

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛОГОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии

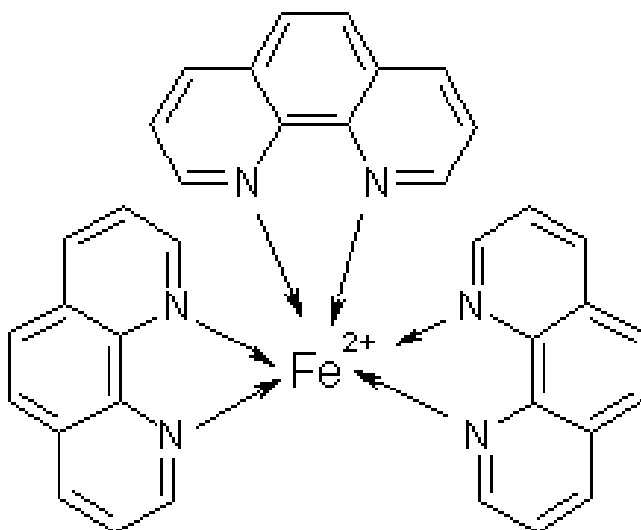
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания к лабораторному практикуму

Факультет экологии

Направления подготовки: 05.03.06 – «Экология и природопользование»

08.03.01 – «Строительство» (профиль «Водоснабжение и водотокведение»)



ВОЛОГДА

2016

Аналитическая химия: методические указания к лабораторному практикуму / сост. Г.А. Тихановская, Л.М. Воропай, О.П. Ерехинская. – Вологда: ВоГУ, 2016. – 39 с.

Методические указания к лабораторному практикуму «Аналитическая химия» для студентов направлений бакалавриата 05.03.06 – «Экология и природопользование» и 08.03.01 – «Строительство» (профиль «Водоснабжение и водоотведение») составлены на основании требований Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования с учетом требований к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников данных направлений.

В практикум включены лабораторные работы по качественному и количественному анализу сточных вод, вопросы для самопроверки полученных знаний, задачи на расчеты, применяемые в анализе и тематические тестовые задания. Материал указаний основан на современных методах исследования и может быть использован студентами и аспирантами как в учебных, так и в научно-исследовательских работах.

Утверждено редакционно-издательским советом ВоГУ

Составители: Г.А. Тихановская, канд. биол. наук, доцент,
Л.М. Воропай, канд. хим. наук, доцент,
О.П. Ерехинская, зав. лабораториями, ассистент

Рецензент: Е.А. Лебедева, канд. техн. наук, доцент кафедры
водоснабжения и водоотведения

ВВЕДЕНИЕ

Аналитической химией называют науку о методах качественного и количественного исследования состава веществ (или их смесей).

Поэтому ее подразделяют на два крупных раздела – *качественный и количественный анализ.*

Качественный анализ состоит в «открытии», то есть обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

Количественный анализ заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества.

В настоящее время аналитическая химия располагает многочисленными и весьма разнообразными методами. Методы анализа принято подразделять на химические, физические и физико-химические.

Химические методы основаны на химических превращениях, которые протекают в растворах и приводят к образованию осадков, окрашенных соединений или газообразных веществ. Химические процессы, используемые в целях анализа, называют *аналитическими реакциями*. Вещества, вызывающие химические превращения, называются *реактивами* или *реагентами*.

Физические методы анализа основаны на существовании определенных зависимостей между физическими свойствами веществ и их химическим составом. Из них важное значение имеют *оптические методы*: спектральный, люминесцентный и рефрактометрический.

При *спектральном* анализе о присутствии того или иного элемента судят по наличию в спектре линий, характерных для этого элемента. Количественное определение элемента производят по интенсивности этих линий. Спектральный анализ отличается высокой чувствительностью и быстротой выполнения. Он позволяет анализировать очень малые количества веществ и обнаруживать некоторые элементы при содержании их около 10^{-6} – 10^{-8} г.

Люминесцентный (флуоресцентный) анализ использует свечение исследуемого объекта, возникающее под действием ультрафиолетовых лучей, источником которых служит ртутная кварцевая лампа, или других видов лучей. Люминесцируют не все вещества, однако после обработки специальными реактивами люминесценция наблюдается у многих веществ. Этот метод позволяет обнаруживать количества люминесцирующих примесей порядка 10^{-10} и даже 10^{-13} г.

Рефрактометрический анализ основан на зависимости между показателем преломления, концентрацией растворенного вещества и его молекулярным строением. По показателю преломления можно установить химическую природу вещества, его концентрацию (в растворе) или степень чистоты анализируемого материала.

К физическим методам анализа, кроме оптических, относятся также ряд других современных методов исследования.

Радиометрический анализ основан на измерении радиоактивного излучения того или иного элемента. Он широко используется сейчас в агрохимических, биохимических и физиологических исследованиях.

Рентгеноструктурный анализ использует рентгеновские лучи для изучения строения веществ.

Масс-спектрометрический анализ позволяет определять массу отдельных ионизированных атомов, молекул и радикалов с помощью специальных приборов – масс-спектрометров.

Физико-химические методы основаны на наблюдении физических явлений, происходящих при химических реакциях. Так, в *колориметрическом* методе сравнивают интенсивность окраски исследуемого и стандартного растворов; в *электровесовом* – измеряют массу металла, выделившегося на катоде в результате электролиза; в *кондуктометрическом* – электропроводность раствора, в котором протекает реакция; в *потенциометрическом* – потенциал электрода, находящегося в исследуемом растворе. *Полярграфический* метод учитывает изменение силы тока с ростом напряжения при электролизе анализируемого раствора в специальном приборе *полярографе*.

Особое место занимают *хроматографические методы*; они позволяют разделять смеси веществ на отдельные компоненты, а также увеличивать концентрацию того или иного компонента в растворе.

Кроме того, существуют методы так называемого *фазового разделения* веществ (или ионов). К ним, помимо различных видов хроматографии, относят методы *осаждения и соосаждения* (основанные на равновесии между твердой и жидкой фазами), метод *экстракции* органическими растворителями (использующий равновесия между жидкими фазами), метод *зонной плавки*, а также методы, основанные на удалении одного из компонентов в виде газа и др.

ОТБОР, КОНСЕРВАЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор пробы воды является важной частью ее анализа, необходимым условием правильности получаемых результатов и применимости их в практике. Ошибки, возникающие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя.

При отборе пробы следует учитывать многие обстоятельства. Выбирать способ отбора проб и проводить взятие пробы должны опытные, квалифицированные работники, лучше всего те, которые несут ответственность за анализ и оценку его результатов. При выполнении особо важных анализов весьма желательно, чтобы о способе отбора пробы предварительно условились все заинтересованные стороны.

Условия, которые следует соблюдать при отборе проб, настолько разнообразны, что нельзя дать подробных рекомендаций для всех случаев и в соответствии со всеми требованиями. Поэтому здесь приводятся лишь наиболее важные общие принципы. Подробности в каждом отдельном случае необходимо уточнять в соответствии с целями анализа и местными условиями.

