные термометры, представляющие собой стеклянные капилляры, имеющие на конце резервуар для ртути. Капилляр находится в центре полой стеклянной трубки и лежит на фарфоровой пластинке, на которую нанесена шкала в градусах Цельсия. Обычные химические термометры позволяют измерять температуру от -30 до 360 °С. Наиболее распространены термометры со шкалой в 100, 150, 200, 250, 300 и 360 °С. Для очень точных измерений температур (определение температур плавления и кипения) применяют специальные термометры («нормальные»), имеющие цену деления 0,1 °С. Термометры - очень хрупкие приборы, поэтому с ними нужно обращаться очень осторожно и бережно.

**Установка для фильтрования холодных растворов через стеклянную воронку** (рис. П.24). На штативе крепится стеклянная воронка, под которую ставят стакан. В воронку помещают бумажный фильтр.

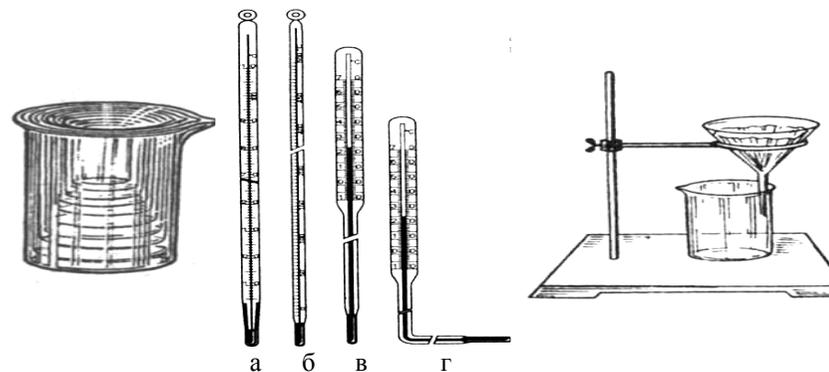


Рис. П.22:  
Стаканы  
химические

Рис. П.23: Термометры:  
а - обычный ртутный,  
б - палочковый  
азонаполненный,  
в - технический прямой,  
г - технический угловой.

Рис. П.24. Установка для  
фильтрования холодных  
растворов через стеклянную  
воронку.

**Холодильники** (рис. П.25) служат для охлаждения и конденсации паров, образующихся при кипении жидкостей. Существует несколько типов холодильников. В химической практике наиболее широко используется холодильник Либиха. Он бывает нисходящим и обратным. Нисходящий холодильник применяют в установках для простой перегонки, а также для перегонки при уменьшенном давлении. В этом случае его крепят к установке с небольшим наклоном в сторону приемника для перегоняемой жидкости. Если же холодильник используют как обратный, то его крепят в штативе строго вертикально. В этом положении он используется для конденсации паров долго кипящей жидкости. Охлажденная вода подключается со стороны нижнего отвода.

**Эксикаторы** (рис. П.27) — емкости из толстостенного стекла, предназначенные для высушивания твердых веществ. Различают обычные и вакуум-эксикаторы. В последних на крышке имеется тубус, в который на резиновой пробке вставляют трубку с краном. Эту трубку через манометр и предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом (рис. П.28) и создают в эксикаторе вакуум. Вещество, которое подвергают сушке, на часовом стекле или чашке Петри ставят на фарфоровую подставку, лежащую на выступающих бортах средней части эксикатора. В качестве осушающего агента применяют безводные хлорид кальция, сульфат магния, натронную известь, оксид фосфора (V) и др.

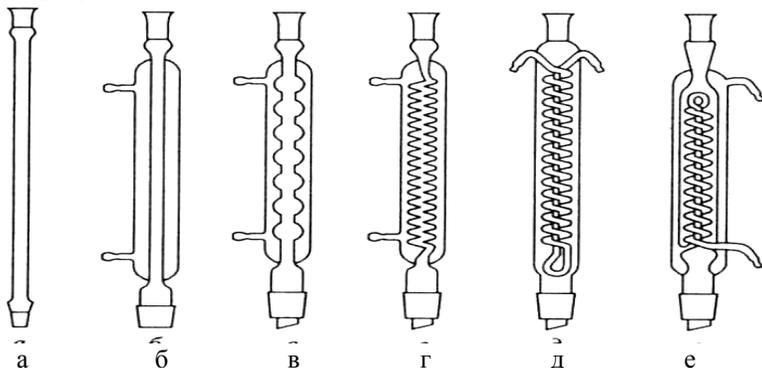


Рис. П.25. Холодильники:

*а – воздушный, б – Либиха, в – обратный шариковый, г – обратный с охлаждаемой спиралью (змеевиковый), д – обратный с охлаждаемой спиралью (Димрота), е – обратный с двойным охлаждением (рубашкой и охлаждающей спиралью).*

концентрации приблизительно 0,05 н. раствора перманганата калия, чтобы на титрование затрачивалось не больше 25 мл этого раствора?

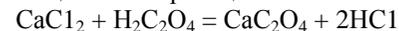
7. На титрование раствора перманганата калия объемом 10 мл израсходовано 6,25 мл 0,05 н. раствора щавелевой кислоты. Рассчитать нормальность раствора перманганата калия, его титр и титр по кислороду.

## Лабораторная работа № 2

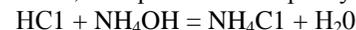
### Определение оксида кальция методом перманганатометрии

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

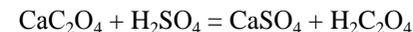
Ионы кальция переводят в раствор, растворяя анализируемую пробу в соляной кислоте. Затем к раствору хлорида кальция прибавляют избыток щавелевой кислоты (или оксалата аммония). Избыток осадителя необходим для уменьшения растворимости CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Обычно берут полуторный избыток осадителя.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



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



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



Выделившуюся щавелевую кислоту, количество которой эквивалентно содержанию оксида кальция, титруют раствором MnO<sub>4</sub>.

При титровании поддерживается температура 75 - 80 °С, как при более низкой температуре скорость реакции взаимодействия оксалат-ионов с ионами MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> очень низка, особенно начальный период, когда ионов Mn<sup>2+</sup> в растворе мало

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  $KMnO_4$  прибавляют лишь после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли.

Сначала обесцвечивание идет довольно медленно. Постепенно скорость реакции возрастает (по мере накопления ионов марганца в растворе). Конец титрования определяют по появлению не исчезающей в течение 30 с светло-розовой окраски. По бюретке отсчитывают объем израсходованного перманганата калия и рассчитывают нормальность ( $N_{KMnO_4}$ ) и титр ( $T_{KMnO_4}$ ) раствора  $KMnO_4$ :

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{Na_2C_2O_4} V_{Na_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}}$$

$$T_{KMnO_4} = \frac{N_{KMnO_4} M_{f, KMnO_4}}{1000}$$

#### Контрольные вопросы и задачи

1. Какие химические реакции лежат в основе перманганатометрии?
2. Как готовят рабочий раствор перманганата калия?
3. Как определяется нормальность раствора перманганата калия?
4. Дайте определение понятия «автокаталитическая реакция».
5. Какую навеску перманганата калия надо взять для приготовления 250 мл 0,05 н. раствора  $KMnO_4$  при титровании в кислой среде?
6. Рассчитайте массу навески щавелевой кислоты, которую необходимо взять для определения методом отдельных навесок

**Цилиндры мерные** (рис. П.26) используют для измерения жидких реактивов, для приготовления растворов приблизительной концентрации (но не для точного измерения объемов).

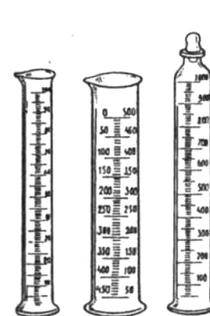


Рис. П.26. Цилиндры мерные

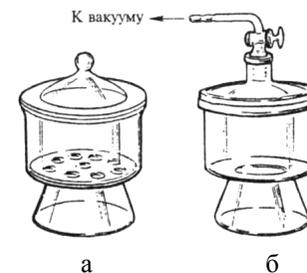


Рис. П.27. Эксикаторы: а - обычный, б - вакуумный

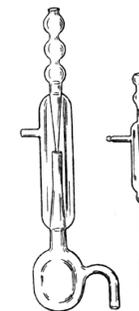


Рис. П.28. Водоструйный вакуум-насос

## 2.2. Требования к чистоте химической посуды

Приступать к выполнению химического анализа можно только тогда, когда под рукой у химика-аналитика будет необходимый набор химической посуды. Обязательно и другое требование: посуда всегда должна быть чистой. От этого зависит результат анализа. Лабораторную посуду моют сначала водопроводной водой, а загрязненные места оттирают «ершами». Но бывает, что и это не помогает. Тогда посуду наполняют «хромовой смесью» (насыщенный раствор  $K_2Cr_2O_7$  в концентрированной серной кислоте). Эту смесь готовят из расчета: вода — 100 мл,  $K_2Cr_2O_7$  — 6 г, серная кислота ( $d_4^{20} = 1,84$ ) — 100 мл. Следует помнить, что обращение с «хромовой смесью» требует особой осторожности. Нельзя допускать, чтобы она попала на тело или одежду. Наполненную «хромовой смесью» посуду обычно оставляют на ночь.

После мытья посуду тщательно ополаскивают несколько раз дистиллированной водой и сушат. Можно применять методы холодной (без нагревания) и горячей (с нагреванием) сушки. В первом случае вымытую посуду надевают на колышки специальной доски, обычно висящей над раковиной, и оставляют до тех пор, пока посуда не высохнет. Во втором случае посуду сушат струей горячего воздуха, поступающей из воздуходувки.

### Работа с платиновой посудой

В аналитической практике широко используется платиновая посуда (тигли, чашки и т. д.). Но платина — драгоценный металл, поэтому при работе с платиновой посудой следует соблюдать специальные правила и особую осторожность.

Платиновую посуду разрешается применять только для выполнения следующих работ:

- 1) сплавление средних и кислых силикатов с карбонатами щелочных металлов;
- 2) спекание пробы с карбонатом кальция и хлоридом аммония для определения щелочных металлов в силикатах;
- 3) растворение проб в фтористоводородной кислоте;
- 4) определение содержания кремниевой кислоты в минералах, горных породах и искусственных силикатных материалах.

Использовать платиновую посуду для других целей категорически запрещается. Платиновая посуда всегда хранится у заведующего лабораторией в негорячем опечатанном шкафу. Студенты и сотрудники получают ее по подписанной ими заявке, в которой указывают наименование посуды (шифр), ее количество и массу, цель использования и срок возвращения. К заявке прикладывают документ (паспорт, служебное удостоверение или студенческий билет). В присутствии лица, которому выдается платиновая посуда, производится проверка ее массы. Это выполняет зав. лабораторией на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

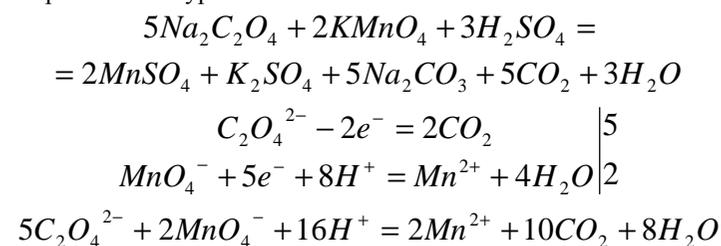
Полученная масса проставляется в заявке, которая подписывается зав. лабораторией и зав. кафедрой. За время работы студент или сотрудник, работающий с платиновой посудой, несет за нее полную материальную ответственность. Поэтому категорически запрещается оставлять платиновую посуду на рабочих местах без присмотра, выносить ее из лаборатории или передавать другим лицам. Закончив работу, платиновую посуду (обязательно — в чистом виде) сдают зав. лабораторией, который проверяет ее чистоту, вид и массу. Может случиться так, что за время работы с посудой произойдет незначительная убыль ее массы. В этом случае составляется акт, в котором указываются условия проведения анализа, который выполнял студент (или сотрудник) и причины потери металла. Акт подписывают студент (или сотрудник), зав. лабораторией и зав. кафедрой.

### Лабораторная работа № 1

#### 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  $KMnO_4$  в процессе хранения медленно изменяется. Поэтому раствор перманганата калия точно заданной концентрации обычно не готовят непосредственно из точной навески. Нормальность раствора устанавливают с помощью щавелевой кислоты или оксалата натрия.

Реакция окисления оксалата натрия ( $Na_2C_2O_4$ ) перманганатом калия протекает по уравнению



Анионы перманганата очень медленно реагируют с оксалат-ионами. Первые капли раствора  $KMnO_4$  при титровании очень медленно обесцвечиваются, а по мере накопления в растворе  $Mn^{2+}$  реакция идет значительно быстрее. Это объясняется тем, что перманганат калия быстро реагирует с  $Mn^{2+}$ , образуя промежуточные оксиды, которые быстро реагируют со щавелевой кислотой, особенно при нагревании. Реакции, в которых катализаторами выступают продукты реакции (в данном случае ионы  $Mn^{2+}$ ), называются *автокаталитическими*.

**Реактивы и оборудование:** анализируемый раствор  $KMnO_4$  (приблизительно 0,1 н.); оксалат натрия; 25%-ный раствор  $H_2SO_4$ ; мерная колба вместимостью 250 мл; пипетки; бюретка вместимостью 25 мл со стеклянным краном; коническая колба вместимостью 250 мл; водяная баня; теххимические весы; аналитические весы.

#### ХОД АНАЛИЗА

Для установления титра и нормальности раствора  $KMnO_4$  готовится 0,1 н. раствор оксалата натрия. Для этого используется оксалат натрия, полученный перекристаллизацией соли и

расход  $\text{KMnO}_4$  будет больше, чем требуется на окисление определяемого компонента.

Метод перманганатометрии используют для определения восстановителей прямым титрованием их растворов стандартным раствором  $\text{KMnO}_4$  в присутствии серной кислоты.

Титрование ведут постепенным прибавлением раствора  $\text{KMnO}_4$  к подкисленному раствору анализируемого вещества, обладающего свойствами восстановителя. Пока в титруемом растворе имеется восстановитель, прибавленный перманганат калия обесцвечивается. Когда определяемый восстановитель полностью прореагирует, следующая капля раствора  $\text{KMnO}_4$  окрасит раствор в розовый цвет. Появление розовой окраски свидетельствует о достижении точки эквивалентности. При титровании раствором  $\text{KMnO}_4$  окрашенных растворов появление розовой окраски заметить трудно, поэтому в титруемый раствор добавляют индикатор – дифениламин. В его присутствии раствор при наличии незначительного избытка  $\text{KMnO}_4$  окрашивается в синий цвет.

Методом обратного титрования с помощью перманганата калия можно определять окислители. К анализируемому раствору добавляют точно отмеренный объем титрованного раствора восстановителя, а затем избыток восстановителя оттитровывают раствором перманганата калия. Методом обратного титрования определяется также содержание ионов, реагирующих с восстановителем с образованием малорастворимых соединений. Метод замещения также используется в перманганатометрии. Так, например, катион кальция можно определять методом обратного титрования и методом замещения. Для приготовления раствора  $\text{KMnO}_4$  используется только свежеперегнанная дистиллированная вода. Рабочий раствор хранят в темной бутылки. Нормальность раствора периодически проверяется. При соблюдении этих условий 0,1 н. растворы перманганата калия устойчивы и концентрация их изменяется очень медленно.

Более разбавленные растворы  $\text{KMnO}_4$  значительно менее устойчивы, и их нельзя хранить продолжительное время. Разбавленные растворы готовят из 0,1 н. раствора непосредственно перед использованием.

### Правила работы с платиновой посудой

1. Не забывайте, что платина – очень мягкий металл. Поэтому при работе с платиновой посудой требуется особая осторожность, так как даже от незначительного усилия она легко деформируется. Перемешивать содержимое в платиновой посуде необходимо с осторожностью, пользуясь стеклянной палочкой с хорошо оплавленным концом.

2. Прокаливать платиновую посуду разрешается только в чистой муфельной печи (в отсутствие фарфоровой посуды - тиглей, чашек и др.).

3. Накаленные платиновые тигли нужно брать только тигельными щипцами с платиновыми наконечниками (насадками), а холодные – обычными. Для охлаждения накаленную платиновую посуду ставят на неглазурованные керамические плитки или асбестовый картон.

4. Нельзя прокаливать в платиновых тиглях свинец, олово, медь, цинк, железо, сурьму, кадмий, а также их соединения в смеси с восстановителями. Запрещается также прокаливать соединения фосфора, сурьмы и мышьяка в присутствии любых восстановителей.

5. Не разрешается плавление и прокаливание в платиновых тиглях сульфидов щелочных металлов, а также смесей их сульфатов с углем. Запрещается сплавление проб силикатов с гидроксидами щелочных металлов и с пероксидами натрия.

6. Нельзя выпаривать в платиновых тиглях и чашках смеси азотной, и хлористоводородной кислот (любых концентраций), а также растворы, выделяющие элементарные хлор, бром, йод.

7. Не допускается сплавление в платиновых тиглях проб руд и силикатов с сильными окислителями.

8. Ускоренное разложение силикатных материалов смесью фтористоводородной и серной кислот разрешается выполнять только под контролем преподавателя или зав. лабораторией.

9. Разрешается сплавление в платиновых тиглях проб анализируемого материала с карбонатами калия, натрия, лития и их смесями, а также с борным ангидридом, бифторидами калия, натрия и пиросульфатом калия.

Особое внимание нужно уделить чистке платиновой посуды. Она производится под наблюдением преподавателя. Посуду кипятят в концентрированной хлористоводородной или азотной кислоте, но не в их смеси, которая хорошо растворяет металлическую платину.

Если при этом посуду очистить не удастся, то поступают таким образом: в платиновой посуде сплавляют карбонат или пиросульфат

натрия, а после охлаждения этот сплав выщелачивают горячей хлористоводородной кислотой, разбавленной в соотношении 1:1.

### 2.3. Приборы, используемые в химическом анализе

**Баня водяная** (рис. П.29) применяется для нагревания растворов до 100 °С. Бани бывают различных конструкций (круглая или четырехугольная) со съемными кольцами для размещения колб, фарфоровых чашек, стаканов, пробирок.