Главные принципы, которые требуется соблюдать при отборе проб воды, состоят в следующем.

1. Проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее взятия.

2. Отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды.

3. Объем пробы должен быть достаточным и должен соответствовать применяемой методике анализа.

Сточные воды отличаются непостоянным составом. Хозяйственно-фекальные сточные воды изменяются в зависимости от характера эксплуатации водопровода и санитарно – гигиенических устройств. Состав промышленных сточных вод зависит от хода производственных процессов и т.п. Поэтому однократного взятия пробы воды обычно недостаточно, и проводят отбор средней смешанной пробы (за час, смену, сутки) или же серийных проб по предварительно разработанному плану. Определяют суточный максимум и минимум количества сточных вод и суточное, недельное или годовое изменение качества воды. По мере надобности проводится отбор согласованных проб в различных местах течения сточной воды. Продолжительность прохождения сточной воды между отдельными местами отбора определяют вычислением или при помощи вводимых в воду индикаторных веществ (краски, меченые атомы, растворы солей и т.п.). Следует обеспечить при этом быстрое и эффективное смешение вводимого вещества со сточной водой. Определение с индикаторными веществами проводят заранее перед отбором проб, чтобы влияние введенного вещества прекратилось до взятия пробы на анализ.

Пробу, отражающую состав воды, так же как и при анализе поверхностных вод, отбирают в месте наиболее сильного течения. При взятии пробы из сооружения следует учитывать возможность неравномерного распределения примесей по слоям. Если вода вытекает через отверстия или водослив, пробу можно брать непосредственно из падающей струи. Разнообразие условий спуска сточных вод на различных предприятиях необычайно велико, поэтому в каждом отдельном случае следует поступать, сообразуясь с местными условиями, соблюдая приведенные указания.

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1.1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Аналитической химией называют науку о методах качественного и количественного исследования вещества.

Качественный анализ позволяет установить, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество и какие ионы, группы атомов или молекулы входят в его состав. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному. Качественный химический анализ большей частью основывается на превращении анализируемого вещества в какое-нибудь новое соединение, обладавшее характерными свойствами: цветом, определенным физическим состоянием, кристаллической или аморфной структурой, специфическим запахом и т.п. Химическое превращение, происходящее при этом, называют качественной аналитической реакцией, а вещества, вызвавшие это превращение, называют *реагентами*.

Реактивы, применяемые в аналитических лабораториях, подразделяются на специфические, избирательные и групповые.

Специфические реагенты, применяемые в аналитических лабораториях, предназначаются для обнаружения искомых ионов в присутствии других ионов. Например, $K_4[Fe(CN)_6]$ является специфическим реактивом на ионы Fe^{3+} , с которыми он образует синий осадок берлинской лазури; диметилглиоксим (реактив Л.А.Чугаева) является специфическим реактивом на ионы Ni^{2+} .

Избирательные реагенты реагируют с ограниченным числом индивидуальных ионов. Например 8-оксихинолин из буферных уксуснокислых растворов количественно осаждает ионы меди, висмута, кадмия, алюминия цинка и некоторые другие.

Групповые реагенты реагируют с целой группой ионов. К числу требований, предъявляемых к реагентам, относятся главным образом чистота, чувствительность и специфичность. Реагент тем чувствительнее, чем меньшее количество вещества может быть обнаружено с его помощью.

Для определения ионов используют дробный и систематический методы анализа.

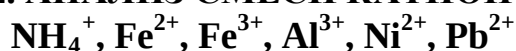
Метод анализа, основанный на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в отдельных порциях исходного раствора, не прибегая к определенной схеме систематического хода обнаружения ионов, называют *дробным анализом*.

При дробном методе анализа в первую очередь используют высокочувствительные специфические реагенты, позволяющие открывать данный ион в присутствии других. Такой метод не требует много времени и позволя-

ет открыть те или иные ионы, минуя длительные операции последовательного отделения одних ионов от других. Дробный анализ дает возможность быстро определить ограниченное число (от пяти до шести) ионов, содержащихся в смеси, состав которой приблизительно известен.

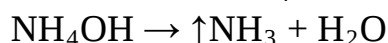
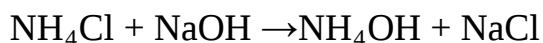
При *систематическом анализе* требуется соблюдение определенной последовательности обнаружения индивидуальных ионов. Для этого в анализируемой смеси в определенной последовательности выделяют с помощью групповых реагентов отдельные группы ионов. Группы ионов разделяют на подгруппы, а затем в пределах данной подгруппы разделяют индивидуальные ионы и обнаруживают их при помощи характерных реакций.

1.2. АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ

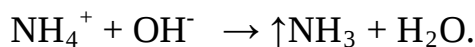


1.2.1. Определение иона NH_4^+

Действие щелочей. Едкие щелочи разлагают соли аммония с выделением аммиака:



или в ионной форме



Опыт 1. Поместите в пробирку 2-3 мл исследуемого раствора, по каплям прибавьте 2-4 мл раствора щелочи (NaOH , KOH) и нагрейте до кипения содержимое пробирки. Выделяющийся аммиак может быть обнаружен:

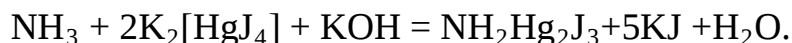
- 1) по запаху;
- 2) по посинению красной лакмусовой бумажки, смоченной дистиллированной водой и внесенной в пары.

Бумажка не должна касаться стенок пробирки во избежание попадания на нее щелочи;

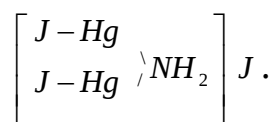
- 3) по образованию "дыма" хлорида аммония при поднесении к отверстию пробирки стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.

Действие реактива Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$.

При действии реактива Несслера на раствор, содержащий ионы NH_4^+ , образуется характерный кирпично-красный осадок:



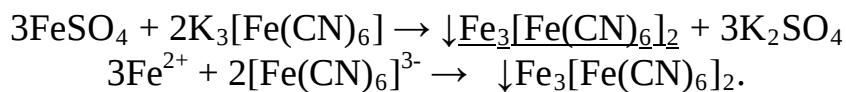
Структурная формула $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{J}_3$



Опыт 2. На часовое стекло поместите 2-3 капли исследуемого раствора и 1-2 капли реактива Несслера. Появление кирпично-красного осадка свидетельствует о присутствии иона NH_4^+ в данном растворе. При малых концентрациях NH_4^+ появляется желтое окрашивание раствора.

1.2.2. Определение иона Fe^{2+}

Если подействовать гексацианоферратом (III) калия (красной кровяной солью) на раствор, содержащий ионы двухвалентного железа, то получается синий осадок турнбулевой сини:

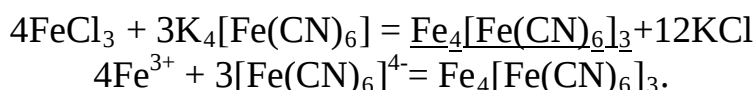


Реакцию нужно проводить в кислой среде ($pH=2$), так как наличие щелочи ведет к разложению турнбулевой сини.

Опыт 3. Поместите на фильтровальную бумагу 1-2 капли исследуемого раствора и прилейте 1-2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Моментальное появление синего пятна турнбулевой сини укажет на присутствие в исследуемом растворе иона Fe^{2+} .

1.2.3. Определение иона Fe^{3+}

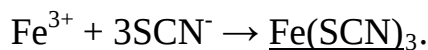
Гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) служит чувствительным реактивом на ионы трехвалентного железа, с которыми образует вещество темно-синего цвета, называемое берлинской лазурью:



Реакцию проводят в кислой среде.

Опыт 4. На фильтровальную бумагу поместите 1-2 капли исследуемого раствора, а затем 1-2 капли гексацианоферрата (II) калия. Появление на фильтровальной бумаге синего пятна берлинской лазури укажет на присутствие в исследуемом растворе иона Fe^{3+} .

Катионы Fe^{3+} легко можно обнаружить при реакции с анионами SCN^- . При большом избытке роданид-ионов появляется кроваво-красная окраска раствора $Fe(SCN)_3$:



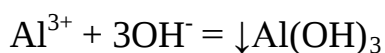
Реакцию следует проводить при $pH=2$. Проведении реакций мешают анионы фосфора, фтористоводородной и некоторых других кислот, образующих Fe^{3+} устойчивые комплексные соединения, а также сильные окислители, окислявшие SCN^- , и восстановители, восстанавливающие SCN^- и Fe^{3+} .

Опыт 5. Поместите на фильтровальную бумагу 1-2 капли подкисленного исследуемого раствора и добавьте 3-4 капли раствора роданида аммония или калия. В присутствии ионов Fe^{3+} появляется красное пятно.

Наличие ионов Fe^{3+} подтверждается появлением осадка бурого цвета при действии на исследуемый раствор щелочей (см. опыт I).

1.2.4. Определение иона Al^{3+}

Ион Al^{3+} со щелочами образует белый аморфный осадок гидроокиси



Если на свежесосажденную гидроокись алюминия подействовать ализарином $[C_{14}H_6O_2(OH)_2]$ или ализарином S $[C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na]$.

Реакция очень чувствительна. Присутствие других катионов (кроме очень больших количеств ионов Fe^{3+}) не мешает реакции.

Определение иона Al^{3+} может быть выполнено капельным методом на фильтрованной бумаге.

Для обнаружения Al^{3+} в присутствии других катионов определение нужно проводить на фильтрованной бумаге, предварительно пропитанной раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ и затем высушенной.

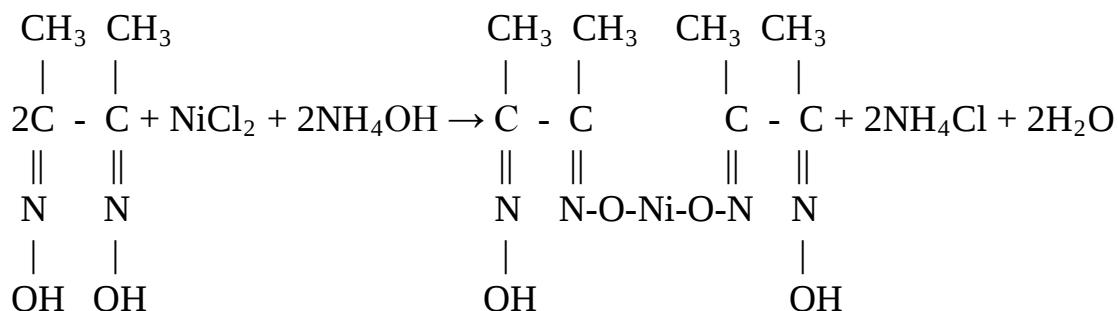
Опыт 6. На предварительно смоченную раствором гексацианоферратом (II) калия (желтой кровяной солью) и высушенную фильтровальную бумагу поместите 1-2 капли исследуемого раствора. Катионы, которые находятся вместе с Al^{3+} в пробе, в том числе и Fe^{3+} образуют с $K_4[Fe(CN)_6]$ нерастворимые соединения и будут находиться в центре пятна, а ионы Al^{3+} , которые с $K_4[Fe(CN)_6]$ не дают нерастворимого соединения, вместе с раствором будут распространяться на более широкую зону. Для увеличения водянистой зоны помещают в центр пятна каплю дистиллированной воды.

Далее фильтровальную бумагу подержите 1-2 мин над отверстием склянки с концентрированным аммиаком для получения свежесосажденного $Al(OH)_3$. Далее смочите бумажку спиртовым раствором ализарина и снова подержите над склянкой с аммиаком. В присутствии NH_4^+ образуется на фиолетовом фоне розово-красное пятно вокруг центрального пятна, заключающего прочие катионы. Окраска становится заметнее после подсушивания бумаги.

1.2.5. Определение иона Ni^{2+}

Водные растворы солей Ni^{2+} имеют зеленую окраску. Никель образует много комплексных соединений.

Диметилглиоксим является характерным и очень чувствительным реагентом на катионы Ni^{2+} , с которыми образует ало-красный осадок внутри-комплексной соли, не растворимый в минеральных кислотах (реакция Чугаева Я.А.):

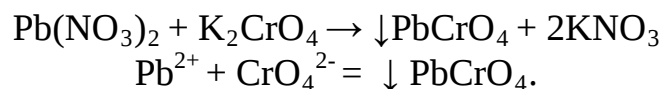


Ионы Fe^{2+} , давшие с диметилглиоксимом аналогичную реакцию, можно связать в малорастворимое соединение действием Na_2HPO_4 . В присутствии Fe^{2+} реакцию ведут капельным методом.

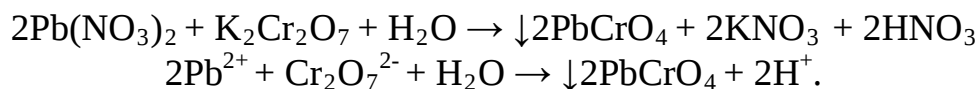
Опыт 7. На фильтровальную бумагу поместите каплю гидрофосфата натрия, затем каплю испытуемого раствора и затем снова каплю Na_2HPO_4 . Малорастворимые фосфаты FePO_4 остаются в центре пятна, а более растворимый фосфат никеля перемещается к его периферии. Полученное пятно обведите по краю капилляром со спиртовым раствором диметилглиоксима и подержите 1-2 мин над склянкой с концентрированным аммиаком. В присутствии ионов Ni^{2+} появляется розовое кольцо.