**Горелки газовые** бывают двух типов: Бунзена и Теклю (рис. П.30). Газ подводится через нижний боковой отвод горелки. Поступление воздуха регулируется специальной гильзой (горелка Бунзена) и нижним кольцом (горелка Теклю). при работе с горелками необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

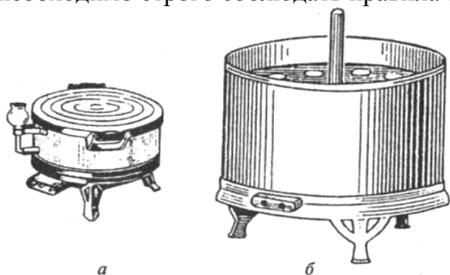


Рис. П.29. Бани водяные:  
а – со снимаемыми кольцами,  
б – с отверстиями для колб

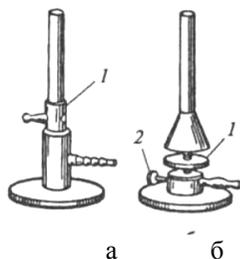


Рис. П.30. Горелки газовые  
Бунзена (а) и Теклю (б).  
1 – регулятор подачи воздуха,  
2 – винт, регулирующий  
подачу воздуха

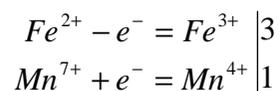
**Зажимы** — приспособления для зажима трубок; в химических лабораториях чаще применяют пружинные зажимы Мора и винтовые Гофмана (рис. П.31).

**Муфельная (или тигельная) электрическая печь** (рис. П.32) используется для прокаливания осадков. Обычно применяют печь, которой можно прокалывать одновременно от 12 до 25 тиглей с осадками. Температура муфельной (или тигельной) печи может достигать 800 - 1200 °С (и выше). Муфельные печи включают в электрическую сеть через реостат, позволяющий регулировать температуру.

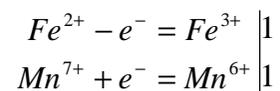
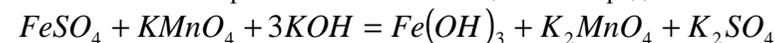
В кислой среде ион марганца присоединяет пять электронов, поэтому молярная масса эквивалента  $M_f(KMnO_4) = M(KMnO_4)/5 = 158,04/5 = 31,61$  г/моль.

Ион железа теряет один электрон, поэтому эквивалентная масса  $FeSO_4$ , равна его молярной массе, т. е. 151,91 г/моль.

Окисление перманганатом калия в нейтральной среде:



В нейтральной среде ион марганца присоединяет три электрона, поэтому молярная масса эквивалента  $M_f(KMnO_4) = M(KMnO_4)/3 = 158,04/3 = 52,681$  г/моль. Ион железа теряет один электрон, поэтому эквивалентная масса  $FeSO_4$  равна его молярной массе, т. е. 151,91 г/моль. Окисление перманганатом калия в щелочной среде:



В щелочной среде молярная масса эквивалента перманганата калия равна его молярной массе, так как ион марганца присоединяет один электрон; молярная масса эквивалента  $FeSO_4$  равна его молярной массе, так как ион железа теряет один электрон.

Окисление перманганатом калия проводят преимущественно кислой среде, так как окислительная способность перманганата калия в кислой среде значительно выше, чем в нейтральной и щелочной: окислительно-восстановительный потенциал пары  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  в кислой среде равен 1,51 В, а в нейтральной среде потенциал пары  $MnO_4^-/MnO_2$  равен 0,59 В.

В кислой среде ионы  $MnO_4^-$ ; окрашены в красно-фиолетовый цвет и восстанавливаются в почти бесцветные катионы  $Mn^{2+}$ , что позволяет, не используя индикатор, установить точку эквивалентности. В качестве среды практически используется только серная кислота. Азотная кислота не используется, так как является сильным окислителем и сама может окислять вещества - восстановители. Расход перманганата калия на окисление восстановителя при этом уменьшается, и результат анализа будет неверным.

Соляная кислота является по отношению к перманганату калия восстановителем, поэтому она будет в процессе анализа окислиться и

Реакции должны протекать достаточно быстро и стехиометрично. Наиболее важными факторами, влияющими на скорость реакции, являются: концентрация реагирующих веществ, температура, величина pH раствора; присутствие катализатора. Иногда катализаторы образуются во время самой реакции. Это явление называется автокатализом.

При анализе используется прямое, обратное и заместительное титрование. Точку эквивалентности фиксируют с помощью индикатора, или применяется безиндикаторное титрование.

В качестве индикаторов применяют растворы веществ, которые изменяют свою окраску, реагируя с окислителями или восстановителями. Например, тиоцианат-ионы при титровании железа (III) образуют красного цвета комплексы с  $Fe^{3+}$ .

Конечную точку титрования определяют по исчезновению окраски. Раствор крахмала — индикатор на свободный иод, так как он образует сорбционные (комплексные) соединения синего цвета.

В качестве индикаторов можно также использовать вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала (например, дифениламин).

Молярная масса эквивалентов в окислительно-восстановительных реакциях часто отличается от ее значения в реакциях обмена. Молярная масса эквивалентов окислителя или восстановителя зависит от числа отданных или присоединенных молекулой данного вещества электронов.

#### 4.3.1. Перманганатометрия

В перманганатометрии стандартным раствором является раствор перманганата калия  $KMnO_4$ . Являясь сильным Окислителем, перманганат калия окисляет многие вещества, причем окисление можно проводить как в кислой, так и в нейтральной или щелочной среде.

Окисление перманганатом калия в кислой среде:

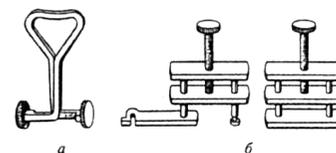
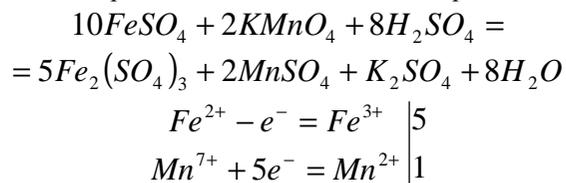


Рис. П.31. Зажимы,  
а – зажим Мора (пружинный),  
б – зажим Гофмана (винтовой)

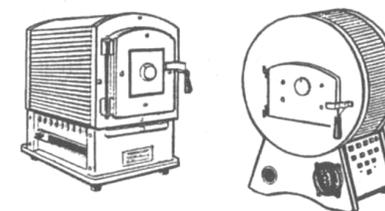


Рис. П.32: Муфельная (или тигельная) электрическая печь

**Мешалки магнитные** (рис. П.33) служат для перемешивания небольших объемов подвижных жидкостей, помещенных в плоскодонные сосуды (колбы, стаканы).

На дно сосуда опускается небольшой стальной стержень в стеклянной или полиэтиленовой «рубашке», который приводится в движение при помощи вращающегося магнита. Этот магнит размещен в корпусе, выполненном в виде столика для установки сосуда с жидкостью. Некоторые магнитные мешалки оборудованы электрообогревом для перемешиваемой жидкости.

**Плиты электрические** (рис. П.34) бывают с открытой или закрытой спиралью (последние наиболее удобны и безопасны в работе). Плиты с закрытой спиралью можно использовать в качестве песочных бань.



Рис. П.33. Мешалка магнитная, 1 – стакан с жидкостью, 2 – железный стержень в пластмассовой оболочке, 3 – корпус мешалки

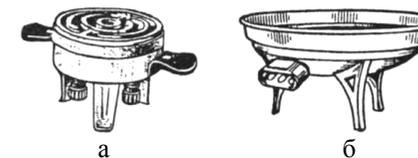


Рис. П.34. Плиты электрические:  
а – с открытой спиралью,  
б – с закрытой спиралью (песочная баня)

**Приборы для взбалтывания (встряхивания)** (рис. П.35) служат для возвратно-поступательных, качательных и других движений сосудов с жидкостями. С помощью этих приборов

достигается хорошее перемешивание жидкостей или непрерывный контакт жидкой и твердой фаз. Частота и амплитуда колебаний определяются степенью наполнения сосуда и его формой.

**Тренога** (рис. II.36) — металлическая подставка для колб, стаканов при нагревании. Предварительно на треногу следует положить металлическую (асбестированную) сетку.

**Центрифуга** (рис. II.37) служит для отделения осадка от раствора. Она представляет собой металлический барабан, в котором на роторе электродвигателя укреплена пластина с гильзами (гнездами) для пробирок. Отделение осадков происходит под действием центробежной силы, развиваемой при быстром вращении ротора (до 1000 об/мин). Существуют и ручные центрифуги, в которых центробежная сила создается с помощью ручного усилия. Для безопасности работы барабан центрифуги закрывается крышкой, которая удерживается специальными зажимами.

**Шкафы сушильные электрические** (рис. II.38) незаменимы для высушивания осадков. Шкафы снабжены терморегулятором, который автоматически поддерживает необходимую температуру внутри шкафа. Температура контролируется термометром и ретируется переключателем. Внутри шкафа имеются полки с отверстиями, в которые помещают воронки с осадками

**Штатив металлический с набором муфт, лапок, колец** (рис. II.39). При помощи муфт, лапок и колец закрепляют различные приборы, холодильники, колбы, делительные воронки и др.

**Щипцы тигельные** (рис. II.40) применяют для вынимания горячих тиглей из муфельной печи, при снятии раскаленных тиглей с фарфоровых треугольников.

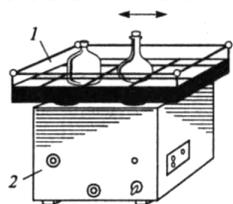


Рис. II.35. Прибор для взбалтывания (встряхивания),  
1 — колеблющаяся платформа с гнездами для посуды,  
2 — корпус прибора

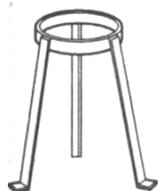


Рис. II.36. Тренога

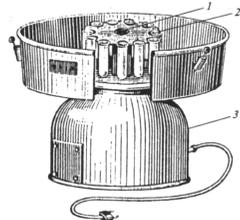


Рис. II.37. Центрифуга,  
1 — ротор,  
2 — пробирки в гильзах (гнездах),  
3 — электродвигатель.

5. Рассчитайте теоретическое эфирное число триолеата глицерина.

6. Экспериментально найденное эфирное число образца, содержащего триолеат глицерина, равно 26 мг КОН/г. Рассчитайте массовую долю триолеата глицерина в образце.

### 4.3. Методы окисления — восстановления (оксидиметрия)

Характеристика методов. Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на применении окислительно-восстановительных реакций. Их классифицируют в соответствии с применяемым стандартным раствором (титрантом). В качестве титранта используются растворы окислителей и восстановителей.

Наиболее широкое применение получили методы *перманганатометрии*, где используются реакции окисления перманганатом калия; *хроматометрии* — используются реакции окисления дихроматом калия и *иодометрии* — используются реакции окисления элементарным иодом или восстановление иодид-ионами.

Менее широко используются: *цериметрия* (окисление солями четырехвалентного церия), *ванадатометрия* (окисление ванадат-ионами) и *титанометрия* (восстановление солями трехвалентного титана).

В методе окислительно-восстановительного титрования используются только те реакции, которые протекают до конца; образуют продукты определенного химического состава, позволяют точно фиксировать точку эквивалентности. Титрант реагирует только с определяемым компонентом раствора и не вступает в реакции с побочными продуктами, присутствующими в анализируемом растворе.

Окислительно-восстановительное титрование основано на том, что анализируемое вещество может существовать в двух формах — восстановленной (например,  $Fe^{2+}$ ) и окисленной ( $Fe^{3+}$ ).

Определенному соотношению этих форм соответствует определенный окислительно-восстановительный потенциал раствора, определяемый уравнением Нернста.

В процессе титрования раствором окислителя восстановленная форма анализируемого вещества переходит в окисленную форму с изменением потенциала системы. В точке эквивалентности анализируемое вещество полностью переходит в окисленную форму и происходит резкое изменение потенциала (рис. IV.2). Такой скачок потенциала свидетельствует о достижении точки эквивалентности.

эфирного чисел. Число омыления определяют для жиров, масел и некоторых других органических продуктов, содержащих сложные эфиры и свободные кислоты.

**Реактивы и оборудование:** 0,1%-ный раствор индикатора фенолфталеина; 0,5 н. спиртовой раствор NaOH; 0,5 н. раствор HCl; коническая колба вместимостью 250 мл; обратный холодильник; бюретка вместимостью 25 мл; водяная баня; аналитические весы.

### ХОД АНАЛИЗА

Для определения числа омыления навеску вещества массой 1 - 2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и добавляют 25 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят раствор на водяной бане в течение 1 - 1,5 ч. По окончании нагревания холодильник промывают небольшим количеством дистиллированной воды и снимают с колбы. К раствору добавляют 4 - 5 капель фенолфталеина и титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

Одновременно в тех же условиях нагревают 25 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН и титруют 0,5 н. раствором HCl (холостая проба). Число омыления (мг КОН/г) вычисляют по формуле

$$Ч.О. = \frac{(V_1 - V_2)T1000}{g} \quad (52)$$

где  $V_1$  — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование холостой пробы, мл;

$V_2$  — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование анализируемой пробы, мл;

T — титр раствора КОН, г/мл;

g — навеска анализируемого продукта, г.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Какой метод анализа применяется при определении числа омыления подсолнечного масла? Чем объясняется выбор именно этого метода?

2. Как рассчитывается количество щелочи, необходимое для нейтрализации свободных кислот и омыления триглицеридов подсолнечного масла? Какой избыток щелочи необходим для проведения данного анализа?

3. Дайте определение понятия «холостая проба».

4. С какой целью выполняется холостая проба?

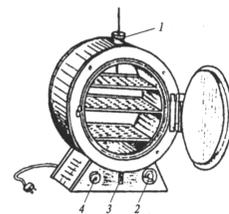


Рис. 11.38. Шкаф сушильный (электрический),  
1 – гнездо для термометра.  
2 – температурный регулятор,  
3 – тумблер включения (выключения),  
4 – индикаторная лампочка

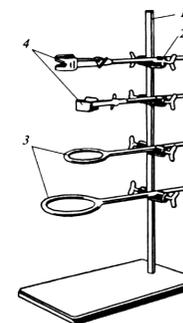


Рис. 11.39. Штатив металлический с набором муфт, лапок, колец.  
1 – штатив,  
2 – муфты,  
3 – кольца,  
4 – лапки.



Рис. 11.40. Щипцы тигельные

## III. Техника взвешивания на аналитических весах

### 3.1. Аналитические весы

Основным и наиболее точным измерительным инструментом лаборатории химических методов анализа являются аналитические весы. Они позволяют взвешивать вещества с точностью до 0,0001 - 0,0002 г (при максимальной нагрузке весов 200 г).

Аналитические весы — сложный, точный и довольно тонкий инструмент. Поэтому они требуют к себе особого внимания. Необходимо строго соблюдать правила работы с весами. Обычно такие правила вывешиваются на видном месте в весовой комнате. Только твердо, усвоив их, студенты и сотрудники допускаются к работе с аналитическими весами.

Взвешивание на аналитических весах — одна из наиболее ответственных операций в количественном анализе. Запись результатов взвешивания производится непосредственно в лабораторном журнале (на левом развороте листа тетради). Неточность

и небрежность такой записи или ошибки, допущенные в процессе взвешивания, обязательно приведут к неверным результатам анализа.

Имеется много пособий и книг, в которых подробно описывается устройство различных аналитических весов и правила работы с ними. Мы же рассмотрим наиболее широко используемые в аналитической практике весы модели ВЛР-200 (рис. III. 1), которые предназначены для точного взвешивания веществ при проведении лабораторных анализов.

Принцип действия этих весов основан на уравнивании моментов, создаваемых соответственно измеряемым грузом и встроенными и накладными гирями. По конструкции весы модели ВЛР-200 представляют собой двухчашечные весы с равноплечим коромыслом и механическим гиреналожением на неполную нагрузку. Большой диапазон отсчетной шкалы, наличие делительного устройства позволяют значительно ускорить процесс взвешивания и повысить точность отсчета. Результат взвешивания определяется по отсчетной шкале, накладным гирям, счетчикам гиревого механизма и делительного устройства.

### 3.2. Основные правила при работе с весами модели ВЛР-200

1. Приступая к взвешиванию, постарайтесь удобно сесть перед весами. От этого во многом зависит точность взвешивания. Сидеть нужно строго напротив весов, но, не напрягаясь, иначе вы быстро устанете. Не опирайтесь на весовой столик, старайтесь оберегать весы от случайных толчков и смещений.

2. Следует убедиться в том, что понижающий трансформатор правильно включен в электрическую сеть.

3. Проверьте техническое состояние весов. Это означает, что лимбы приспособления для автоматической накладки гирь находятся в нулевом положении, а чаши весов – чистые и свободные. Граммовый аналитический разновес (рис. III.2) должен находиться в футляре, оклеенном изнутри мягким материалом.

4. Перед взвешиванием проверьте нулевую точку. Для этого плавным поворотом ручки арретира назад осторожно включите подвесную систему. Через 30 – 40 с проверьте положение нулевой точки; если такого совпадения нет, то осторожным вращением ручки регулировки нуля вправо или влево следует попытаться получить такое совпадение (если это не удастся, то обратитесь к преподавателю). После проверки нулевой точки плавным поворотом лимба арретира в обратную сторону следует третировать весы.

розового окрашивания (не исчезающего в течение 30с). Кислотное число (мг КОН/г) вычисляют по формуле

$$K.Ч. = \frac{VT1000}{g} \quad (51)$$

где V — объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованный на титрование пробы, мл;

T — титр раствора КОН, г/мл;

g — навеска анализируемого продукта, г.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия «кислотное число». В каких единицах оно измеряется?

2. По какой формуле рассчитывается кислотное число анализируемого образца?

3. В лаборатории отсутствует КОН. Можно ли определить экспериментально кислотное число, используя раствор NaOH? Обоснуйте свой ответ.

4. Рассчитайте теоретическое кислотное число для пропионовой кислоты.

5. Рассчитайте теоретическое кислотное число для смеси муравьиной и уксусной кислот, взятых по массе в соотношении 1:1.

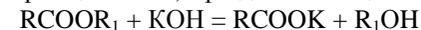
6. Экспериментальное кислотное число смеси муравьиной и уксусной кислот равно 991 мг КОН/г. Рассчитайте массовую долю муравьиной кислоты в смеси.