1.2.6. Определение иона Pb^{2+}

Водные растворы Pb^{2+} бесцветны. K_2CrO_4 образует с ионом осадок желтого цвета:



PbCrO_4 получается и при действии на раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

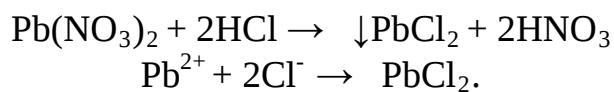


PbCrO_4 трудно растворяется в разбавленной азотной кислоте и легко в едких щелочах.

Опыт 8. В пробирку налейте 3-4 мл испытуемого раствора и 1-2 мл K_2CrO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В присутствии иона Pb^{2+} образуется осадок желтого

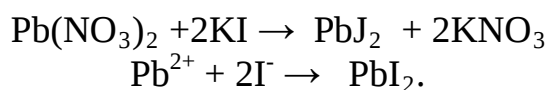
цвета. Осадку дайте отстояться, жидкость слейте и осадок растворите в едкой щелочи.

Pb^{2+} с ионами Cl^- дает белый осадок PbCl_2 , хорошо растворимый в горячей воде

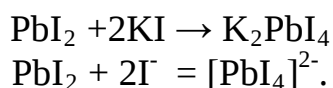


Опыт 9. В пробирку налейте 5 мл испытуемого раствора и 1-2 мл разбавленной HCl . В присутствии ионов Pb^{2+} образуется осадок PbCl_2 ; осадку дайте осесть, слейте раствор, к осадку прибавьте немного дистиллированной воды и нагрейте. При охлаждении выпадают белые кристаллы PbCl_2 .

KI выделяет из растворов солей Pb^{2+} желтый осадок йодида свинца:



PbI_2 растворяется в горячей воде, а при охлаждении раствора образуются красивые золотистые кристаллы. С избытком реактива PbI_2 дает растворимое комплексное соединение:

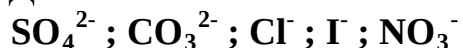


Опыт 10. В пробирку налейте 5мл исследуемого раствора, прибавьте по каплям 2-3 мл раствора KI (но не избыток), раствор с осадком налейте и охладите. Если в испытуемом растворе присутствуют ионы Pb^{2+} , то при охлаждении выпадут золотисто-желтые кристаллы йодистого свинца.

Опыт 11.

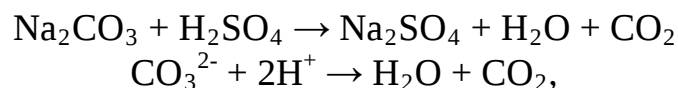
Реакция с родизонатом натрия. Поместите 1 каплю испытуемого раствора на листок фильтровальной бумаги. После этого добавьте каплю свежеприготовленного 0,2%-го раствора родизоната натрия. В присутствии ионов свинца образуется синее пятно или кольцо. При добавлении 1 капли буферного раствора, содержащего в 1 мл 0,019 г гидротартрата натрия и 0,015 г винной кислоты ($\text{pH}=2,8$), синий цвет превращается в красный. Реакция очень чувствительна.

1.3. ДИАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ

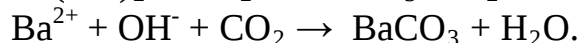
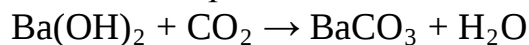


1.3.1. Определение карбонат-иона (CO_3^{2-})

Соляная и серная кислоты разлагают карбонаты с выделением углекислого газа



вызывающим помутнение свежеприготовленного насыщенного раствора известковой или баритовой воды



Опыт 1. Соберите прибор, изображенный на рис.1. В пробирку 1 поместите 3-4 мл исследуемого раствора, в воронку 3 – 2н раствор серной кислоты и в пробирку 4 – насыщенный свежеприготовленный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Открыв краник 2, прилейте к исследуемому раствору 3-4 мл раствора серной кислоты. В присутствии ионов CO_3^{2-} наблюдается выделение газа в виде пузырьков и появление муты или осадка в пробирке 4.

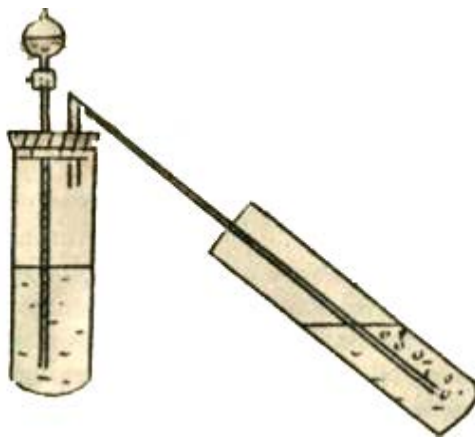
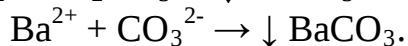
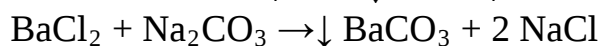
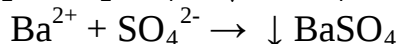
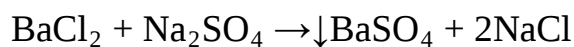


Рис.1

1.3.2. Определение сульфат-иона SO_4^{2-}

Ион Ba^{2+} образует с ионами SO_4^{2-} и CO_3^{2-} белые осадки BaSO_4 и BaCO_3 :



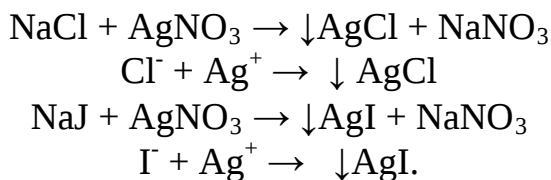
Сернокислый барий в кислотах не растворяется, а углекислый легко растворяется в азотной и соляной кислотах:



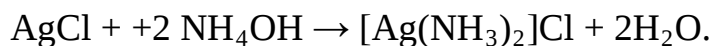
Опыт 2. В пробирку налейте 2-4 мл испытуемого раствора, 0,5 мл 10%-го раствора соляной кислоты и 0,5 мл 10%-го раствора хлорида бария. В присутствии иона SO_4^{2-} образуется белый осадок.

1.3.3. Определение хлор-ионов Cl^- и йодид-ионов I^-

Реакция с нитратом серебра. Катион Ag^+ с ионами Cl^- и I^- образует соответствующие и труднорастворимые в воде осадки AgCl и AgI :



Осадок AgCl – белого цвета, темнеет на свету, нерастворим в азотной кислоте, но растворим в избытке раствора аммиака с образованием аммиаката серебра:



При подкислении раствора азотной кислотой комплексный ион разрушается до AgCl и снова выпадает в осадок.