7. На титрование анализируемого образца массой 2,4870 г. Израсходовано 0,20 мл 0,1 н. раствора КОН. Рассчитайте кислотное число анализируемого образца.

### Лабораторная работа № 5

#### Определение эфирного числа и числа омыления подсолнечного масла

Количественное определение эфиров основано на их омылении (гидролитическом расщеплении) при действии щелочей



Эфирное число (Э.Ч.) - масса КОН (мг), необходимая для омыления эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого образца.

Число омыления (Ч.О.) - масса КОН (мг), необходимая для нейтрализации свободных кислот и омыления эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого образца. Число омыления равно сумме кислотного и

3. Какие индикаторы, кроме метилового оранжевого, можно использовать при титровании серной кислоты щелочью? Обоснуйте свой выбор.

4. Вычислите pH раствора серной кислоты, если массовая доля  $H_2SO_4$  составляет 0,25%.

5. Постройте кривую титрования сильной кислоты ( $H_2SO_4$ ) сильным основанием (NaOH).

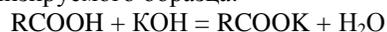
6. Титр раствора  $H_2SO_4$  равен 0,0098 г/см<sup>3</sup>. Вычислите массу  $H_2SO_4$ , содержащуюся в растворе серной кислоты объемом 200 см<sup>3</sup>.

7. Какой объем 0,02 н. раствора  $H_2SO_4$  можно нейтрализовать прибавлением 0,5 л 0,01 н. раствора  $Ca(OH)_2$ ?

#### Лабораторная работа № 4

##### Определение кислотного числа органического продукта

Кислотное число (К.Ч.) - это масса гидроксида калия (мг), необходимая для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого образца:



Кислотное число определяют для жиров, масел, смол и других органических продуктов, содержащих примеси кислотного характера, методом прямого титрования раствором гидроксида калия.

**Реактивы и оборудование:** 0,1%-ный раствор индикатора фенолфталеина; 0,1 н. раствор NaOH; этиловый спирт или смесь этилового спирта и эфира в соотношении 1:1; коническая колба вместимостью 250 мл; обратный холодильник; бюретка вместимостью 25 мл; водяная баня; аналитические весы.

##### ХОД АНАЛИЗА

Навеску исследуемого вещества массой 1 - 5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу и растворяют в 50 мл смеси этилового спирта и эфира в соотношении 1:1. Для некоторых продуктов в качестве растворителя можно использовать и чистый этиловый спирт. Растворитель предварительно нейтрализуют 0,1 н. раствором KOH (индикатор — фенолфталеин). Если вещество не растворяется при комнатной температуре, то его нагревают в конической колбе, снабженной обратным холодильником, на водяной бане.

К полученному раствору добавляют 4 — 5 капель раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором KOH до появления слабо-

5. Нельзя взвешивать влажные и загрязненные предметы, летучие и агрессивные вещества в недостаточно надежно герметизированных сосудах.

6. Взвешиваемый предмет, образец (в пробирке, бюксе или на часовом стекле, но не на бумаге) помещают на левую чашку весов. Граммовый разновес — на правую чашку. Взвешиваемый предмет (образец) и граммный разновес помещают в центре чашки.

При этом граммный разновес подбирают не беспорядочно, а руководствуясь следующей системой. Сначала на глаз грубо оценивают массу взвешиваемого предмета и помещают на правую чашку весов гирьку заведомо большей массы. Слегка приоткрыв арретир, убеждаются, что гирька действительно перевешивает. В этом случае ее заменяют следующей по порядку гирькой меньшей массы. Так поступают до тех пор, пока гирька не окажется легче взвешиваемого предмета. Тогда к ней добавляют следующую меньшую гирьку. Операцию повторяют, не пропуская ни одной гирьки. Когда предмет будет почти уравновешен, арретир открывают полностью и наблюдают за показанием отсчетной линии.

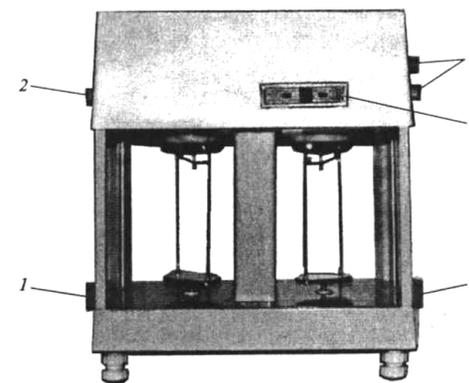


Рис. III.1. Общий вид аналитических весов модели ВЛР - 200, 1 - арретир, 2 - ручка регулировки нуля, 3 - лимб автоматической накладки гирь, 4 - экран весового отсчета.

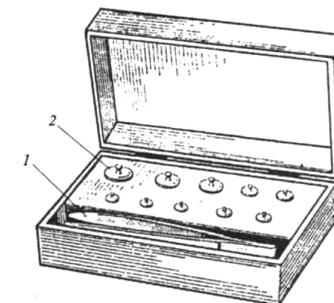


Рис. III.2. Аналитический разновес, 1 - пинцет, 2 - гири.

7. Помните: размещение взвешиваемых предметов и граммных разновесов на чашках разрешается при арретированных весах (закрытом арретире). Несоблюдение этого правила может привести к поломке весов.

8. Вращайте лимб арретира плавно и осторожно, без резких движений. Закрывайте арретир в тот момент, когда отчетная линия находится рядом с нулем шкалы.

9. Прикосновение пальцами к гирям не допускается. Их берут только при помощи пинцета, который находится в футляре для аналитического разновеса. Нельзя трогать руками также и другие части механизма весов (кроме лимба арретира, ручки регулировки нуля и лимба механизма автоматической накладки гирь).

10. Во время взвешивания дверцы шкафа весов должны быть закрыты.

11. Взвешивание следует проводить всегда на одних и тех же весах, используя одни и те же разновесы.

12. Закончив взвешивание, арретируйте весы, уберите с чашек весов взвешиваемый предмет и разновесы, при этом каждую гирьку следует класть в соответствующее гнездо аналитического разновеса. Лимб приспособления для автоматической накладки гирь поставьте в нулевое положение.

13. При обнаружении неисправностей в весах необходимо сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

#### IV. Химические основные методы анализа

##### Лабораторная работа №1.

##### Типы аналитических реакций. Маскирование и разделение

Цель работы ознакомление с различными типами аналитических реакций, выработка навыков их экспериментального проведения, овладение приемами маскирования и разделения мешающих ионов, накопление необходимого для дальнейшей работы минимума фактических сведений.

Таблица I

Основные типы аналитических реакций

Катион	Уравнение реакции	Аналитический сигнал	условия
$Al^{3+}$	$Al^{3+} + 3OH \leftrightarrow Al(OH)_3$	Коллоидный осадок белого цвета	$5 \leq pH < 10$

Полученные в ходе экспериментов результаты вносят в лабораторный журнал, где указывают тип наблюдаемого аналитического сигнала и условия проведения реакций. Уравнения реакций в ионном виде со стехиометрическими коэффициентами и ответы на вопросы Вы внесете

воронка; пипетка вместимостью 10 мл; бюретка вместимостью 25 мл; мерная колба вместимостью 100 мл; коническая колба вместимостью 250 мл; промывалка; сушильный шкаф; аналитические весы.

#### ХОД АНАЛИЗА

Техническая серная кислота наливается в капельницу. Для анализа готовят приблизительно 0,1 н. раствор серной кислоты. Для этого в бюкс, высушенный до постоянной массы, помещают из капельницы близкое к расчетному количество технической серной кислоты, взвешивают на аналитических весах и затем количественно через воронку переносят в мерную колбу, наполовину заполненную дистиллированной водой. Бюкс и воронку несколько раз ополаскивают из промывалки дистиллированной водой, после чего заполняют мерную колбу дистиллированной водой до метки. Мерную колбу закрывают притертой пробкой и тщательно перемешивают ее содержимое.

В коническую колбу для титрования переносят пипеткой точно отмеренный объем анализируемого раствора, добавляют 2 - 3 капли метилового оранжевого и титруют из бюретки 0,1 н. раствором NaOH до изменения окраски из розово-красной в оранжевую.

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

Содержание  $H_2SO_4$  (массовая доля  $H_2SO_4$ , в %) в технической серной кислоте рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{N_{NaOH} K_{NaOH} M_f \cdot V_k 100}{1000g V_a} \quad (50)$$

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

$K_{ион}$  — поправка к нормальности рабочего раствора щелочи;

$V_k$  — вместимость мерной колбы, мл;

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

$M_{f, H_2SO_4}$  - молярная масса эквивалента  $H_2SO_4$  (49 г/моль);

$g$  — навеска технической серной кислоты, г.

#### Контрольные вопросы и задачи

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

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

$V_k$  - 100 мл — объем раствора, выданный для анализа;  
 $V_a$  — объем аликвоты, т. е. вместимость пипетки, выданной для анализа, мл;  
 $M_{f,NaOH}$  — молярная масса эквивалента NaOH, г/моль;  
 $M_{f,Na_2CO_3}$  — молярная масса эквивалента  $Na_2CO_3$ , г/моль.

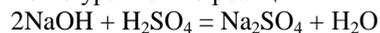
### Контрольные вопросы и задачи

1. Почему в водном растворе карбоната натрия присутствует щелочь? Какие условия способствуют увеличению содержания щелочи в растворе?
2. С какой целью для титрования применяют в данном анализе два индикатора? В какой среде фиксируется первая точка эквивалентности? Какой индикатор при этом используется? В какой среде фиксируется вторая точка эквивалентности? Какой индикатор при этом используется?
3. Чему равны эквивалентные массы соды при титровании по фенолфталеину и по метиловому оранжевому?
4. Какие химические реакции протекают при титровании анализируемого раствора соляной кислотой?
5. По каким формулам рассчитывают содержание NaOH и  $Na_2CO_3$ ?
6. Какую навеску соды надо взять для анализа, чтобы на титрование раствора расходовалось 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты?
7. Рассчитайте массовую долю карбоната натрия в смеси гидроксида и карбоната натрия, если навеска массой 0,7331 г растворена в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого расходуется 22,25 мл, а в присутствии фенолфталеина — 20,05 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты.

### Лабораторная работа № 3

#### Определение содержания $H_2SO_4$ в технической серной кислоте

Техническая серная кислота содержит 92 - 96 %  $H_2SO_4$ . Определяют массовую долю  $H_2SO_4$  методом прямого титрования щелочью по уравнению реакции



**Реактивы и оборудование:** 0,1%-ный раствор индикатора метилового оранжевого; 0,1 н. раствор NaOH; бюкс; капельница;

дома, поработав с учебниками. Рекомендуемая форма записи приведена в табл. 1.

### 1.1. Осаждение

Реакции осаждения наиболее часто используются в аналитической химии для идентификации и определения катионов и анионов.

Осаждение проводят следующим образом: к нескольким каплям исследуемого раствора, обычно в центрифужной пробирке, после создания надлежащих условий прибавляют пипеткой (не касаться стенок пробирки) по каплям при перемешивании указанное количество реагента. Содержимое пробирки тщательно перемешивают стеклянной палочкой и, если нужно, нагревают на водяной бане.

При использовании реакций осаждения для обнаружения ионов нет необходимости в том, чтобы осаждение было количественным. Часто достаточно одной капли реагента, чтобы можно было судить о присутствии или отсутствии того или иного иона.

Одним из универсальных осадителей являются гидроксид-ионы. Задача осаждения гидроксидов металлов сводится к созданию и поддержанию определенного значения pH среды.

Для осаждения гидроксидов металлов обычно используют гидроксиды натрия (калия), аммиак. Нередко образование гидроксидов металлов наблюдается и при действии солей слабых кислот, таких как карбонат натрия (калия), карбонат аммония, сульфид аммония. Вследствие гидролиза их растворы имеют щелочную реакцию. Поэтому в тех случаях, когда растворимость гидроксида меньше, чем растворимость карбоната или сульфида, то при действии данных реагентов выпадает гидроксид.

#### 1. Осаждение гидроксида алюминия

Гидроксид алюминия является амфотерным соединением. Полное осаждение  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  достигается при pH ~ 5 и при pH > 10 он растворяется с образованием гидроксокомплексов. Добавлением хлорида аммония к щелочному раствору можно понизить pH раствора и добиться выпадения гидроксида алюминия. Данную реакцию часто используют для обнаружения алюминия в систематическом ходе анализа.

*Выполнение эксперимента.* К 3 каплям раствора соли алюминия по каплям добавляют 2,0 М раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида алюминия. Затем вводят избыток 2,0 М раствора гидроксида натрия до растворения осадка. К полученному раствору добавляют немного твердого хлорида аммония и нагревают на водяной бане.

Что наблюдаете? Какова роль нагревания в данной реакции?

### 2. Осаждение гидроксида кобальта

Гидроксид натрия (калия) и аммиак без избытка с ионами кобальта образуют, синий осадок основной соли. При дальнейшем прибавлении щелочи и нагревании осадок превращается в розовый гидроксид кобальта (II), который на воздухе постепенно окисляется до коричневого гидроксида кобальта (III). Предел обнаружения кобальта равен  $2,5 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

*Выполнение эксперимента.* К 3 каплям раствора нитрата кобальта добавляют по каплям 2,0 М раствор гидроксида натрия до образования осадка основной соли  $CoOHNO_3$ . Затем вводят избыток 2,0 М раствора гидроксида натрия и нагревают смесь на водяной бане. Оставляют полученный осадок на водяной бане на несколько минут.

Что происходит с осадком?

### 3. Осаждение «турбулевой сини»

Специфичным реагентом на ионы железа (II) является гексацианоферрат (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . При действии реагента на соли железа (II) образуется синий осадок состава  $KFe[Fe(CN)_6]$ , называемый «турбулевой синью». Осадок не растворим в кислотах, но разлагается щелочами с выделением гидроксидов железа (II, III). Предел обнаружения железа равен  $2 \cdot 10^{-8}$  г/мл.

*Выполнение эксперимента.* На предметное стекло помещают 1-2 кристаллика сульфата железа (II), добавляют 1 каплю воды, 1 каплю 2 М раствора соляной кислоты и 1 каплю раствора гексацианоферрата (III) калия.

## 1.2. Комплексообразование

Ионы металлов образуют с неорганическими и органическими реагентами большое количество комплексных соединений, свойства которых широко используются в аналитической химии для идентификации, определения и маскирования.

Лиганды представляют собой анионы или полярные молекулы. Лиганды, связанные с центральным атомом одной парой электронов, называют монодентатными. Если лиганд содержит несколько донорных атомов, способных посредством своих неподеленных пар взаимодействовать с центральным атомом с образованием донорно-акцепторных связей, то такие лиганды называют полидентатными.

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 оранжевого; 0,1%-ный раствор индикатора фенолфталеина; 0,1 н. раствор HCl; 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 ( $V_1$ ) соляной кислоты, израсходованный на титрование анализируемого раствора с фенолфталеином.

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

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

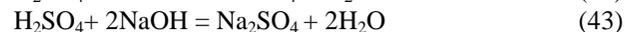
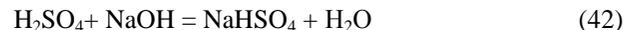
Рассчитывают содержание карбонатов натрия ( $g_1$ ) и свободной щелочи ( $g_2$ ) в граммах по формулам:

$$g_1 = \frac{N_{HCl} K_{HCl} \cdot 2(V_2 - V_1) M_{f, Na_2CO_3}}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a} \quad (48)$$

$$g_2 = \frac{N_{HCl} K_{HCl} \cdot (2V_1 - V_2) M_{f, NaOH}}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a} \quad (49)$$

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

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



6. Дайте определение понятия «титр раствора». Рассчитайте титр 1 н. раствора KOH; 0,5 н. раствора HCl.

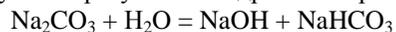
7. Рассчитайте массовую долю гидроксида натрия в анализируемом образце, если на титрование навески массой 0,2123 г расходуется 21,2 мл 0,2000 н. раствора соляной кислоты.

8. Рассчитайте концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе, pH которого равен 2,66.

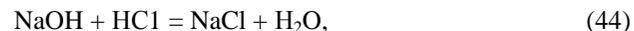
## Лабораторная работа № 2

### 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



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

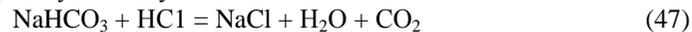


В первой точке эквивалентности образуются негидролизующийся хлорид натрия и гидрокарбонат натрия, гидролизующийся в водном растворе с образованием слабощелочной среды:



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

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



К неорганическим лигандам относятся молекулы воды и аммиака, а также гидроксид-, галогенид-, цианид-ионы и т. д. Одним из наиболее распространенных лигандов является аммиак. Образование аммиачных комплексов наблюдается во всех случаях, когда происходит растворение первоначально образовавшегося осадка гидроксида или основной соли в избытке раствора аммиака. Наиболее устойчивые комплексы образуются с катионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ . В случае катионов, обладающих частично заполненной d-оболочкой, аммиакаты довольно интенсивно окрашены.

Комплексы с органическими лигандами, как правило, интенсивно окрашены, нерастворимы в воде и легко растворимы в органических растворителях. Обычно лиганды содержат такие донорные атомы, как кислород, азот, сера, фосфор и мышьяк, входящие в состав функциональных групп органических реагентов. В комплексах с полидентатными лигандами могут образовываться хелатные циклы. Такие комплексы называют хелатами (от греч. *chele* - клешня краба). Хелаты, в которых отсутствует внешняя координационная сфера, называют внутрикомплексными соединениями. В этом случае замыкание цикла происходит в результате вытеснения ионом металла одного или нескольких протонов из кислотных групп лиганда.

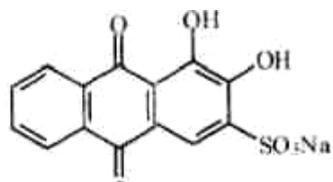
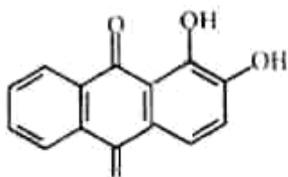
#### 4. Получение аммиачных комплексов кобальта

*Выполнение эксперимента.* К 3 каплям соли кобальта добавляют по каплям 2,0 М раствор аммиака до образования синего осадка основной соли. Затем вводят избыток 2,0 М раствора аммиака и немного твердого хлорида аммония. При этом осадок должен раствориться с образованием комплексного соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , окрашенного в грязно-желтый цвет.

Как меняется цвет раствора при стоянии и почему?

#### 5. Получение алюминий-ализаринового лака

Селективным реагентом на ионы алюминия и циркония является ализарин (1,2-диоксидантрахинон). Часто в качестве реагента выбирают ализарин сульфат натрия (ализарин S), так как он хорошо растворяется в воде.



Ализарин с ионами алюминия в щелочной среде образует коллоидный осадок ярко-красного цвета (лак). Цирконий (IV) с ализарином образует лак фиолетового цвета. Однако циркон-ализариновый лак образуется и в кислой среде, поэтому при помощи ализарина цирконий (IV) можно открыть и в присутствии алюминия.

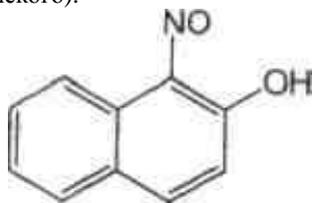
Определению алюминия мешают железо, хром, марганец, так как в тех же условиях образуют окрашенные ализариновые лаки. Для устранения мешающего влияния этих ионов реакцию с ализарином проводят капельным методом на бумаге, осаждавая ионы железа (III), хрома (III), марганца (II) гексацианоферратом (III) калия. Предел обнаружения алюминия при выполнении реакции капельным методом равен  $3 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

В отсутствие мешающих ионов реакцию обнаружения алюминия проводят в пробирке. При проведении эксперимента обращают особое внимание на окраску ализарина в кислой и щелочной среде.

*Выполнение эксперимента.* К 2 каплям раствора соли алюминия прибавляют 2,0 М раствор едкого натра до  $\text{pH} > 10$  (по универсальной индикаторной бумаге) и 2 капли 0,2 %-ного раствора ализарина S. Раствор при этом окрашивается в фиолетовый цвет (окраска ализарина в щелочной среде). Затем к раствору добавляют по каплям при перемешивании 2,0 М раствор уксусной кислоты до исчезновения фиолетового окрашивания. В слабокислой среде окраска реагента меняется из фиолетовой в желтую и не мешает наблюдать красный хлопьевидный осадок алюминий-ализаринового лака.

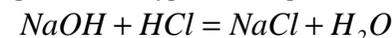
#### 6. Осаждение $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолата кобальта

Селективным реагентом на ионы кобальта является  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол (реактив Ильинского).



промывают 2 - 3 раза водой и отбрасывают. Воронку омывают водой из промывалки и вынимают из колбы. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

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



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

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

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} K_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} \quad (39)$$

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{NaOH}} M_{f, \text{NaOH}}}{1000} \quad (40)$$

$$K_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{нрктм}}}{N_{\text{теор}}} \quad (41)$$

#### Контрольные вопросы и задачи

1. На чем основана методика определений в титриметрическом анализе? Назовите необходимые условия проведения титрования.
2. Приведите методы установления точки эквивалентности.
3. Как производится выбор индикатора?
4. Является ли молярная масса эквивалентов веществ (эквивалентная масса) постоянной величиной? От чего зависит ее значение?
5. Определите число эквивалентности и молярную массу эквивалентов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакциях

## Лабораторная работа № 1

### Приготовление 0,1 н. раствора 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

$$g = \frac{NVM_f}{1000} \quad (38)$$

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

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

$M_f$  — молярная масса эквивалента NaOH.

Молярная масса эквивалента NaOH равна его молярной массе:

$$M_f = M_{NaOH} = 40 \text{ г/моль.}$$

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

### ХОД АНАЛИЗА

Навеску щелочи, рассчитанную по формуле (1), увеличивают а 10% и взвешивают на теххимических 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 BaCl<sub>2</sub>. Через 10 мин раствор фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента» в мерную колбу. Осадок а фильтре

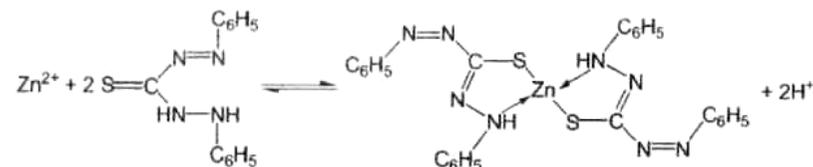
При взаимодействии кобальта (II) с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом образуется объемистый красно-бурый осадок внутрикомплексной соли, причем в комплексе Co<sup>2+</sup> окисляется до Co<sup>3+</sup>. В минеральных кислотах  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолат кобальта не растворяется. Предел обнаружения кобальта составляет  $1 \cdot 10^{-5}$  г/мл.

Ионы Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup><sub>2</sub> образуют с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом окрашенные осадки, растворимые в минеральных кислотах. В присутствии небольших количеств перечисленных ионов кобальт следует открывать в кислой среде.

*Выполнение эксперимента.* Две капли раствора соли кобальта разбавляют несколькими каплями воды и нагревают до кипения на песочной бане. После этого прибавляют 3 капли насыщенного раствора  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола в 50 %-ной уксусной кислоте и снова нагревают до кипения.

### 7. Получение дитизоната цинка

Часто используемым реагентом на ионы цинка является дитизон. При их взаимодействии образуются внутрикомплексные соединения двух типов: первичные и вторичные дитизонаты. В первичных дитизонатах цинк вытесняет только один протон из молекулы дитизона, поэтому в них на один атом цинка приходится два дитизонат-иона:



Вторичные дитизонаты получают только в условиях недостатка дитизона или в сильнощелочной среде, в них цинк вытесняет из молекулы дитизона оба протона. Первичные дитизонаты имеют гораздо большее аналитическое значение, так как они намного устойчивее вторичных и более растворимы.

Дитизонат цинка хорошо растворяется в органических растворителях (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>). В отличие от дитизонатов других металлов дитизонат цинка в щелочной среде окрашивает в красный цвет не только органическую, но и водную фазу. Предел обнаружения цинка равен  $1 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

Мешают определению ионы Ag, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>. Для устранения мешающего влияния их маскируют тиосульфатом, цианидом или осаждают в виде сульфидов. В присутствии катионов III

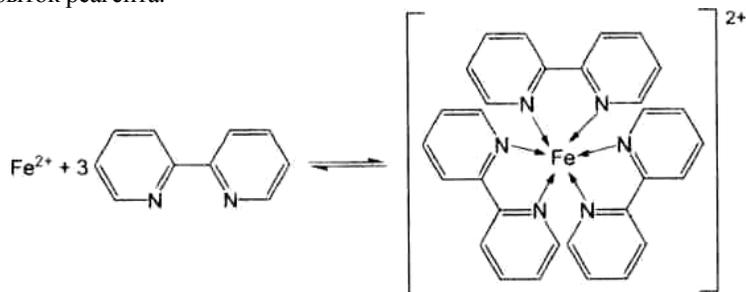
аналитической группы определение цинка проводят капельным методом на бумаге.

*Выполнение эксперимента.* К 2 каплям раствора соли цинка прибавляют воду до объема ~ 1 мл и 3-4 капли раствора дитизона в хлороформе, содержимое пробирки встряхивают.

### 8. Получение комплекса $Fe^{2+}$ с $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом

Железо (II) с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом образует прочный растворимый комплекс ярко-красного цвета. Эту реакцию используют для открытия железа (II) в присутствии железа (III), так как последнее с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом не реагирует. Реакцию проводят в кислой среде для предотвращения выпадения гидроксида железа (III). Предел обнаружения железа (II) равен  $6 \cdot 10^{-8}$  г/мл.

Определению железа (II) с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом мешают многие катионы, например кадмий, ртуть(II), никель, цинк образуют растворимые комплексы с реагентом, а серебро и висмут (III) им осаждаются. Для устранения мешающего влияния перечисленных ионов вводят большой избыток реагента.



*Выполнение эксперимента.* Кристаллик сульфата железа (II) растворяют в 2 каплях воды, прибавляют 2 капли 0,1 М раствора соляной кислоты и 2 капли солянокислого раствора  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилла.

### 1.3. Реакции окисления-восстановления

Окислительно-восстановительные реакции широко используются в аналитической химии для идентификации, определения и маскирования. Часто их применяют для перевода в раствор трудно растворимых соединений, образующихся в ходе анализа. Способность окислительно-восстановительной реакции протекать в том или ином направлении характеризуются константой равновесия. Для протекания реакции необходима определенная положительная разность потенциалов реагирующих окислительно-восстановительных пар, причем пара с

*окраски индикатора* — это область значений pH раствора, в пределах которой данный индикатор меняет свою окраску.

Интервал перехода окраски ( $\Delta pH$ ) рассчитывают по формуле

$$\Delta pH = pK_{инд} \pm 1,$$

где  $pK_{инд} = -\lg K_{инд}$  ( $K_{инд}$  — константа ионизации индикатора).

Интервал перехода окраски зависит от природы индикатора и его свойств. Чем меньше интервал перехода окраски, тем ценнее индикатор. Значение pH, при котором заканчивается титрование в присутствии данного индикатора, называется показателем титрования (pT). Изменение окраски происходит, как правило, при равных значениях концентраций молекулярной и ионной форм индикатора, поэтому в таких системах  $pT = pK_{инд}$ . Например, интервал перехода окраски фенолфталеина при pH раствора 8,2 - 10. Это значит, что в растворах, pH которых меньше 8,2, фенолфталеин бесцветный; при pH раствора 8,2 - 10 раствор приобретает розово-фиолетовую окраску.

Интервал перехода окраски метилового оранжевого при pH раствора 3,1—4,4: если pH раствора меньше 3,1, то метиловый оранжевый окрашен в розовый цвет; если pH раствора больше 3,1 и меньше 4,4, то метиловый оранжевый окрашивается в оранжевый цвет. При pH раствора больше 4,4 метиловый оранжевый приобретает желтый цвет.

При титровании сильной кислоты слабым основанием или слабого основания сильной кислотой титрование следует закончить в кислой среде. В качестве индикатора следует применять лакмус, метиловый оранжевый или метиловый красный, так как они меняют окраску при  $pH < 7$ .

При титровании слабой кислоты сильным основанием и сильного основания слабой кислотой в качестве индикатора следует применять фенолфталеин, так как он меняет окраску в щелочной среде.

При титровании сильной кислоты сильным основанием или сильного основания сильной кислотой надо применять индикатор, который изменяет окраску при pH 7 (например, нейтральный красный), или любой индикатор, изменяющий окраску в пределах pH от 4 до 10, так как при их использовании ошибка титрования будет порядка 0,125 %, что вполне допустимо. Для точного выбора индикатора рассчитываются кривые титрования.

раствор титруют не менее трех раз и для расчетов берут среднее значение объема израсходованного титранта.

#### 4.2.2. Метод нейтрализации, или метод кислотно-основного взаимодействия

Характеристика метода. Метод нейтрализации основан на реакции связывания катионов  $H^+$  кислоты  $OH^-$  ионами основания:  $H^+ + OH^- = H_2O$ . При титровании происходит изменение pH раствора (рис. IV. 1). Величина pH в точке эквивалентности зависит от природы реагирующих веществ и их концентрации.

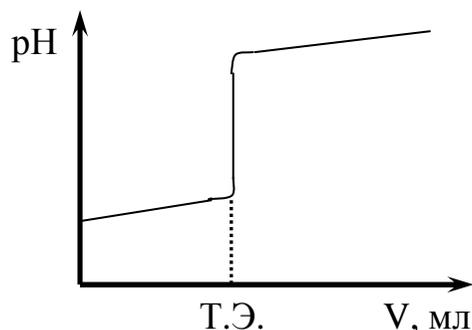


Рис. IV.1. Изменение pH раствора в процессе титрования сильной кислоты сильным основанием

Этим методом определяют содержание кислот, оснований, солей слабых кислот и сильных оснований, солей сильных кислот и слабых оснований.

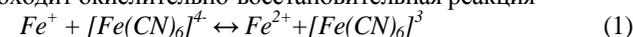
В процессе нейтрализации не происходит изменение окраски раствора, поэтому в кислотно-основном методе используют индикаторы, с помощью которых устанавливают точку эквивалентности. Кислотно-основные индикаторы — это органические кислоты и основания. Они изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора. Молекулярная и ионная формы индикаторов имеют различную окраску. Кроме того, изменение окраски индикатора связано с таутомерией молекул индикатора. Наибольшее применение в методе нейтрализации имеют индикаторы фенолфталеин и метиловый оранжевый.

Индикаторы, используемые в реакции нейтрализации, характеризуются интервалом перехода окраски. *Интервал перехода*

большим значением потенциала является окислителем по отношению к паре с меньшим значением потенциала. Однако, зная величины стандартных или формальных потенциалов двух окислительно-восстановительных пар, можно лишь предвидеть возможность протекания между ними реакции, так как большое значение имеет скорость реакции. Разность потенциалов окислительно-восстановительных пар может быть большой по величине, а скорость реакции — настолько малой, что реакция не будет иметь практического значения. На скорость окислительно-восстановительной реакции оказывают влияние температура, концентрация ионов водорода, концентрация реагирующих веществ, введение катализаторов.

#### 9. Осаждение «берлинской лазури»

Железо (III) является слабым окислителем. Гексацианоферрат (II) калия с железом (III) образует темно-синий осадок «берлинской лазури» состава  $KFe[Fe(CN)_6]$ , аналогичного состава «турбулевой сини». Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  равны 0,77 В и 0,36 В, соответственно. Поэтому сначала проходит окислительно-восстановительная реакция



Далее продукты реакции реагируют между собой с образованием «берлинской лазури». Осадок растворяется в сильных кислотах и при добавлении избытка реагента. Предел обнаружения железа (III) составляет  $2 \cdot 10^{-7}$  г/мл.

Реакции мешают большие количества ионов металлов, которые дают окрашенные осадки с  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Мешают фториды и оксалаты, образующие устойчивые комплексы с ионами железа (III).

*Выполнение эксперимента.* К 2 каплям раствора железа (III) добавляют 2 капли гексацианоферрата (II) калия.

#### 10. Получение марганцевой кислоты

Такие окислители, как висмутат натрия, оксид свинца (IV), персульфат аммония в азотнокислой среде при нагревании быстро окисляют ионы марганца (II) до марганцевой кислоты, имеющей характерную красно-фиолетовую окраску. Эта реакция используется для открытия марганца дробным методом. Висмутат натрия окисляет ионы марганца (II), в отличие от других окислителей, без нагревания. Предел обнаружения марганца равен  $2 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

Обнаружению марганца мешают восстановители, в том числе хлорид-ионы и большие количества марганца (II).

*Выполнение эксперимента.* К 1 капле раствора нитрата марганца прибавляют 3 капли 6 М раствора азотной кислоты, 5 капель воды,

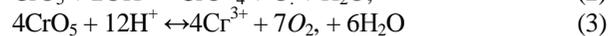
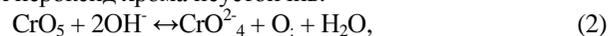
немного твердого висмутата натрия. Перемешивают и дают раствору отстояться.

Почему этой реакции мешают восстановители и большое количество марганца (II)? Напишите уравнения соответствующих окислительно-восстановительных реакций.

### 11. Получение пероксида хрома

Пероксид водорода в щелочной среде окисляет хром (III) до хромат-ионов. При действии на растворы хроматов пероксида водорода в зависимости от условий опыта (концентрации пероксида водорода, *pH* и температуры раствора) образуются разнообразные пероксо-хроматы или пероксид хрома  $\text{CrO}_3$ . Образованием пероксида хрома объясняется синее окрашивание, возникающее при действии пероксида водорода на подкисленные растворы хроматов. При действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на нейтральные растворы хроматов образуются пероксокомп-лексы состава  $\text{CrO}_5\text{OH}$ , имеющие фиолетовую окраску.

Пероксид хрома существует в форме продуктов присоединения  $\text{CrO}(\text{O})_2\text{S}$ , где S - вода или кислородсодержащий растворитель. В водных растворах пероксид хрома неустойчив:



В органических растворителях (диэтиловый эфир, амиловый спирт и др.) пероксид хрома сохраняется длительное время.

Предел обнаружения хрома составляет  $1 \cdot 10^{-5}$  г/мл. Реакция достаточно селективна, только ванадий мешает обнаружению хрома при соотношении  $V:Cr > 5:1$ .

*Выполнение реакции.* К 3 каплям раствора соли хрома (III) добавляют по каплям 2,0 М раствор едкого натра до образования осадка гидроксида хрома и далее до его растворения. Затем вводят 1 каплю 30 %-ного пероксида водорода и нагревают на водяной до образования желтого раствора хромата.

К 5 каплям раствора хромата после охлаждения до комнатной температуры (под струей холодной воды) добавляют каплю 30 %-ного раствора пероксида водорода, 10 капель амилового спирта и по каплям при встряхивании серную кислоту (1:4).

В присутствии хрома слой органической фазы окрасится в голубой цвет. Иногда при добавлении серной кислоты появляется лишь синеватая окраска раствора, быстро исчезающая во времени.

Нарисуйте структуру пероксида хрома, определите степень окисления атомов, входящих в его состав. Напишите уравнения всех окислительно-восстановительных реакций.

нормальности обоих створов (соответственно  $N_1$  и  $N_2$ ) и объемами ( $V_1$  и  $V_2$ ) существует простое соотношение

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \quad (36)$$

где  $V_i$  — объем раствора анализируемого вещества, нормальная концентрация которого  $N_i$  (моль экв/л) нам неизвестна;  $V_2$  — объем рабочего титрованного раствора с концентрацией  $N_2$  (моль экв/л). Отсюда нормальная концентрация анализируемого вещества ( $N_1$ ):

$$N_1 = V_2 N_2 / V_1 \quad (37)$$

Для точного измерения объемов жидкостей в объемном анализе используют мерные колбы, пипетки и бюретки. Желательно при работе с новой мерной посудой проверить ее вместимость, поскольку при серийном калибровании измерительных сосудов заводе могут быть допущены ошибки.