Осадок AgI – бледно-желтый, не растворимый в азотной кислоте и растворе аммиака, но растворим в тиосульфате натрия:

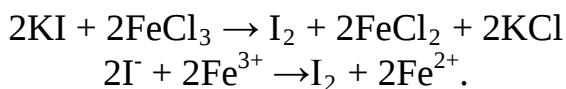


Опыт 3. Налейте в пробирку 5мл исследуемого раствора, 2-3 капли 10%-го раствора азотной кислоты и 10%-го раствора нитрата серебра до полноты осаждения. В присутствии ионов Cl^- и I^- образуется творожистый осадок AgCl и AgI .

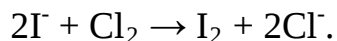
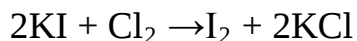
Дайте осадку осесть, раствор сверху слейте, налейте 3 мл дистиллированной воды, осадку дайте отстояться и снова раствор слейте. Осадок разделите на две части. В первую пробирку прибавьте 1мл 10% раствора аммиака. Если весь осадок растворился, то в растворе присутствуют только ионы Cl^- , если же осадок растворился не полностью, то раствор слейте в другую пробирку и в нее добавьте 1мл 10%-го раствора азотной кислоты. Если при этом образуется осадок белого цвета, то значит в испытуемом растворе присутствуют ионы Cl^- .

В пробирку, где остался осадок, прибавьте 2-4 мл тиосульфата натрия, если осадок растворился, значит в растворе присутствуют ионы I^- .

Реакция с окислителями иона I^- . Анион I^- легче окисляется, чем ион Cl^- . Такие слабые окислители, как Fe^{3+} и Cu^{2+} , выделяют I_2 из йодидов:



Хлорная вода легко вытесняет свободный йод из йодидов:



Опыт 4. Налейте в пробирку 2-4 мл испытуемого раствора и 1мл хлорной воды или FeCl_3 . Пробирку встряхните. Появление окрашивания раствора укажет на присутствие йода. Если иона I^- мало, то в пробирку необходимо добавить немного бензола. В присутствии йода бензол окрасится в фиолетовый цвет. Если же в пробирку прибавить крахмальный клейстер, то в присутствии йода он окрасится в синий цвет.

1.3.4. Определение нитрат-иона NO_3^-

Раствор дифениламина – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ в серной кислоте окисляется ионом NO_3^- до продукта, имеющего темно-синюю окраску. Реакцию лучше вести так, чтобы две жидкости (реактив и испытуемый раствор) находились в пробирке одна под другой, не смешиваясь. В этом случае на месте их соприкосновения образуется синее кольцо. Эту реакцию можно проводить на часовом стекле.

Опыт 5. На часовое стекло поместите 1-2 капли раствора дифениламина (1%-й раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте, удельный вес 1,84) и на него столько же исследуемого раствора. В присутствии ионов NO_3^- дифениламин окрашивается интенсивно в синий цвет.

Вопросы для самопроверки и упражнения

1. Чем занимается аналитическая химия?
2. Какие реактивы называют специфическими, избирательными и групповыми?
3. В чем заключается отличие дробного метода анализа от систематического?
4. Как можно обнаружить в исследуемом растворе катионы Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; NH_4^+ ; Ni^{2+} ; Ag^+ ; Pb^{2+} ?
5. Как можно обнаружить ионы Cl^- и I^- при совместном присутствии?
6. Как можно обнаружить ионы SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; NO_3^- ?
7. Какова роль соляной кислоты при определении иона SO_4^{2-} в присутствии ионов CO_3^{2-} ?

2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

2.1. ОЗНАКОМЛЕНИЕ С РАСЧЕТАМИ И МЕТОДИКАМИ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

Опыт 1. Установление точной концентрации раствора соляной кислоты по стандартному раствору соды.

Титр или нормальность рабочего раствора кислоты обычно устанавливают по соде.

Безводную соду Na_2CO_3 (химически чистую) сушат от 1/2 до 1 часа при $270-300^\circ$ до постоянного веса.

Приготовление 0,1н раствора соды Na_2CO_3 (стандартного)

Титрованный раствор соды обычно приготавливают в мерной колбе емкостью 250 мл. Рассчитаем навеску соды Na_2CO_3 для 250 мл раствора.

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ Na}_2\text{CO}_3} \cdot V,$$

где $C_{\text{ЭКВ}}$ – эквивалентная концентрация вещества, моль/л;

V – объем раствора, л;

$M_{\text{ЭКВ}}$ – молярная масса эквивалента Na_2CO_3 , равная молярной массе Na_2CO_3 , деленной на 2, то есть $106:2=53$ г/моль.

Тогда $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1 \cdot 53 \cdot 0,25 = 1,325$ г.

Для приготовления титрованного раствора соды навеску необходимо взвесить на аналитических весах с точностью до десятичных долей грамма. Сначала взвешивают бюкс (вместе с крышкой) с приблизительно взятой навеской соды на аналитических весах. Взвешенную соду через воронку переносят в мерную колбу на 250 мл, ополаскивают воронку и носик воронки дистиллированной водой и доливают водой до половины объема колбы, тщательно перемешивая круговыми движениями (не опрокидывая) до полного растворения навески соды. После этого в колбу добавляют дистиллированной воды до метки и, закрыв пробкой, перемешивают (несколько раз опрокидывая колбу). Бюкс с оставшейся на его стенках содой взвешивают на аналитических весах.

Вес бюкса с крышкой и навеской, (г)	Вес бюкса с крышкой и остатком соды, (г)	Точная навеска соды, (г)
13,8132	12,4892	$13,8132 - 12,4892 = 1,3240$

Расчет титра и нормальности раствора соды

В 250 мл раствора соды содержится 1,3240 г, а в 1мл:

$$T = \frac{1,3240}{250} = 0,005296 \text{ г / мл}; N = \frac{0,005296 \cdot 1000}{53} = 0,0999 \text{ моль / л}.$$

Приготовление рабочего раствора 0,1н HCl

Один литр 0,1н раствора HCl содержит 3,64 г (округленно 3,6) HCl. В качестве исходного раствора HCl берем 18,5%-ю соляную кислоту (1:1) плотностью =1,09 г/мл. Рассчитаем, сколько такой кислоты нужно взять, чтобы приготовить 1 л 0,1н раствора, содержащего 3,6 г HCl.

В 100 г 18,5%-го раствора HCl содержится 18,5 г HCl.

В x г 18,5%-го раствора HCl содержится 3,6 г HCl.

$$x = \frac{100 \cdot 3,6}{18,5} = 19,46 \text{ г},$$

что составляет в объемных единицах $= \frac{19,49}{1,09} = 17,85 \text{ мл}$.

Отмерьте при помощи мерного цилиндра на 25 мл приблизительно вычисленный объем 18,5%-й HCl (17-18 мл), перелейте отмеренную кислоту из цилиндра в мерную посуду и доведите дистиллированной водой до 1 л (до метки), после чего, закрыв пробкой, перемешайте.

Опыт 2. *Установление точной нормальности рабочего раствора HCl титрованием стандартного раствора соды Na₂CO₃*

1. В чистую коническую колбу наливают при помощи пипетки 15-20 мл стандартного раствора соды (концентрация известна) и прибавляют 2-3 капли индикатора метилоранжа (окраска желтая).