Вся посуда, применяемая в объемном анализе, должна быть тщательно вымыта хромовой смесью, простой водой и несколько раз ополоснута дистиллированной водой. Перед заполнением титрованным раствором бюретки необходимо ополоснуть ее несколько раз небольшими порциями этого раствора. Необходимо следить за тем, чтобы в кончике бюретки не было пузырьков уха.

Анализируемый раствор отбирается пипеткой, которая споласкивается 2 - 3 раза этим же раствором. Титрование обычно ведут в плоскодонных конических колбах на 100 или 250 мл. В колбу помещают отмеренную пипеткой порцию анализируемого раствора, добавляют, если это необходимо, индикатор и ведут титрование, выливая из бюретки рабочий раствор. После прибавления каждой порции раствора жидкость в колбе перемешивают круговыми движениями. При титровании раствор из бюретки не должен выливаться слишком быстро. Вблизи конечной точки титрования раствор из бюретки необходимо приливать особенно осторожно, не более чем по одной капле. Если при титровании наступает момент, когда нельзя быть уверенным, что достигнута конечная точка, то следует записать показание бюретки, прибавить одну каплю рабочего раствора и наблюдать, происходит ли заметное изменение в окраске титруемого раствора.

Обычно при первом титровании устанавливают приблизительный объем титранта. При повторном титровании быстро приливают примерно 90 % титранта, а затем раствор из бюретки прибавляют по каплям, чтобы точно установить момент конца титрования — точку эквивалентности. Затем делают по бюретке точный отсчет объема израсходованного раствора. Анализируемый

вещества судят по объему рабочего раствора, израсходованного на титрование, а образующийся осадок не исследуется;

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

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

При *прямом титровании* раствор исследуемого вещества непосредственно титруют стандартным раствором.

При *обратном титровании* к исследуемому раствору добавляют в избытке определенный объем третьего вещества известной концентрации, реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентном количестве. Избыток третьего вещества оттитровывают стандартным раствором.

*Заместительное титрование* применяют, если определяемые ионы не взаимодействуют со стандартным раствором или реагируют со стандартным раствором, но не в стехиометрическом отношении.

Для титрования используются растворы, концентрация которых выражается в моль эквивалентах реагента в 1 л (нормальная концентрация). Иногда концентрацию выражают через титр, т. е. количество граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Раствор с точно установленной концентрацией, используемый для титриметрических определений, называют рабочим титрованным раствором. Для приготовления рабочих титрованных растворов применяют установочные вещества, которые имеют строго определенный химический состав, не изменяющийся в процессе приготовления и хранения.

В основе расчетов результатов титриметрических определений положен закон эквивалентов, в соответствии с которым вещества, реагирующие друг с другом, взаимодействуют в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам:

$$n_1 = n_2; n = \frac{NV}{1000} = \frac{TV}{M_f} = \frac{g}{M_f} \quad (35)$$

где  $n_1$ ,  $n_2$  - количество моль эквивалентов анализируемого вещества и титранта;  $N$  — нормальность раствора, моль экв/л;  $V$  — объем раствора, мл;  $T$  — титр раствора, г/мл;  $M_f$  — эквивалент-масса растворенного вещества, г/моль. Растворы одинаковой нормальности реагируют друг с другом равных объемах. Поэтому, если на титрование объема  $V_1$  анализируемого раствора затрачен известный объем  $V_2$  рабочего раствора (титранта), то между значениями

## 1.4. Маскирование и разделение

Для устранения мешающего влияния компонентов в ходе анализа используют методы маскирования и разделения. В следующей серии экспериментов студентам предлагается открыть тот или иной катион в смеси. Большая роль при выработке правильного ответа в таких случаях принадлежит «холостому» опыту и «методу свидетелей». «Холостым» называется эксперимент, проводимый на смеси, в которой отсутствует определяемый ион. Опыты на растворах чистых солей открываемых ионов называются «методом свидетелей».

### 12. Обнаружение кобальта (II) в присутствии железа (III)

Роданид аммония (калия) при  $pH = 4 - 5$  с кобальтом (II) образует окрашенные в синий цвет малоустойчивые комплексы различного состава  $[Co(NCS)_n]^{2-n}$ , где  $n = 1 - 4$ . Для понижения степени диссоциации комплексных соединений необходимо вводить большой избыток роданида. Кислородсодержащие растворители S (эфир, ацетон, амиловый спирт) экстрагируют темно-синие комплексы кобальта в виде  $(NH_4)_2Co(NCS)_4 \cdot xS$ , где  $x$  - число молекул экстрагента. Предел обнаружения кобальта равен  $3 \cdot 10^6$  г/мл.

Обнаружению кобальта мешает железо (III), которое с роданид-ионами образует окрашенные в кроваво-красный цвет комплексы состава  $[Fe(NCS)_n]^{3-n}$ , где  $n = 1 - 6$ .  $Fe(NCS)_3$  экстрагируется теми же органическими растворителями, что и комплексы кобальта. Мешающее действие железа (III) устраняют маскированием, связывая ионы железа фторид-ионом в бесцветные устойчивые комплексы  $[FeF_6]^{3-}$ . Для маскирования железа (III) можно использовать и другие лиганды, например тартрат- или цитрат-ионы.

*Выполнение эксперимента.* Помещают в пробирку по 1 капле растворов солей кобальта (II) и железа (III), 3 капли воды. К полученному раствору добавляют твердый роданид аммония, твердый фторид аммония до исчезновения красной краски, 10-15 капель амилового спирта и встряхивают.

Как окрашены водная и органическая фазы?

Проводят «холостой» опыт, т. е. выполняют тот же самый эксперимент на растворе соли железа(III).

### 13. Открытие никеля (II) в присутствии железа (III), кобальта (II), меди (II)

Другим способом устранения мешающего влияния ионов является разделение. В определенных условиях диметилглиоксим (реактив Чугаева,  $H_2D$ ) специфичен для никеля (II) и палладия (II).

Диметилглиоксим с никелем (II) в интервале  $pH = 5 - 10$  образует малорастворимое в воде комплексное соединение характерного алорасного цвета состава  $Ni(HD)_2$ . Предел обнаружения никеля равен  $3,3 \cdot 10^{-6}$  г/мл.

Медь (II), железо (II) и кобальт (II) мешают определению никеля, так как образуют с диметилглиоксимом окрашенные комплексные соединения. Определение никеля чаще всего проводят в слабоаммиачной среде, поэтому реакции также мешают катионы, осаждаемые аммиаком в виде окрашенных гидроксидов (например,  $Fe^{3+}$ ). Мешающее влияние перечисленных выше ионов устраняют операцией разделения, проводя открытие никеля капельным методом.

*Выполнение эксперимента.* Смешивают в пробирке по 1 капле растворов солей железа (III), кобальта (II), меди (II), никеля (II). На фильтровальную бумагу помещают каплю 2,0 М раствора гидрофосфата натрия. После ее полного впитывания в центр получившегося влажного пятна наносят каплю, смеси катионов и каплю гидрофосфата натрия.

Гидрофосфат натрия образует с катионами малорастворимые фосфаты. Наименее растворимые фосфаты остаются в центре пятна, а наиболее растворимый фосфат никеля располагается на периферии. Таким образом происходит отделение никеля (II) от мешающих ионов. Пятно фосфатов по периферии обводят раствором диметил-глиоксима и обрабатывают парами аммиака. При этом фосфат никеля превращается в менее растворимый диметилглиоксимат.

Проведите «холостой» опыт на смеси, составленной из растворов солей железа (III), кобальта (III), меди (II).

### 1.5. Дробное осаждение

Реагент, способный давать аналитические сигналы не с одним, а с рядом присутствующих в растворе ионов, называется групповым. Если при этом аналитические сигналы - выпадение осадков, то рассматривают возможность разделения ионов с помощью осаждения данным реагентом. Групповые реагенты используются в систематическом анализе, с их помощью производится выделение аналитических групп.

Пусть групповой реагент  $A$  с ионами  $M$  и  $M^+$ , присутствующими в растворе в аналитических концентрациях  $c_m^{\circ}$ ,  $c_{m^+}^{\circ}$ , образует осадки состава  $M_r A_m$  и  $M^+_p A_q$  (для простоты заряды ионов опущены). Нас интересует, какой ион будет осаждаться первым и насколько полным

## 4.2. Титриметрический (объемный) анализ

### 4.2.1. Общая характеристика

Титриметрический анализ — это количественное определение компонента в исследуемом образце, осуществляемое точным измерением объемов веществ, вступающих в реакцию, концентрация одного из них обязательно должна быть точно известна. Раствор, содержание растворенного вещества в котором точно известно, называется стандартным раствором или титрантом.

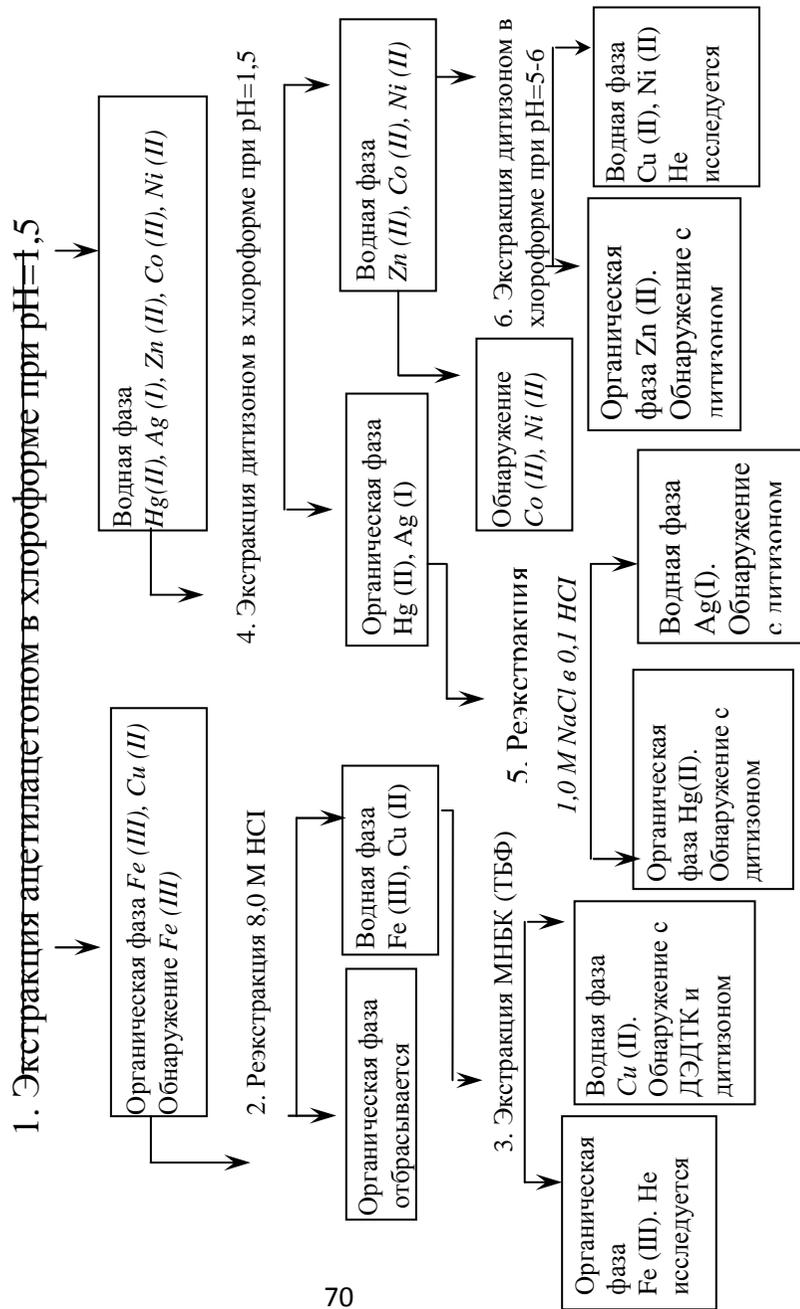
При анализе стандартный раствор чаще всего помещают в бюретку и осторожно, малыми порциями приливают его к исследуемому раствору до достижения точки эквивалентности. Постепенное добавление раствора известной концентрации (титранта) до достижения точки эквивалентности называется титрованием. Точка эквивалентности — это момент окончания реакции в титриметрическом анализе. Для того чтобы можно было заметить достижение точки эквивалентности, в исследуемый раствор перед титрованием прибавляют вспомогательный реагент, называемый индикатором. В точке эквивалентности, т. е. когда количество прореагировавших веществ строго эквивалентно, индикатор изменяет свою окраску. Иногда точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски раствора реагирующих веществ в момент окончания реакции.

Более точно точка эквивалентности фиксируется с помощью индикаторов инструментального типа. В этом случае используются приборы, фиксирующие  $pH$ , электрическую проводимость раствора, окислительно-восстановительный потенциал и другие свойства среды.

Для титрования выбирают реакции, которые идут с большой скоростью и окончание которых можно точно определить. Реакции должны быть необратимыми, и прибавляемый стандартный раствор должен расходоваться только на реакцию с определяемым компонентом.

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

- 1) метод нейтрализации (кислотно-основной метод), в основе которого лежит реакция нейтрализации;
- 2) метод окисления — восстановления (редоксметрия), в котором используется окислительно-восстановительная реакция;
- 3) метод осаждения, основанный на реакции, которая сопровождается образованием осадка. О количестве анализируемого



будет его выделение в осадок к моменту начала выпадения второго осадка. В ходе дробного осаждения групповой реагент вводят по каплям, постепенно увеличивая его концентрацию. Выпадение осадков происходит, если выполняются условия (влиянием ионной силы раствора пренебрегаем):

$$(M)^n (A)^m > K_S (M_n A_m) \quad (M^+)^p (A)^q > K_S (M^+ A_q) \quad (4)$$

где [M], [M<sup>+</sup>] [A] - равновесные концентрации осаждаемых ионов и осадителя в условиях эксперимента; n, m, p, q - стехиометрические коэффициенты; K<sub>S</sub> - произведение растворимости.

Равновесная концентрация осаждаемых ионов для конкретных условий эксперимента (pH раствора, концентрации посторонних лигандов) рассчитывается по уравнению материального баланса.

В отсутствие конкурирующих равновесий:  $[M_0] = c_M^0$ ,  $[M_0^+] = c_{M^+}^0$ . Концентрация осадителя для начала выпадения первого и второго осадков должна быть больше, чем:

$$[A]_1 = \sqrt{\frac{K_S (M_n A_m)}{[M_0]^n}} \quad [A]_2 = \sqrt{\frac{K_S (M'_p A_q)}{[M'_0]^p}} \quad (5)$$

Первым осаждается тот ион, для осаждения которого необходима меньшая равновесная концентрация осадителя.

Пусть  $[A]_1 < [A]_2$ . Тогда осаждение второго осадка начнется, когда концентрация осадителя в растворе достигнет величины  $[A]_2$ . К этому моменту концентрация в растворе иона, который осаждается первым, равна:

$$[M] = \sqrt{\frac{K_S (M_n A_m)}{[A]_2^m}} \quad (6)$$

Полноту выделения R<sub>M</sub> иона M в осадок к моменту начала осаждения M' можно рассчитать как через равновесные, так и через аналитические концентрации:

$$R_M = \frac{[M_0] - [M]}{[M_0]} 100\% = \frac{c_M^0 - c_M}{c_M^0} 100\% \quad (7)$$

Во втором случае аналитическую концентрацию c<sub>M</sub> вычисляют по уравнению материального баланса из равновесной концентрации.

Если реакции осаждения применяются для разделения ионов, то они должны протекать количественно. Под критерием количественного

разделения понимают следующее: для осаждаемых компонентов  $R \geq 99,9$  %, а для остающихся в растворе  $R \leq 0,1$  %. В некоторых случаях могут использоваться более мягкие требования:  $R \geq 99\%$  и  $R \leq 1$  %, соответственно.

Таким образом, в основе дробного осаждения элементов лежит различие в концентрации осадителя, необходимой для начала выпадения осадков. Несмотря на ряд недостатков (длительность операций осаждения и отделения осадка от раствора, возможность соосаждения ионов, концентрационные ограничения), метод осаждения не потерял своего значения и является одним из наиболее надежных и простых в исполнении.

#### *Техника проведения реакций осаждения при разделении*

После добавления осадителя содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой и, если необходимо, нагревают на водяной бане. Для проверки полноты осаждения к прозрачному раствору, оставшемуся после отделения осадка, прибавляют каплю реагента. Если раствор остается прозрачным, значит, осаждение полное. В противном случае операцию осаждения повторяют.

Отделение раствора от осадка. Осадок от раствора чаще всего отделяют центрифугированием. Осадок при центрифугировании собирается на дне пробирки. Прозрачный раствор сливают с осадка или отбирают пипеткой.

При использовании центрифуги необходимо соблюдать следующие правила.

1. Для центрифугирования используют только целые пробирки, одинаковые по размеру и форме с хорошо развальцованным верхом, чтобы пробирка не проваливалась внутрь полиэтиленовой вставки центрифуги. В противном случае пробирку не удастся извлечь из вставки, не повредив ее.

2. Во избежание попадания жидкости в гильзу центрифуги уровень жидкости должен быть на 6-8 мм ниже края пробирки.

3. Для сохранения баланса пробирка, содержащая пробу, должна быть уравновешена другой пробиркой, содержащей приблизительно равный объем воды.

4. Центрифугирование проводят в течение 1 мин при скорости вращения 2000 об/мин (напряжение на трансформаторе не больше указанного). После выключения центрифуги ждут полной остановки ее ротора. Предохранительную крышку можно поднимать только после полной остановки центрифуги.

*Для того чтобы сделать окончательный вывод о присутствии или отсутствии цинка в анализируемом растворе, проделайте описанные ниже операции.* Органическую фазу промывают 4-5 мл воды, после чего встряхивают с 4-5 мл 0,010 М раствора соляной кислоты в течение 1 мин.

Органическую фазу отбрасывают. Водную фазу промывают 4-5 мл хлороформа, затем добавляют по каплям 2 М раствор гидроксида натрия до  $pH = 5-7$  и проводят экстракцию цинка 2-3 мл  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе. *Пурпурно-красная окраска органической фазы свидетельствует о присутствии  $Zn(II)$ .*

#### *Представление результатов*

Отчет о работе с наблюдениями и выводами о качественном составе представляют преподавателю.

Экстракция дитизоната ртути проходит даже в среде минеральной кислоты, поэтому для устранения мешающего влияния примесей органическую фазу промывают 5-6 мл 0,2 М  $HCl$  и наблюдают изменение окраски.

*Если  $Hg(II)$  отсутствует, то органический слой приобретает окраску разбавленного дитизона, в присутствии же ртути оранжевая окраска становится несколько темнее.*

#### 6. Экстракция дитизоном в хлороформе при $pH = 5 - 6$

К водному раствору, который может содержать  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Co(II)$ , добавляют по каплям 2 М раствор гидроксида натрия до  $pH = 5-6$ . Если значение  $pH$  раствора становится выше 6, то к водной фазе добавляют по каплям 0,10 М раствор соляной кислоты до  $pH = 5-6$ . После этого помещают раствор в делительную воронку и I добавляют 2 мл ацетатного буфера с  $pH = 5,5$ .

*Прежде чем проводить экстракцию дитизоном, часть водной фазы используют для обнаружения  $Ni(II)$  и  $Co(II)$ .*

*Обнаружение кобальта(II).* К 1 мл водной фазы приливают равный объем насыщенного раствора роданида калия в ацетоне. *В присутствии  $Co(II)$  раствор окрасится в синий цвет.*

*Обнаружение никеля(II).* К 1 мл водной фазы прибавляют 2-3 капли концентрированного раствора аммиака и 6 капель 2 %-ного раствора диметилглиоксима в этаноле. *Образование красного осадка или появление красного окрашивания свидетельствуют о присутствии  $Ni(II)$ .*

*Обнаружение цинка (II).* Ко всей оставшейся водной фазе и прибавляют 4-5 мл  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе и проводят экстракцию. *Появление пурпурно-красной окраски органической фазы свидетельствует о присутствии  $Zn(II)$ .*

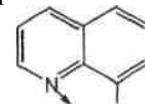
Однако если медь (II), ртуть (II), серебро (I) не были удалены из раствора количественно, то органическая фаза будет окрашена в цвет отличный от цвета дитизоната цинка. К тому же, к числу мешающих катионов относятся кобальт (II) и никель (II), которые в условиях определения частично экстрагируются, окрашивая органическую фазу в красно-фиолетовый и коричнево-фиолетовый цвет соответственно. В результате органическая фаза может иметь окраску по которой сложно сделать вывод о присутствии или отсутствии цинка (II).

Для того чтобы открыть цинк, используется различное отношение дитизонатов к разбавленным кислотам: дитизонат цинка легко разлагается разбавленной соляной кислотой ( $pH \sim 2$ ), тогда как дитизонаты кобальта и никеля в этих условиях не разлагаются.

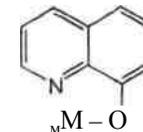
Промывание осадка. Осадок после отделения от раствора пропитан им и содержит небольшое количество ионов, остающихся в растворе. Для достижения полноты разделения осадок необходимо промыть 2-3 раза. Для промывания осадка часто используют дистиллированную воду, иногда – раствор осадителя. Если осадок способен переходить в коллоидное состояние, его промывают раствором электролита. Часто рекомендуется промывать осадки горячей жидкостью. К осадку добавляют 10-15 капель промывной жидкости и суспензию перемешивают стеклянной палочкой. Затем пробирку помещают в водяную баню и нагревают в течение 1 мин. После смесь центрифугируют, промывную жидкость отбрасывают.

#### Общие принципы работы с 8-оксихинолином

Известным групповым органическим реагентом является 8-оксихинолин ( $HOx$ ). Он представляет собой кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде и хорошо растворимое в органических растворителях. 8-Оксихинолин образует малорастворимые координационные соединения состава  $M(Ox)_n$  более чем с двумя десятками катионов. За исключением комплексов алюминия, висмута, галлия, индия, свинца и таллия, все остальные оксихиноляты содержат кристаллизационную воду. Большинство комплексов имеет стехиометрический состав, и после высушивания при соответствующей температуре их можно непосредственно взвешивать.



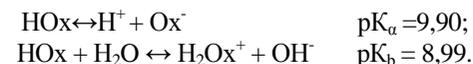
НО



$M-O$

Оксихиноляты легко растворяются в неполярных растворителях, не смешивающихся с водой, например, в хлороформе. Как правило, состав экстрагируемых комплексов -  $M(Ox)_n$ , но некоторые катионы образуют экстрагирующиеся комплексы состава  $M(Ox)_n \cdot mHOx$ .

8-Оксихинолин растворяется в кислотах и щелочах, так как является амфолитом, т. е. обладает свойствами слабой кислоты и слабого основания (присоединение протона к азоту):



Таким образом, относительное количество оксихинолят-ионов  $Ox$  меняется в зависимости от величины рН раствора. Чем менее растворим оксихинолят металла, тем меньшая концентрация  $Ox$  необходима для достижения его произведения растворимости, следовательно, осаждение можно проводить в более кислой среде. При расчете оптимального интервала рН осаждения металлов в виде ок-сихинолятов (табл. 2) необходимо учитывать кислотно-основные равновесия с участием 8-оксихинолина и конкурирующие реакции катионов, в том числе с гидроксид-ионами.

Анализ данных табл. 2 показывает, что, регулируя рН среды, можно провести дробное осаждение катионов в виде оксихинолятов. В целях повышения избирательности осаждение катионов 8-оксихинолином проводят при строго определенных значениях рН, в присутствии различных маскирующих веществ (цианиды, тартраты, цитраты, ЭДТА).

Таблица 2

*Оптимальная область рН осаждения ряда оксихинолятов  $M(Ox)_n$*

Центральный атом	Область рН	Центральный атом	Область рН
In (III)	2,5-3,0	Zn (II)	4,7-13,5
Си (II)	2,7-14,6	Cd (II)	5,7-14,6
Fe (III)	2,8-11,2	Mn (II)	5,9-9,5
Al (III)	4,2-9,8	Mg (II)	9,6-12,7

*Правила работы с 8-оксихинолином сводятся к следующему:*

1. Для количественного осаждения оксихинолятов необходим избыток 8-оксихинолина. Появление желтой окраски в уксуснокислых средах и оранжевой в щелочных указывает на избыток реагента. Из-за малой растворимости в воде избыток 8-оксихинолина не должен быть большим, поэтому во время осаждения надо внимательно следить за изменением окраски раствора.

2. Кристаллизация оксихинолята облегчается нагреванием смеси до 60-70°C и выдерживанием при этой температуре в течение нескольких мин.

3. Отделение осадка от раствора проводят при 60 - 70°C. При охлаждении фильтрата может выпасть реагент, но при нагревании он снова растворяется. Если осадок в фильтрате не растворяется при

$5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона и проводят повторную экстракцию. Органические экстракты объединяют.

Экстракцию повторяют до тех пор, пока окраска экстрагента изменяется (*окраску органической фазы в делительной воронке смотреть, не на просвет, а на белом фоне*). Последнюю порцию органической фазы отбрасывают.

В объединенном экстракте могут находиться  $Ag(I)$ ,  $Hg(II)$ . Водную фазу сливают в маркированную пробирку и оставляют для дальнейшего анализа. В водной фазе могут находиться  $Zn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ .

#### *5 Реэкстракция серебра 1,0 М раствором NaCl в 0.1 М HCl*

Органическую фазу, содержащую ртуть и серебро, помещают в длительную воронку и промывают 4-5 мл цитратного буфера с  $pH = 1,5$ . Далее к экстракту добавляют 3 - 4 мл 1,0 М раствора хлорида натрия в 0,1 М соляной кислоте и проводят реэкстракцию серебра.

Иодную фазу отделяют, промывают 4-5 мл хлороформа и используют для обнаружения серебра. Органическую фазу сливают в маркированную пробирку и оставляют для обнаружения ртути.

*Обнаружение серебра (I).* К реэкстракту в делительной воронке прибавляют равный объем 0,1 М раствора ацетата натрия и проводят экстракцию 2 мл  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе.

В присутствии  $Ag(I)$  органический слой окрасится в желтый или желто - оранжевый цвет.

*Обнаружение ртути (II).* Органическую фазу, оставшуюся после реэкстракции серебра, промывают 4-5 мл 1,0 М раствора хлорида натрия в 0,1 М соляной кислоте. К 2-3 мл органической фазы приливают 5-6 мл воды, 2-3 капли 2,0 М раствора гидроксида натрия и проводят реэкстракцию избытка дитизона.

Водную фазу отбрасывают. Органическую фазу еще раз промывают 5-6 мл воды с прибавлением 2-3 капель 2,0 М раствора гидроксида натрия.

В присутствии  $Hg(II)$  органическая фаза приобретает оранжевую окраску. Данный вывод пока можно рассматривать только как предварительный. Изменение окраски органической фазы на цвет разбавленного дитизона или слабо-желтое окрашивание совершенно точно свидетельствуют об отсутствии ртути.

Загрязнение реактивов иногда затрудняет идентификацию дитизоната ртути. Для удаления избытка дитизона из экстракта необходима щелочная среда, однако большое количество металлов в этих условиях образуют окрашенные дитизонаты.

содержащую железо (III) отбрасывают. Водную фазу перед обнаружением меди промывают 5 мл хлороформа.

*Обнаружение Cu (II) в виде диэтилдитиокарбамината.* В пробирку помещают 2 мл водной фазы, нейтрализуют ее концентрированным раствором аммиака до  $pH = 9 - 10$  (по универсальной индикаторной бумаге), прибавляют 1 мл 1 %-ного раствора ДЭДТК, 2-3 мл хлороформа и проводят экстракцию.

*В присутствии Cu (II) органическая фаза приобретает желто-коричневую окраску.* Следует отметить, что в отсутствие меди органический слой может иметь слабую зеленовато-желтую окраску, а в присутствии меди в зависимости от ее количества цвет меняется от желтого до коричневого. Поэтому рекомендуется сравнить окраску полученного экстракта с окраской «свидетеля» - диэтилдитиокарбамината меди в хлороформе.

*Приготовление «свидетеля»:* 1 каплю раствора меди (II) с концентрацией 1 мг/мл разбавляют водой до 2 мл, прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до  $pH = 9-10$ , 1 мл 1 %-ного раствора ДЭДТК, 2-3 мл хлороформа и проводят экстракцию.

*Обнаружение Cu(II) в виде дитизоната.* В пробирку помещают 1 мл водной фазы, нейтрализуют ее концентрированным раствором аммиака до  $pH = 3-4$  по универсальной индикаторной бумаге (если  $pH > 4$ , то величину  $pH$  регулируют с помощью 0,10 М раствора соляной кислоты), после чего добавляют 1 мл цитратного буфера с  $pH = 3,0$  и 1 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе и проводят экстракцию. Красно-фиолетовая окраска органической фазы свидетельствует о присутствии меди.

В нейтральных растворах или при недостатке дитизона первичный дитизонат меди легко превращается во вторичный, имеющий желто-коричневую окраску.

#### 4. Экстракция дитизоном в хлороформе при $pH = 1,5$

Иодную фазу, оставшуюся после отделения  $Fe(III)$  и  $Cu(II)$ , промывают в делительной воронке 4-5 мл хлороформа и делают пробу на присутствие  $Ag(I)$  и  $Hg(II)$ . Для того чтобы окраска дитизона не мешала обнаружению катионов, к водному раствору прибавляют 4-5 капель  $1 \cdot 10^{-4}$  М (разбавленного) раствора дитизона в хлороформе и проводят экстракцию. В случае окрашивания органической фазы в оранжевый цвет добавляют еще 4-5 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона и проводят экстракцию. Органическую фазу сливают в маркированную пробирку. К водной фазе в делительной воронке добавляют 4-5 мл

нагревании, значит, это оксихинолят осаждаемого металла.

4. Осадок промывают горячей водой до исчезновения окраски реагента в промывных водах.

5. Оксихиноляты многих металлов количественно растворяются в 10 %-ном растворе соляной кислоты.

#### 14. Разделение меди (II) и марганца (II) осаждением в виде оксихинолятов

Цель эксперимента - разделение меди (II) и марганца (II) с помощью оксихинолина. Оксихинолят меди осаждают при  $pH = 3$ , а оксихинолят марганца - при  $pH = 7-8$ . Оксихинолят меди окрашен в зеленовато-желтый цвет, марганца - в желтый цвет.

*Выполнение эксперимента.* В центрифужную пробирку помещают по 1 капле растворов нитрата меди и марганца, добавляют цитратный буфер  $pH = 3,0$  до объема  $\sim 1$  мл. К полученному раствору добавляют 5 капель 5 %-ного раствора 8-оксихинолина в этаноле и нагревают смесь до  $60 - 70^\circ C$  на водяной бане. Осадок оксихинолята меди отделяют от раствора центрифугированием. Пробирку с раствором, оставшимся после отделения осадка, маркируют и оставляют. Для дальнейшей работы (см. продолжение эксперимента). (Кадок промывают водой до бесцветных промывных вод.

*Доказывают, что осадок содержит только ионы меди.* Для этого его растворяют в 2,0 М растворе соляной кислоты и проводят поверочные реакции на медь (II) и марганец (II). Для того чтобы сделать правильные выводы, дополнительно проводят поверочные реакции на чистых растворах солей меди и марганца.

*Поверочная реакция на медь (II).* Гексацианоферрат (II) калия при  $pH < 1$  осаждает медь (II) в виде осадка  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , имеющего красно-бурый цвет. Марганец (II) не мешает определению, так как образует с гексацианоферратом (II) калия белый осадок гексациано-ферратов (II) переменного состава.

*Выполнение реакции.* К 4 каплям анализируемого раствора добавляют 1 каплю раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Появление красно-бурого осадка или коричневого окрашивания свидетельствует о присутствии меди (II).

*Поверочная реакция на марганец (II).* Гексацианоферрат (III) калия при  $pH < 7$  осаждает ионы марганца (II) в виде бурого осадка гексацианоферратов (III) переменного состава. Медь (II) с гексацианоферратом (III) калия образует осадок желто-зеленого цвета.

*Выполнение реакции.* К 4 каплям анализируемого раствора добавляют 1 каплю раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Появление бурого осадка свидетельствует о присутствии марганца (II).

*Продолжение эксперимента.* К раствору, оставшемуся после отделения оксихинолята меди, добавляют по каплям 2,0 М раствор аммиака до  $pH = 7-8$  по универсальной индикаторной бумаге, 5 капель 5 %-ного раствора 8-оксихинолина в этаноле. Нагревают содержимое пробирки до  $60-70^\circ C$ , центрифугированием отделяют осадок. Осадок промывают горячей водой до бесцветных промывных вод. Доказывают поверочной реакцией присутствие в осадке марганца.

### 1.6. Аналитическая реакция и ее характеристики (задача разработана канд. хим. наук Е. В. Макотченко)

Химические реакции, используемые для идентификации веществ в качественном анализе или лежащие в основе количественных методов определения, должны отвечать определенным требованиям. Одной из метрологических характеристик аналитической реакции является *предел обнаружения*. Под пределом обнаружения понимают минимальную концентрацию или минимальное количество вещества, которое можно определить данным методом с допустимой погрешностью. Предел обнаружения является абсолютной величиной применительно к количеству вещества и относительной - по отношению к концентрации вещества. Его обозначают  $c_{min,P}$ , где P доверительная вероятность. Для достоверного обнаружения вещества вероятность должна быть равна единице. Поэтому на практике, в основном, пользуются пределом обнаружения при  $P=1(c_{min,1})$ . Разные аналитические методы характеризуются различными пределами обнаружения. Существуют практические приемы снижения предела обнаружения.

При проведении анализа в растворах необходимо указывать предел обнаружения в определенном объеме. Размерность предела обнаружения, как правило, выражается в г/мл. Например, если  $c_{min,1} = 2 \cdot 10^{-5}$  г/мл искомый ион всегда обнаруживается по данной методике при условии, что его концентрация выше  $2 \cdot 10^{-5}$  г/мл. Иногда на практике используют отрицательный логарифм предела обнаружения. Значения предела обнаружения реакций, применяемых в аналитической практике, лежат в интервале  $10^{-8} - 10^{-3}$  г/мл.

Предел обнаружения ранее в литературе назывался *предельной концентрацией*, а обратная ей величина - *предельным разбавлением*. В литературе также встречается величина, называемая обнаруживаемым (открываемым) минимумом. Это масса обнаруживаемого компонента,

Анализируемый раствор получают в пробирку объемом 5 мл с Притертой пробкой, доводят цитратным буфером с  $pH = 1,5$  до 4 мл и перемешивают. Для выполнения анализа отбирают 1 мл получившегося раствора, разбавляют водой до 4-5 мл и помещают в делительную воронку.

#### 1. Экстракция ацетилацетоном в хлороформе при $pH = 1,5$

И делительную воронку с разбавленным, как описано выше, анализируемым раствором добавляют 4-5 мл 2 М раствора ацетилацетона в хлороформе и проводят экстракцию.

После расслаивания фазы разделяют, сливая органическую фазу и маркированную пробирку. К оставшейся в делительной воронке водной фазе добавляют равный объем 2 М раствора ацетилацетона в хлороформе, проводят повторную экстракцию. Фазы разделяют, органическую фазу сливают в пробирку, что и после первой экстракции. Операции экстракции и деления фаз повторяют еще раз.

Водную фазу после трехкратной экстракции сливают в маркированную пробирку и оставляют для дальнейшего анализа. В водной фазе могут содержаться  $Hg(II)$ ,  $Ag(I)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $M(II)$ .

В органическую фазу извлекаются  $Fe(III)$  и  $Cu(II)$ . О присутствии  $Fe(III)$  в анализируемом растворе свидетельствует оранжевая окраска органической фазы.

#### 2. Реэкстракция железа и меди 8,0 М раствором HCl

Органическую фазу, содержащую железо (III) и медь (II), помещают в делительную воронку и промывают 4-5 мл цитратного буфера с  $pH = 1,5$ . После разделения органическую фазу помещают в делительную воронку, а водную фазу отбрасывают.

Проводят реэкстракцию  $Fe(III)$  и  $Cu(II)$ , для чего к органической фазе приливают 5 мл 8 М раствора соляной кислоты. После расслоения фазы разделяют, органическую фазу отбрасывают. Водная фаза может содержать  $Fe(III)$  и  $Cu(II)$ , поэтому после отделения железа (III) ее используют для обнаружения меди.