2. Укрепленную в штативе бюретку заполняют выше нуля рабочим раствором HCl, концентрацию которой нужно определить. Проверяют бюретку: смотрят, хорошо ли держит зажим, выпускают пузырьки воздуха из кончика бюретки (спросите преподавателя) и только тогда устанавливают нижний мениск кислоты на нулевое деление бюретки.

3. Колбу с раствором соды ставят на лист белой бумаги под бюретку.

4. Проводят титрование. Реакция протекает по уравнению:



Открывая зажим бюретки, сливают раствор кислоты в колбу. Сначала быстро, а потом медленно, до тех пор пока не будет прибавлена последняя капля, от которой желтый цвет раствора перейдет в розовато-оранжевый.

Необходимо во время титрования хорошо перемешивать жидкость круговыми движениями колбы.

5. Записывают результаты титрования (см. таблицу).

6. Повторяют титрование три раза, не изменяя условий опыта. На основании первого титрования при втором титровании можно сразу прилить к соде такой объем кислоты, который меньше первого на 1-2 мл, а потом кислоту приливают осторожно по каплям. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга больше чем на 0,1мл.

7. Для вычисления T_{HCl} и N_{HCl} берут среднее арифметическое из объемов, пошедших на титрование. Расчеты производят указанным выше способом.

Форма таблицы записи результатов титрования

№ опыта	Взято раствора, мл	На титрование израсходовано рабочего раствора HCl, мл	Вычислено		Дано
			T_{HCl}	N_{HCl}	N_{HCl}
1					
В среднем		В среднем			

Опыт 3. Установление точной нормальности рабочего раствора с помощью рабочего раствора HCl известной нормальности методом титрования.

Титрование ведут, соблюдая все правила, указанные выше.

В коническую колбу с помощью пипетки наливают 20-25 мл рабочего раствора HCl известной концентрации и прибавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина. В бюретку наливают выше нуля рабочий раствор 0,1н щелочи NaOH. Затем титруют раствор HCl рабочим раствором щелочи до тех пор, пока не будет прибавлена последняя капля, от которой бесцветный раствор принимает розовую, удерживающуюся в течение 20-15 сек. окраску.

Результаты титрования записывают в таблицу.

Повторяют титрование три раза, не изменяя условий опыта, берут среднее арифметическое из трех результатов, отличающихся между собой не более 0,1 мл.

Форма таблицы записи результатов титрования

№ опыта	Взято раствора, мл	На титрование израсходовано рабочего раствора NaOH, мл	Вычислено		Дано	
			T_{NaOH}	N_{NaOH}	T_{HCl}	N_{HCl}
1						
В среднем		В среднем				

Расчет производится по формуле:

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

где N_{NaOH} – нормальность (эквивалентная концентрация) NaOH, моль/л;

N_{HCl} – нормальность HCl, моль/л;

V_{HCl} и V_{NaOH} – объемы HCl и NaOH соответственно, мл.

Вычисление в объемном анализе

В расчетные формулы, применяемые при объемно-аналитических методах, входят следующие три величины:

1. Количество определяемого вещества, выражаемое в граммах, m .

2. Объем рабочего раствора V в миллилитрах, затраченный на титрование определяемого вещества.

3. Концентрация рабочего раствора, которая может быть выражена:

а) в грамм-эквивалентах вещества, содержащегося в 1л раствора (нормальность N);

б) в граммах растворенного вещества, содержащегося в 1 мл раствора (титр T по растворенному веществу);

в) в граммах определяемого вещества, соответствующих в данной реакции 1 мл рабочего раствора (титр T по определяемому веществу).

Все три величины m , V , N связаны между собой, поэтому, зная две любые из этих величин, можно всегда определить третью.

При титровании число грамм-эквивалентов обоих реагирующих веществ одинаково, поэтому:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad \text{или} \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1},$$

где V_1 и V_2 – объемы в миллилитрах раствора 1 и 2,

N_1 и N_2 – нормальности растворов 1 и 2.

Зная V_1 , V_2 , N_1 можно найти N_2 , то есть определить число грамм-эквивалентов вещества, растворенного в литре раствора.

Если известна N – нормальность раствора, то всегда можно вычислить количество вещества в г, так как

$$N \cdot \mathcal{E} = m, \text{ г/л},$$

где N – число грамм-эквивалентов вещества в литре;

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

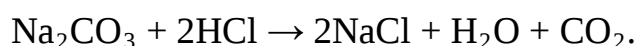
m – масса данного исследуемого вещества, в граммах в 1л.

Если T_a – титр рабочего раствора по определяемому веществу "а" и V_a – объем рабочего раствора, затраченный на титрование определяемого вещества, то количество определяемого вещества вычисляется по формуле:

$$T_a \cdot V_a = m.$$

Если же T – титр рабочего раствора по растворенному веществу, то $T \cdot V$ дает количество растворенного вещества в рабочем растворе, эквивалентное количеству определяемого вещества. В этом случае для вычисления количества определяемого вещества необходимо составить пропорцию, в которую должны входить отношения между эквивалентными количествами определяемого вещества и вещества, находящегося в рабочем растворе.

Разберем это на следующем примере:



Пусть T_{HCl} – титр соляной кислоты и пусть ее затрачено на титрование V_{HCl} . Требуется вычислить в граммах количество Na_2CO_3 , прореагировавшее

с HCl . Если вместо молекулярных масс реагирующих веществ взять их эквивалентные массы, то пропорция будет иметь следующий вид:

$$\frac{\mathcal{E}_{HCl}}{\mathcal{E}_{Na_2CO_3}} = \frac{T_{HCl} \cdot V_{HCl}}{m_{Na_2CO_3}} \text{ или } m = T_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot \frac{\mathcal{E}_{Na_2CO_3}}{\mathcal{E}_{HCl}}.$$

Для того чтобы перейти от выражения концентрации в виде Т к нормальности раствора и наоборот, пользуются формулами, приведенными ниже:

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

где $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса вещества, г/моль.

Вопросы для самопроверки

1. Каким условиям должна удовлетворять реакция, чтобы она могла быть использована для титрования?
2. Почему при титровании обычно пользуются растворами определенной концентрации, а не молярными или процентными?
3. Как найти титр раствора серной кислоты, если известна ее нормальность?

2.2. МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

2.2.1. Общая характеристика методов

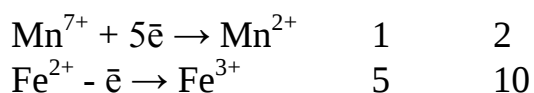
Все методы окисления-восстановления основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализируемым веществом и титрантом. Они используются для количественного определения в растворах восстановителей (катионов железа (II) оксалат-, нитрит - анионов и др.), а также окислителей (катионов железа (III), перманганат-, дихромат-, хлорат -анионов и др.)

2.2.2. Сущность перманганатометрического титрования

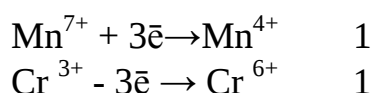
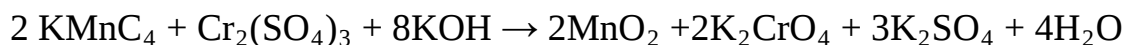
При перманганатометрическом титровании в качестве титранта используют раствор перманганата калия. В ходе титрования малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата обесцвечивается, но после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля его окрашивает жидкость в бледно-малиновый цвет. При перманганатометрическом определении индикаторы не добавляют.

Окислительные свойства перманганата калия проявляются как в кислой, так и в щелочной (или нейтральной) среде. При титровании кислых растворов перманганат-анион восстанавливается до бесцветных катионов марганца (II)





Но при титровании в щелочной или нейтральной среде перманганат-анионы восстанавливаются только до марганца (IV):



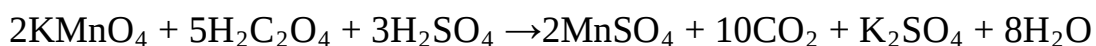
Следовательно, окислительная активность перманганата калия в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной. Титрование перманганатом калия чаще выполняют в кислых растворах.

2.2.3. Приготовление стандартизированного раствора перманганата калия.

Сначала готовят из навески стандартный раствор щавелевой кислоты (или оксалата натрия), затем приблизительно 0,05н раствор перманганата калия и, наконец, стандартизируют раствор перманганата по щавелевой кислоте.

Опыт 1. *Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты (или оксалата натрия)*

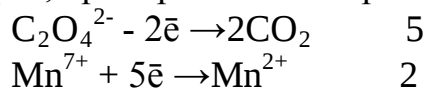
Известно, что перманганат калия взаимодействует в сернокислой среде со щавелевой кислотой:



или с оксалатом:



В обеих реакциях оксалат-анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ окисляется и, теряя 2 электрона, превращается в две молекулы оксида углерода (IV). Зато перманганат-ион, наоборот, приобретая 5 электронов, восстанавливается до катиона марганца (II):



Поэтому эквивалентная масса щавелевой кислоты как стандартного вещества, равна 1/2 молярной массы, т.е. $126,07 : 2 = 62,04$ г/моль и для приготовления 100 мл 0,05н раствора нужно: $62,04 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3152$ г щавелевой кислоты. Навеску щавелевой кислоты, взятую на аналитических весах, растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл, доводят объем раствора водой до

метки, перемешивают. Вычисляют титр и нормальность стандартного раствора щавелевой кислоты.

Если навеска щавелевой кислоты оказалась 0,3152, то

$$T = \frac{0,3152}{100} = 0,003152 \text{ г} / \text{мл}$$

и нормальность

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\text{Э}} = \frac{0,003152 \cdot 1000}{63,04} = 0,05 \text{ моль} / \text{л}.$$

Опыт 2. Для реакции, протекавшей в кислой среде, эквивалентная масса перманганата калия равна $1/5$ молярной массы, то есть $158,05 : 5 = 31,61$ г. Чтобы приготовить 0,5 л 0,05н раствора, следовало бы взять навеску в $31,61 \cdot 0,05 \cdot 0,5 = 0,7903$ г. Но товарный перманганат калия не совсем чист и часть его расходуется на окисление присутствующих в воде восстановителей. Поэтому отвешивают на технических весах 0,8 г и растворяют в 500 мл воды. Для этого в стакан с навеской приливают небольшие порции горячей воды, сливают раствор с кристаллов в приготовленную склянку, ускоряют растворение перемешиванием. Растворив всю навеску, приливают оставшуюся воду, перемешивают, оставляют до следующего занятия.

Опыт 3. *Стандартизация раствора перманганата калия по щавелевой кислоте.* Берут чистую бюретку с краном, промывают раствором перманганата калия и подготавливают ее к титрованию.

Пипетку ополаскивают стандартным раствором щавелевой кислоты, переносят 10 мл его в коническую колбу, приливают 8-10 мл 2н серной кислоты, нагревают до 70-80°C (не допуская кипения) и горячий раствор титруют перманганатом калия медленно, по каплям, при непрерывном взбалтывании жидкости; каждую каплю добавляют после того, как обесцветится предыдущая; сначала перманганат обесцвечивается медленно, но по мере образования сульфата марганца (катализатора) быстрее.

Когда избыточная капля перманганата сообщит раствору бледную малиновую окраску, не исчезающую в течение 1-2 мин. титрование прекращают. Объем раствора перманганата калия отсчитывают по верхнему краю мениска, так как нижний плохо виден.

Из 2-3 сходящихся отсчетов титрования берут среднее, вычисляют нормальность раствора перманганата калия.

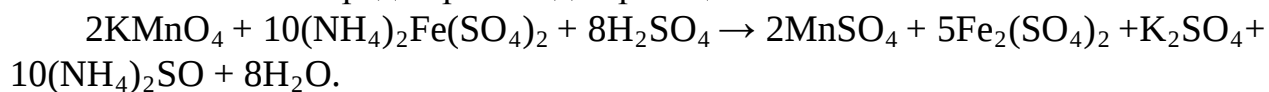
Если на титрование 10 мл 0,05н раствора щавелевой кислоты пошло, например, в среднем 9,15 мл раствора перманганата, то нормальность его

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,05 \cdot 10}{9,15} = 0,05464 \text{ моль} / \text{л}.$$

Опыт 4. Определение содержания железа (II) в растворе соли Мора.

Определение железа (II) – одно из важнейших применений перманганатометрического титрования.

При титровании раствора соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ перманганатом калия в кислой среде происходит реакция:



Эквивалентная масса соли Мора здесь равна ее молярной массе, а эквивалентная масса железа (II) – 55,85 г/моль.

Ход определения

В мерную колбу емкостью 100 мл наливают немного раствора соли Мора, доводят его объем до метки водой и перемешивают. Ополоснув этим раствором пипетку, переносят 10 мл его в коническую колбу, подкисляют 8-10 мл 2н серной кислотой и на холоде титруют стандартизированным раствором перманганата калия до бледно-малиновой окраски, не исчезающей в течение 1-2 мин. Из сходящихся отсчетов титрования берут среднее и вычисляют массу железа в анализируемом растворе. Пусть на титрование 10 мл раствора соли Мора пошло в среднем 12,5 мл 0,05464н раствора перманганата калия. Тогда нормальность раствора соли Мора будет:

$$N = \frac{0,05464 \cdot 12,5}{10} = 0,06883 \text{ моль / л.}$$

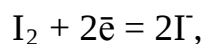
Произведение величин нормальности и эквивалентной массы железа (55,85 г/моль) дает содержание его в 1 л раствора. Но анализировались лишь 100 мл раствора.

Следовательно, масса железа (II) в них будет равна $0,0683 \cdot 55,85 \cdot 0,1 = 0,3814$ г.

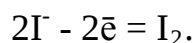
2.2.4. Йодометрическое титрование

В основе йодометрического титрования лежат свойства йода и йодид-анионов.

Свободный йод ведет себя в реакции как окислитель



а йодид-анионы I^- отдают свои электроны окислителям и играют роль восстановителей



Если какой-нибудь восстановитель титровать йодом в присутствии крахмала, то после точки эквивалентности избыточная капля йода вызовет не исчезающую окраску (синюю). И наоборот, если к раствору йода в присутствии крахмала приливать восстановитель, то точку эквивалентности можно определить по обесцвечиванию синей окраски.

2.2.5. Приготовление стандартизированного раствора йода

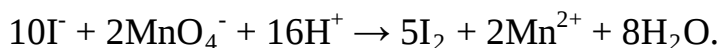
Приготовление стандартизированного раствора йода складывается из следующих операций.

Опыт 5. *Приготовление приблизительно 0,05н раствора тиосульфата натрия.*

В реакции с йодом каждая молекула тиосульфата теряет один электрон и восстановительная эквивалентная масса $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна его молярной массе. Чтобы приготовить 0,1 л приблизительно 0,05н раствора, требуется $248,21 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 1,241$ г тиосульфата натрия. Берут навеску тиосульфата натрия около 1,2 - 1,3 г (на теххимических весах) и переносят ее в мерную колбу на 100 мл. Поскольку в водных растворах тиосульфат разлагается под действием кислорода воздуха и углекислоты, растворяют навеску в свежеекипающей и охлажденной дистиллированной воде, добавляют к раствору 0,1 г карбоната натрия для большей устойчивости титра. Закрывают колбу пробкой, обертывают черной бумагой и оставляют раствор до следующего занятия.

Опыт 6. *Стандартизация раствора тиосульфата натрия по перманганату калия*

В колбу для титрования приливают 10-15 мл 10%-го раствора йодида калия, 10-15 мл 20%-й серной кислоты и точно (с помощью пипетки или бюретки) 10 мл стандартизированного раствора перманганата калия. При этом выделяется свободный йод:



Закрывают колбу часовым стеклом, защищают от прямых солнечных лучей, оставляют на 5 мин для завершения реакции. Разбавляют смесь 100 мл воды и медленно, при перемешивании, приливают из бюретки раствор тиосульфата натрия, до перехода от темно-бурой окраски жидкости в соломенно-желтую; приливают 3 мл крахмала и продолжают титровать раствором тиосульфата. Когда окраска жидкости станет чисто синей, прибавляют раствор тиосульфата особенно осторожно, взбалтывая содержимое колбы после каждой прибавленной капли тиосульфата. Повторяют титрование 2-3 раза, берут среднее из сходящихся отсчетов. При вычислении учитывают, что 1 эквивалент перманганата калия выделяет 1 эквивалент йода и на титрование его расходуется также 1 эквивалент тиосульфата натрия. Следовательно, количества перманганата и тиосульфата натрия оказываются эквивалентными, хотя они непосредственно не реагируют друг с другом.

Если на 10 мл 0,05181н раствора перманганата калия после выделения эквивалентного количества йода пошло в среднем 10,68 мл раствора тиосульфата натрия, то

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{10 \cdot 0,5181}{10,66} = 0,04841 \text{ моль / л.}$$

Опыт 7. Приготовление приблизительно 0,05н раствора йода.

Взаимодействуя с тиосульфатом, каждая молекула йода присоединяет два электрона и эквивалентная масса йода составляет 1/2 молярной массы, то есть $253,82 : 2 = 120,91$ г/моль. Чтобы приготовить 0,1л 0,05н раствора, нужно $120,91 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,60455$ г. На технических весах берут навеску 0,65 г йода. Переносят в мерную колбу на 100 мл, приливают 10 мл 20%-го раствора иодида калия (в котором йод растворяется лучше, чем в воде), доводят объем водой до метки, перемешивают раствор.

Опыт 8. Стандартизация раствора йода по тиосульфату натрия.

Вымытую бюретку ополаскивают стандартизованным раствором тиосульфата натрия и подготавливают ее к титрованию. Пипетку промывают раствором йода, отмеривают его в коническую колбу 10 мл и титрируют стандартизованным раствором тиосульфата натрия; когда бурая окраска жидкости сменится соломенно-желтой, приливают 2 мл крахмала и продолжают титровать, пока появившееся синее окрашивание не обесцветится от одной избыточной капли тиосульфата.

Повторив титрование несколько раз, берут среднее значение из сходящихся отсчетов, вычисляют нормальность раствора йода.

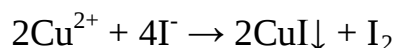
Если на титрование 10 мл раствора йода пошло, например, в среднем 9,70 мл 0,04641н раствора тиосульфата, то

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{9,7 \cdot 0,04841}{10} = 0,04696 \text{ моль / л}$$

Опыт 9. Определение содержания меди (II) в растворе.

Йодометрическое титрование используют для определения меди (II) в медьсодержащих пестицидах, по точности оно не уступает электрохимическому определению.

Катионы меди (II) взаимодействуют с йодид - анионами по уравнению:



или



то есть ионы меди (II) восстанавливаются до меди (I) с выделением эквивалентного количества йода, который титруют раствором тиосульфата натрия. Чтобы предотвратить гидролиз соли меди (II), анализируемый раствор подкисляют.

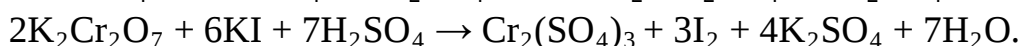
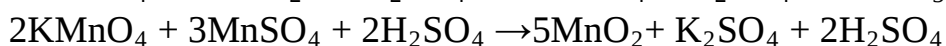
В мерную колбу на 100 мл берут немного раствора сульфата меди, подкисляют 2 мл 2н серной кислотой, доводят объем водой до метки, перемешивают раствор.

Отмеривают мерным цилиндром в колбу для титрования 10 мл 20% раствора KI, туда же пипеткой переносят 10 мл анализируемого раствора соли меди, накрывают часовым стеклом, оставляют в темном месте на 10 мин. для завершения реакции.

Затем побуревшую от выделившегося йода жидкость титруют из бюретки раствором тиосульфата натрия, пока окраска не станет соломенно-желтой; прибавляют 2 мл крахмала, продолжают титровать до обесцвечивания синего раствора от одной избыточной капли тиосульфата. Повторив титрование 3 раза, берут среднее из сходящихся результатов, вычисляют нормальность раствора сульфата меди и массу в 100 мл анализируемого раствора. Учитывают, что окислительная эквивалентная масса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна молярной массе, то есть 249,7 г/моль, а эквивалентная масса меди – 63,54 г/моль. Если для определения брали навеску сульфата меди, то можно вычислить содержание меди в процентах.