Если  $Fe(III)$  в анализируемом растворе отсутствует (при экстракции ацетилацетоном органическая фаза не имела оранжевой окраски), то операция удаления железа исключается. Реэкстракт промывают 5 мл хлороформа и сразу приступают к обнаружению меди.

#### 3. Отделение железа экстракцией ТБФ или МИБК

При наличии  $Fe(III)$  его отделяют экстракцией 5 мл метилизобутилкетона или трибутилфосфата. Органическую фазу,

Экстракты оставляют в качестве свидетелей для идентификации катионов при выполнении контрольной задачи.

Затем в 2 пробирки отбирают по капле растворов  $Ag(I)$  и  $Zn(II)$  с концентрациями 1 мг/мл. В пробирку с  $Ag(I)$  добавляют 2 мл 1,0 М раствора  $NaCl$  в 0,1 М  $HCl$ , в пробирку с  $Zn(II)$  - 1 мл ацетатного буфера с  $pH = 5,5$  и 1 мл  $3 \cdot 10^{-2}$  М раствора ЭДТА. Проводят экстракцию 1 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе, результаты записывают в табл. 6.

Таблица 6

Экстракция элементов дитизоном в хлороформе

Катион	Окраска органической фазы	
	без маскирования	с маскированием

Обработку результатов учебной задачи проводят дома. Для того чтобы ответить на вопрос, возможно ли маскирование серебра (I) и цинка (II), рассчитывают для них коэффициенты распределения и степень извлечения дитизоном в хлороформе в отсутствие и присутствии маскирователей.

Для расчетов используют константы образования хлоридных комплексов серебра, условную константу образования комплекса цинка (II) с ЭДТА, которая при  $pH = 5,5$  равна  $\beta'_{ZnY} = 6,9 \cdot 10^{10}$ , и константы экстракции дитизонатов в хлороформе, приведенные в табл.4 (см. с. 48). Уравнения экстракции, расчеты и выводы о полноте экстракции  $Ag(I)$  и  $Zn(II)$  дитизоном должны быть внесены в лабораторный журнал.

## Лабораторная работа № 2

### Экстракционное разделение элементов и их идентификация

Прежде чем приступить к выполнению контрольной задачи, внимательно изучают технику экстракционного разделения (см. с. 50) и схему экстракционного разделения смеси катионов (схема 2, с. 54).

Необходимо помнить, что полнота разделения элементов и надежность их идентификации в большой степени зависят от кислотности и водной фазы. Поэтому после установления экстракционного равновесия следует всегда контролировать значение  $pH$  (по универсальной индикаторной бумаге).

Пробирки, используемые по ходу анализа, при помещении в них растворов должны обязательно маркироваться: тип фазы, ее возможный состав. Все наблюдения обязательно заносят в лабораторный журнал. Методика анализа

содержащегося в объеме раствора, в котором по данной методике проводят обнаружение, при условии, что концентрация этого вещества равна  $c_{min,l}$ . Обнаруживаемый минимум связан с пределом обнаружения и объемом ( $V$ , мл) анализируемой пробы, в котором осуществляют аналитическую реакцию, соотношением  $m = c_{min,l} \cdot V$ . Обычно обнаруживаемый минимум выражают в микрограммах, и тогда взаимосвязь принимает следующий вид:  $m = c_{min,l} \cdot V \cdot 10^6$ .

Предел обнаружения не является константой для аналитической реакции и в значительной степени зависит от условий ее протекания: кислотности среды, концентрации реагентов, присутствия посторонних веществ, температуры и времени наблюдения.

15. Оценка предела обнаружения реакций железа (III) с гидроксидом натрия и гексацианоферратом (II) калия

**Выполнение эксперимента.** Из исходного раствора, содержащего  $Fe^{3+}$  в концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  г/мл, готовят растворы 1 - 4 путем после добавленного разбавления. Для приготовления раствора 1 в сухую пробирку вносят пипеткой 2 капли исходного раствора, прибавляют 18 капель воды и осторожным встряхиванием тщательно перемешивают содержимое пробирки (разбавление исходного раствора в 10 раз). Для приготовления раствора 2 в новую сухую пробирку вносят 2 капли полученного раствора 1, затем 18 капель воды, после чего содержимое пробирки перемешивают. Точно таким же образом из раствора 2 готовят раствор 3, а из раствора 3 - раствор 4. В исходном растворе и растворах 1 - 4 проводят обнаружение  $Fe^{3+}$ .

**Обнаружение  $Fe^{3+}$  гидроксидом калия (натрия).** Едкие щелочи с железом (III) образуют осадок  $Fe(OH)_3$  красно-бурого цвета, растворимый в кислотах и нерастворимый в избытке щелочи.

**Выполнение реакции.** По 5 капель исходного раствора и растворов 1, 2 помещают в сухие пробирки, прибавляют в каждую по 5 капель 6,0 М раствора гидроксида натрия, перемешивают, дают постоять несколько минут. Отмечают, в каких опытах наблюдается образование осадка. Полученные результаты заносят в лабораторный журнал (табл. 3).

**Обнаружение  $Fe^{3+}$  гексацианоферратом (II) калия.**

Гексацианоферрат (II) калия с  $Fe^{3+}$  образует осадок темно-синего цвета («берлинская лазурь», см. с. 17). При очень малых концентрациях железа (III) осадок не выпадает, но раствор окрашивается в сине-голубой цвет.

**Выполнение реакции.** По 5 капель растворов 1-4 помещают в сухие пробирки, прибавляют в каждую по 1 капле 2,0 М раствора серной кислоты и по 1 капле раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , перемешивают.

Отмечают, в каких опытах наблюдается аналитический сигнал - образование осадка или окрашивание раствора. Полученные результаты заносят в лабораторный журнал (табл. 3).

Таблица 3  
Оценка предела обнаружения реакций железа (III) с гидроксидом натрия и гексацианоферратом (II) калия

№ раствора	$c(Fe^{3+})$ , г/мл	Реагент	Аналитический сигнал

По данным табл. 3, для каждой реакции определяют минимальную концентрацию  $Fe^{3+}$  (г/мл), при которой железо (III) обнаруживается достоверно. Делают вывод, какая из реакций имеет большую чувствительность.

#### Представление результатов

Отчет оформляют в виде табл. 1 (плюс табл. 3 для тех, кто определял предел обнаружения железа) и кратких ответов на вопросы. Уравнения реакций записывают в ионном виде, в них обязательно расставляют стехиометрические коэффициенты. Органические реагенты и их комплексы с металлами изображают в виде структурных формул (см. уравнение реакции нас. 15).

### 4.1. Экстракция как метод разделения и идентификации

#### 4.1.1. Общая характеристика

Экстракция - процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами, чаще всего водной и органической. Экстракция является эффективным методом разделения элементов, их идентификации и концентрирования «следов» элементов. Среди методов разделения экстракция занимает выгодное положение благодаря ее простоте, скорости и универсальности. Преимущества экстракции, особенно в сравнении с осаждением, заключаются в следующем: большой скорости достижения равновесия; скорости выполнения операции отделения фаз друг от друга; малом взаимном влиянии сходных элементов, что позволяет выделять элементы в чистом виде.

Кроме того, экстракцию используют для повышения избирательности реакций и понижения предела обнаружения элементов. Использование экстракции для обнаружения катионов позволяет работать с растворами солей, концентрация которых на 2-3 порядка ниже, чем в других методах анализа.

## Лабораторная работа № 1 Экстракция внутрикомплексных соединений

Цель работы - ознакомление с некоторыми закономерностями экстракционных процессов и приобретение навыков работы.

### 1. Экстракция ацетилацетоната железа (III)

Путем визуального сравнения интенсивности окраски проверяют зависимость распределения  $Fe(III)$  от кислотности водной фазы при экстракции 2 М раствором ацетилацетона в хлороформе.

*Выполнение эксперимента.* В 2 пробирки помещают по 2 мл растворов соляной кислоты с концентрациями 1,0 и 0,1 моль/л. В каждую из пробирок добавляют по 1 капле раствора железа (III) с концентрацией 1 мг/мл и проводят экстракцию 1 мл 2 М раствора ацетилацетона в хлороформе. Дают растворам отстояться, сравнивают интенсивности окрасок и заносят наблюдения в лабораторный журнал в виде табл. 5.

Таблица 5  
Зависимость экстракции  $Fe(III)$  ацетилацетоном от pH

Концентрация соляной кислоты	Цвет водной фазы интенсивность	Цвет органической фазы, интенсивность

В лабораторный журнал вносят также уравнение экстракции, коэффициент распределения и степень извлечения железа ацетилацетоном в хлороформе из 1,0 и 0,1 М раствора соляной кислоты, которые рассчитывают дома. Для расчета используют величину  $K_{ex}$  железа (III) ацетилацетоном в бензоле (см. справочник по аналитической химии).

### 2. Экстракция металлов в виде дитизонатов. Маскирование

Для повышения избирательности при экстракционном разделении элементов используют маскирование. В качестве маскирующего реагента часто используют ЭДГА (см. с. 5). Элементы, комплексы которых с ЭДГА малоустойчивы, могут быть замаскированы другими лигандами: галогенид-, цианид-, тиосульфат-ионами и т.д.

*Выполнение эксперимента.* В пробирки отбирают по 1 капле растворов  $Ag(I)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  с концентрациями 1 мг/мл. В пробирки, содержащие  $Ag(I)$  и  $Hg(II)$ , наливают по 2 мл 0,1 М раствора азотной кислоты, в пробирку с  $Cu(II)$  - 2 мл цитратного буфера с  $pH=3,0$ , в пробирку с  $Zn(II)$  - 2 мл ацетатного буфера с  $pH=5,5$ . Проводят экстракцию 1 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе, результаты заносят в табл. 6.

этого вынимают из воронки пробку и очень осторожно открывают кран. При заедании крана не нужно прилагать дальнейших усилий, необходимо повернуть кран в обратном направлении и повторить попытку его открывания.

Сливание нижней фазы прекращают при появлении границы раздела в канале крана. Если в носике осталась жидкость, ее удаляют касанием скошенной части воронки внутренней поверхности пробирки, в которую проводился слив, или с помощью жгутика из фильтровальной бумаги.

Если плотность разбавителя больше плотности воды, то органическая фаза находится снизу, а если плотность разбавителя меньше плотности воды, то органическая фаза располагается сверху. Если информация о плотности разбавителя недоступна, то, для того что бы определить месторасположение органической фазы, к содержимому делительной воронки можно добавить немного разбавителя и посмотреть, какая фаза увеличивается по объему.

В учебной и контрольной задачах в качестве разбавителя используется хлороформ, плотность которого равна  $1,49 \text{ г/см}^3$ , поэтому органическая фаза будет всегда находиться снизу. Метилизобутилкетон ( $\rho = 0,80 \text{ г/см}^3$ ), трибутилфосфат ( $\rho = 0,98 \text{ г/см}^3$ ) применяются без разбавителя, органическая фаза в этих случаях находится сверху.

После разделения слоев водную фазу промывают небольшим количеством органического растворителя, для того чтобы собрать мелкие и капельки экстракта, которые могли остаться на стенках сосуда или на поверхности водного раствора. Органическую фазу промывают подходящим водным раствором.

Пробирки и делительные воронки по мере необходимости и в конце занятия тщательно моют синтетическим моющим средством или содой и проточной водой, после чего ополаскивают водой. Если посуда не отмывается до химической чистоты, ее ополаскивают небольшим количеством ацетона, остатки которого смывают водой.

*Для отмывания посуды от органики ни в коем случае нельзя использовать хромовую смесь. Во время работы органические растворы держать закрытыми и только в вытяжном шкафу. Отработанные органические растворы сливать в специальные емкости в вытяжном шкафу.*

Реагенты, образующие с ионами металлов легко экстрагирующиеся комплексные соединения, называются *экстракционными*. Экстракционный реагент часто смешивают с *разбавителем* - органическим растворителем или смесью растворителей, эта система называется *экстрагентом*. Природа разбавителя в ряде случаев оказывает существенное влияние на экстракцию. Важны диэлектрическая проницаемость органического растворителя, его сольватирующая способность и кислотно-основные свойства. Плотность разбавителя должна быть значительно больше или меньше плотности воды, в этом случае фазы хорошо расслаиваются. Разбавитель должен слабо растворяться в воде, быть малотоксичным и относительно дешевым. Органическая фаза, содержащая экстрагированные соединения, называется экстрактом. При разделении элементов наряду с экстракцией - извлечением веществ в органическую фазу используется и *реэкстракция* - процесс извлечения веществ из органической фазы в водную. Раствор, используемый для реэкстракции, называется *реэкстрагентом*. Для более полного удаления используемых реагентов и остаточных количеств мешающих элементов после операции разделения (экстракции или реэкстракции) обычно проводится промывка каждой из фаз новой порцией другой фазы или чистым растворителем.

Независимо от механизма извлечения вещества  $A$  из водной фазы в органическую эффективность процесса экстракции описывают такими количественными характеристиками, как константа распределения  $K_D$ , коэффициент распределения  $D$ , фактор (степень) извлечения  $R$ .

*Константа распределения рассчитывается по формуле:*

$$K_D = \frac{\alpha_{\text{орг}}}{\alpha_{\text{в}}} \cong \frac{[A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{в}}}, \quad (8)$$

где  $\alpha_{\text{орг}}$  и  $\alpha_{\text{в}}$  - активности компонента  $A$  в водной и органической фазах.

Следует особо отметить, что константа распределения подразумевает, что вещество  $A$  в обеих фазах находится в одной и той же форме, что на практике встречается редко. Если концентрация распределяемого вещества невелика и ионная сила водной фазы заметно не меняется, то константу распределения можно записать как отношение равновесных концентраций компонента в органической  $[A]_{\text{орг}}$ , и водной  $[A]_{\text{в}}$  фазах, соответственно.

Коэффициент распределения вещества  $A$  применяют для описания процесса экстракции в тех случаях, когда оно может присутствовать в разных формах как в водной, так и в органической фазах:

$$D = \frac{c_{Aорг}}{c_{Aв}} \quad (9)$$

где  $c_{Aорг}$ ,  $c_{Aв}$  - аналитические концентрации компонента  $A$  в водной и органической фазах, соответственно.

*Фактор извлечения* - это отношение количества извлеченного в органику вещества  $q_{орг}$ , к начальному количеству вещества  $q_{в}^0$ . Выразим количество вещества  $A$ , начальное и извлеченное в органическую фазу, через его аналитические концентрации в обеих фазах после установления экстракционного равновесия, объемы водной и органической фаз  $V_e$  и  $V_{орг}$

$$R = \frac{q_{орг}}{q_{в}^0} = \frac{c_{Aорг} V_{орг}}{c_{Aорг} V_{орг} + c_{Aв} V_e} \quad (10)$$

Для удобства введем переменную  $r$  - отношение объема органической фазы к объему водной фазы:

$$r = \frac{V_{орг}}{V_e} \quad (11)$$

Обычно фактор извлечения выражают в процентах. Используя выражение для коэффициента распределения, в итоге, для расчета фактора извлечения при однократной экстракции получаем формулу:

$$R(\%) = R \cdot 100\% = \frac{D \cdot r}{D \cdot r + 1} 100\% \quad (12)$$

Таким образом, эффективность экстракции тем выше, чем больше значение коэффициента распределения вещества. Фактор извлечения слабо зависит от соотношения объемов фаз: чем больше  $r$ , тем он несколько выше. Однако увеличение объема органической фазы по сравнению с водной приводит к разбавлению вещества в органической фазе, что нежелательно. Обычно экстракцию проводят при  $r = 1$ .

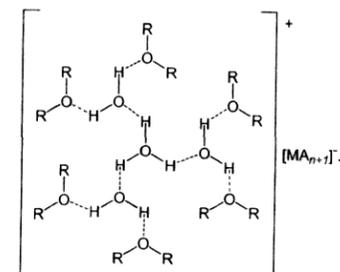
Для количественного извлечения вещества в органическую фазу необходимо, чтобы  $R \geq 99,9\%$  (99%). Если невозможно создать условия, в которых коэффициент распределения вещества принимает и кое значение, что позволяет достичь необходимую полноту извлечения компонента, тогда проводят многократную экстракцию.

Можно показать, что при  $n$ -кратной экстракции фактор извлечения  $R_n(\%)$  рассчитывается по формуле:

$$R_n(\%) = \left[ 1 - \frac{1}{(D \cdot r + 1)^n} \right] \cdot 100\% \quad (13)$$

Снижение сольватирующей способности экстрагента по отношению к гидратированному иону водорода ведет к уменьшению степени извлечения комплексной кислоты. Разветвленный радикал экстрагента по сравнению с линейным обычно в силу стерических затруднений способствует снижению эффективности экстракции.

Одна из возможных структур экстрагирующегося эфиром соединения такова:



#### *Техника разделения методом экстракции*

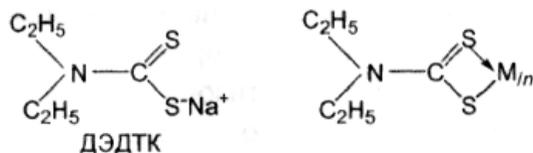
Операции экстракции, реэкстракции и промывки проводят в делительной воронке с хорошо шлифованным краном и пробкой (*резиновые пробки использовать нельзя*). Желательно, чтобы носик воронки был по возможности короче и имел скошенный срез.

При использовании экстракции для обнаружения и идентификации катионов, когда разделение не требуется, можно использовать и пробирки с притертыми пробками. К анализируемому раствору в пробирке добавляют все необходимые реагенты и экстрагент, закрывают пробирку пробкой и встряхивают в течение 2-3 минут. После расслаивания наблюдают окраску органического слоя.

*Методика работы с делительной воронкой сводится к следующему.* Делительную воронку, проверенную на герметичность, аккуратно закрепляют в лапке штатива: на шлиф воронки надевают кусочки резины и закручивают винт лапки так, чтобы воронка не выпала, но и не очень сильно, чтобы не раздавить шлиф. *Закрывают кран делительной воронки*, и только после этого помещают в нее, стараясь не попадать на шлиф, все необходимые реагенты и экстрагент, закрывают пробкой. Придерживая одним из пальцев пробку, энергично встряхивают или перевертывают воронку непрерывно в течение 2 – 3 мин.

Для нивелирования перепада давления эмульсии дают возможность периодически сообщаться с атмосферой через кран или пробку. По окончании встряхивания делительную воронку закрепляют в штативе, фазам дают возможность расслоиться, далее разделяют их. Для

Диэтилдитиокарбаминат натрия (ДЭДТК) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде. Свободная кислота ( $pK_a = 3,4$ ) в водном растворе разлагается, но в органических растворителях обладает большой устойчивостью. В качестве разбавителей используют хлороформ и четыреххлористый углерод. Для реагента в виде кислоты константы распределения имеют значения:  $lgK_D = 2,39$  ( $CHCl_3$ ),  $lgK_D = 3,37$  ( $CCl_4$ ).



Диэтилдитиокарбаминат натрия взаимодействует со многими элементами. Катион металла координируется к обоим атомам серы, образуя хелатный цикл. Избирательность реагента можно повысить, используя в качестве маскирующих реагентов ЭДТА, цианиды, органические оксикислоты.

#### 4.1.3. Экстракция комплексных металлосодержащих кислот

В минеральных кислотах в присутствии таких анионов  $A$ , как  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NCS^-$ ,  $NO_3^-$  ряд катионов  $M^{n+}$  образуют комплексные кислоты общей формулы  $H_nMA_{m+n}$  где  $m$  - заряд катиона, а  $n = 1, 2$ . Например:  $HFeCl_4$ ,  $HSbCl_6$ ,  $H_2Cdl_4$ . Нейтральные экстрагенты, обладающие достаточно выраженным сродством к иону водорода, извлекают металлосодержащие кислоты в органическую фазу по гидратно-сольватному механизму.

Гидратированный ион водорода в процессе экстракции сольватируется, образуя крупный органический катион. При взаимодействии его с анионом получаются ионные ассоциаты состава  $[H_3O(H_2O)_pSb]_n[MA_{m+n}]_n$ , где  $S$  - экстрагент,  $p$  - гидратное число,  $b$  - сольватное число.

Гидратное и сольватное числа могут меняться в зависимости от условий экстракции и природы экстрагента. Чем меньше заряд аниона и больше его размер, тем проще извлечь комплексную металлокислоту в органическую фазу.

Чем прочнее комплексный анион, тем больше интервал концентрации лиганда и ионов водорода, в котором осуществляется полная экстракция.

При использовании экстракции для разделения компонентов необходимо организовать процесс так, чтобы коэффициенты распределения веществ достаточно сильно различались. О количественном разделении компонентов  $A$  и  $B$  говорят в том случае, если:

$$R_A \geq 99,9\%, R_B \leq 0,1\% \quad \text{или} \quad R_A \geq 99\%, R_B \leq 1\%$$

В ходе разделения веществ  $A$  и  $B$  происходит обогащение органической фазы веществом  $A$ , а водной фазы - веществом  $B$ . Фактор обогащения  $S$  показывает, во сколько раз отношение количеств разделяемых веществ в органической фазе превышает это отношение в исходном растворе до разделения:

#### 4.1.2. Экстракция хелатов

В методах разделения и идентификации наибольшее применение нашла экстракция элементов в виде внутрикомплексных соединений с полидентатными органическими лигандами. В качестве хелатообразующих соединений в аналитической химии используют следующие соединения: ацетилацетон, дифенилдитиокарбазон (дитизон), 8-оксихинолин, диэтилдитиокарбамат натрия или аммония (ДЭДТК), аммониевая соль  $N$ -нитрозофенилгидроксиламина (купферон) и их производные.

Процесс экстракции внутрикомплексного соединения  $ML_n$  образующегося при взаимодействии катиона  $M^{n+}$  с полидентатным лигандом  $HL$ , описывается представленным ниже уравнением и характеризуется константой экстракции  $K_{ex}$ :



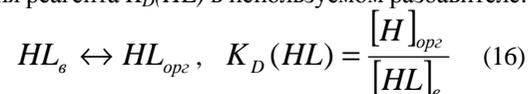
$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{орг} [H^+]_в^n}{[M^{n+}]_в [HL]_{орг}^n} \quad (15)$$

где  $[ML_n]_{орг}$  и  $[HL]_{орг}$  - равновесные концентрации внутрикомплексного соединения и реагента в органической фазе,  $[M^{n+}]_в$  и  $[H^+]_в$  - равновесные концентрации катионов и протонов в водной фазе.

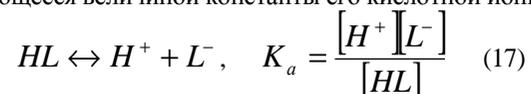
Далее по тексту, если особо не оговорено, то в квадратных скобках записана равновесная концентрация компонентов, нижний индекс курсивом обозначает фазу.

В действительности, экстракция - сложный процесс, включающий ряд стадий. Например, при экстракции хелатов надо рассматривать следующие равновесия.

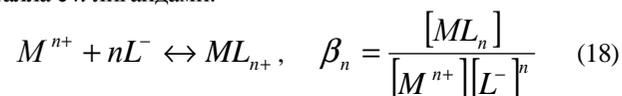
1. Межфазное распределение экстракционного реагента, эффективность процесса определяется величиной константы распределения реагента  $K_D(HL)$  в используемом разбавителе:



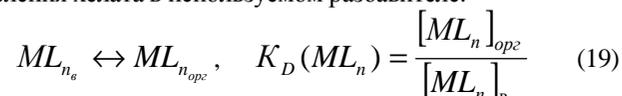
2. Взаимодействие хелатообразующего реагента с водой, характеризующееся величиной константы его кислотной ионизации:



3. Взаимодействие катиона металла с анионом хелатообразующего реагента в водной фазе с образованием внутрикомплексного соединения, характеризующееся величиной общей константы образования комплекса иона металла с  $n$  лигандами:



4. Межфазное распределения внутрикомплексного соединения, эффективность которого определяется величиной константы распределения хелата в используемом разбавителе:



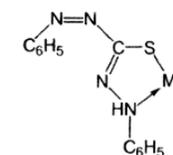
Для того чтобы понять, от каких факторов зависит эффективность экстракции внутрикомплексного соединения, числитель и знаменатель в выражении для константы экстракции умножим на ряд одинаково подчеркнутых величин:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{опз}}{[ML_n]_B} \cdot \frac{[ML_n]_g}{[M^{n+}][L^-]^n} \cdot \frac{[L^-]_g^n [H^+]_g^n}{[HL]_g^n} \cdot \frac{[HL]_g^n}{[HL]_{опз}^n} \quad (20)$$

После замены дробей на введенные ранее константы получаем:

$$K_{ex} = \frac{K_D(ML_n) \cdot \beta_n \cdot K_a^n}{K_D^n(HL)} \quad (21)$$

Таким образом, константа экстракции по величине тем выше, чем устойчивее образующийся хелат, чем больше значения константы кислотной ионизации реагента и распределения хелата и чем меньше константа распределения реагента.



Вторичные дитизонаты образуются в щелочной среде или в тех случаях, когда присутствует недостаточное количество реагента. Образование вторичных дитизонатов типично для элементов  $Cu$  (I),  $Cu$  (II),  $Ag$  (I),  $Au$  (I),  $Hg$  (II),  $Bi$  (III),  $Pb$  (II).

Первичные и вторичные дитизонаты одного и того же иона металла имеют различные растворимости и окраски, что следует учитывать при идентификации элементов. Большинство дитизонатов имеют характерную окраску, что облегчает идентификацию. Однако в случае избытка дитизона окраска органического слоя является промежуточной между окраской дитизона и образовавшегося дитизоната. Первичные дитизонаты имеют гораздо большее аналитическое значение, так как они намного устойчивее и более растворимы.

В виде дитизонатов экстрагируются лишь те элементы, для которых характерно значительное сродство к сере, к ним относятся переходные  $d$ -элементы. По способности экстрагироваться в виде дитизонатов катионы располагаются в последовательности:  $Pd$  (II) >  $Hg$  (II) >  $Ag$  (I) >  $Cu$  (II) >  $Bi$  (III) >  $Ti$  (III) >  $Fe$  (II) >  $Zn$  (II) >  $Cd$  (II) >  $Pb$  (II) >  $Co$  (II) >  $Ni$  (II) >  $Mn$  (II). Из разбавленных растворов минеральных кислот (0,1-0,5 М)  $Ag$  (I),  $Hg$  (II),  $Cu$  (II) могут быть отделены от других металлов,  $Bi$  (III) экстрагируется из слабодиссоциированных растворов с  $pH > 2$ . Для экстракции других элементов требуется нейтральная или слабощелочная среда.

Избирательность экстракционного выделения элементов может быть усилена за счет маскирования. В качестве маскирующих реагентов используют ЭДТА, цианиды, цитраты и другие лиганды.

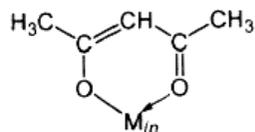
И в таблице 4 приведены значения констант экстракции некоторых катионов металла дитизоном в хлороформе.

Таблица 4

Константы экстракции ионов металла в виде первичных дитизонатов в хлороформе

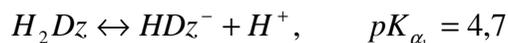
Катион	$lgK_{ex}$	Катион	$lgK_{ex}$
$Ag$ (I)	6,00	$Cu$ (II)	6,50
$Cd$ (II)	0,53	$Ni$ (II)	-2,92
$Co$ (II)	-1,49	$Zn$ (II)	0,64

Ацетилацетон более чем с 50 элементами образует внутрикомплексные соединения типа MA<sub>n</sub>, или MA<sub>n</sub>-тНА. Реакционной является енольная форма ацетилацетона. Ион металла координируется к обоим атомам кислорода, образуя шестичленный хелатный цикл:

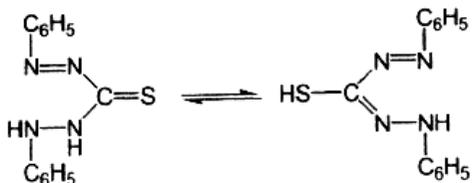


Способность к экстракции ацетилацетонатов металлов уменьшается в ряду Fe (III) > Cu (II) > Al (III) > Hg (II) > Pb (II) > Ni (II) > Co (II) > Zn (II) > Mn (II) > Ag (I) > Cd (II). Экстракционное равновесие для многих систем устанавливается медленно. В качестве маскирующих веществ для повышения избирательности вводят ЭДТА, цианиды, тартраты и цитраты. Ацетилацетон можно применять без разбавителей, но чаще используют его растворы в CHCl<sub>3</sub> и в CCl<sub>4</sub>, константы распределения в которых равны lgK<sub>D</sub> = 1,36 и lgK<sub>D</sub> = 0,52, соответственно.

Дифенилтиокарбазон (дигизон, H<sub>2</sub>Dz) представляет собой кристаллическое вещество сине-черного цвета, хорошо растворимое в большинстве органических растворителей. В аналитической практике применяют в основном растворы дигизона в хлороформе или четыреххлористом углероде. Константы распределения дигизона в этих растворителях высоки: lgK<sub>D</sub> = 4,04 в CCl<sub>4</sub>, lgK<sub>D</sub> = 5,30 в CHCl<sub>3</sub>. Дигизон практически нерастворим в воде и минеральных кислотах. В щелочных растворах он растворяется и при этом практически полностью диссоциирует по первой ступени:



Отщепление второго протона происходит только при pH > 12. I Дигизон подвергается кетоенольной перегруппировке:



Дигизон с катионами образует комплексы двух типов: первичные M(HDz)<sub>n</sub> и вторичные MDz<sub>n/2</sub> дигизонаты. Структура первичных дигизонатов соответствует формуле:

Найдем связь между коэффициентом распределения иона металла D<sub>M</sub> и константой экстракции его в виде хелата. В органической фазе часто отсутствуют конкурирующие реакции, и катион находится только в виде хелата. В водной фазе обычно имеют место конкурирующие реакции и, наряду с гидратированным катионом и его хелатом, могут присутствовать комплексы металла с гидроксид-ионами и посторонними лигандами A, например, маскирующими реагентами. В результате коэффициент распределения имеет вид:

$$D_M = \frac{c_{M_{опз}}}{c_{M_e}} = \frac{[ML_n]_{опз}}{[M]'_e + [ML_n]_e} \quad (22)$$

где [M]'<sub>e</sub> - аналитическая концентрация всех форм металла в водной фазе, за исключением внутрикомплексного соединения:

$$[M]'_e = [M^{n+}]_e + \sum_{i=1}^k [MA_i]_e + \sum_{j=1}^m [M(OH)_j]_e \quad (23)$$

Заменяем равновесные концентрации комплексов MA<sub>i</sub> и M(OH)<sub>j</sub> через общие константы их образования β<sub>i</sub>, β<sub>j</sub> и равновесные концентрации катиона и лигандов [A], [OH] в соответствующих их числу степенях:

$$[MA_i] = \beta_i [M^{n+}] [A]^i; \quad [M(OH)_j] = \beta_j [M^{n+}] [OH^-]^j \quad (24)$$

Введем функцию закомплексованности металла Φ<sub>M</sub> (Ледена)

$$\Phi_M = 1 + \sum_{i=1}^k \beta_i [A]^i + \sum_{j=1}^m \beta_j [OH^-]^j \quad (25)$$

Тогда коэффициент распределения металла запишется в виде

$$D_M = \frac{[ML_n]_{опз}}{[M^{n+}]_e \Phi_M + [ML_n]_e} \quad (26)$$

Возьмем величину, обратную коэффициенту распределения металла и воспользуемся определением константы распределения хелата:

$$\frac{1}{D_M} = \frac{[M^{n+}]_e \Phi_M}{[ML_n]_{опз}} + \frac{[ML_n]_e}{[ML_n]_{опз}} = \frac{[M^{n+}]_e \Phi_M}{[ML_n]_{опз}} + \frac{1}{K_D (ML_n)} \quad (27)$$

Обычно константы распределения хелатов гораздо больше по величине коэффициентов распределения металла и можно считать, что:

$$\frac{1}{D_M} = \frac{[M^{n+}]_e \Phi_M}{[ML_n]_{опз}}, \quad D_M = \frac{[ML_n]_{опз}}{[M^{n+}]_e \Phi_M} \quad (28)$$

Выразим отношение равновесных концентраций внутрикомплексного соединения в органической фазе и иона металла в водной через константу экстракции и подставим в выражение для коэффициента распределения металла:

$$D_M = K_{ex} \frac{[HL]_{орг}^n}{[H^+]_в \Phi_M} \quad (29)$$

На практике аналитическую концентрацию экстракционного реагента в разбавителе берут на несколько порядков выше концентрации металла в водной фазе:  $c_{HLорг} \gg c_{Mв}$ . Поэтому можно считать, что в ходе экстракции равновесная концентрация реагента в органической фазе остается неизменной:  $[HL]_{орг} \cong c_{HLорг}$ . В таком случае выражение для коэффициента распределения металла принимает вид:

$$D_M = K_{ex} \frac{c_{HLорг}^n}{[H^+]_в \Phi_M} \quad (30)$$

Таким образом, процессу экстракции внутрикомплексных соединений ( $K_{ex}$  задана выбором экстрагента) благоприятствуют высокая концентрация реагента в органической фазе, оптимальная кислотность водной фазы и сведение к минимуму конкурентных реакций катиона, т. е. когда  $\Phi_M \rightarrow 1$ . Под словом «оптимальная» подразумевается такая кислотность водной фазы, при которой созданы условия для отщепления протонов от реагента, однако процесс экстракции еще не осложнен выпадением гидроксидов и/или образованием гидроксокомплексов металла.

Коэффициент распределения металла при извлечении его в органическую фазу рядом реагентов в виде внутрикомплексных соединений одинаковой стехиометрии при неизменных  $c_{HLорг}$ , pH тем выше, чем больше общая константа образования хелата, а следовательно, и константа экстракции. Если рассматривают экстракцию хелатов разной стехиометрии, то из сравнения значений констант экстракции практически невозможно сделать правильный вывод о том, какой хелат экстрагируется лучше. В этом случае для каждого иона металла и реагента необходим расчет  $D_M$ .

При экстракции металлов в виде хелатов часто пользуются величинами  $pH_{1/2}$  - такими значениями pH, при которых коэффициент распределения металла равен единице, т. е. аналитические концентрации металла в органической и водной фазах равны. Если объемы органического

и водной фаз равны, то степень извлечения металла равна 50 %, отсюда и название - pH полужатракции. Рассчитаем эту величину:

$$D = 1, \quad [H^+]_{1/2}^n = \frac{K_{ex} c_{HLорг}^n}{\Phi_M} \quad (31)$$

При определении  $pH_{1/2}$  полагают, что конкурирующие равновесия в водной фазе отсутствуют ( $\Phi_M = 1$ ). Тогда величину  $pH_{1/2}$  находят по формуле:

$$[H^+]_{1/2}^n = K_{ex} c_{HLорг}^n \quad (32)$$

$$pH_{1/2} = -\frac{\lg K_{ex}}{n} - \lg c_{HLорг} = \frac{pK_{ex}}{n} + pc_{HLорг} \quad (33)$$

Если ввести условную константу экстракции  $K'_{ex}$  при заданной аналитической концентрации реагента, тогда выражение для pH полужатракции принимает простой вид:

$$K'_{ex} = K_{ex} \cdot c_{HLорг}^n, \quad pH_{1/2} = \frac{pK'_{ex}}{n} \quad (34)$$

Отсюда следует, что каждому элементу соответствует определенное значение  $pH_{1/2}$ . Зная эти величины, можно выбрать реагенты и предложить схему экстракционного разделения и идентификации катионов смеси предполагаемого состава.

Применение экстракционных методов для целей разделения и идентификации элементов требует как полного учета всех равновесий, так и знания свойств экстрагентов. Ниже описаны свойства наиболее употребляемых и доступных реагентов, образующих внутри комплексные соединения: ацетилацетона, дитизона, диэтилдитиокарбамината натрия. На избирательном действии этих экстрагентов основаны разделение и идентификация катионов в предлагаемых далее учебной и контрольной задачах.

*Ацетилацетон* - бесцветная летучая жидкость ( $\rho = 0,976 \text{ г/см}^3$  при  $25^\circ\text{C}$ ), умеренно растворимая в воде и хорошо в органических растворителях. В водных растворах ацетилацетон ведет себя как слабая одноосновная кислота ( $pK_a = 8,9$ ). Он способен подвергаться кето-енольной перегруппировке в соответствии с уравнением:

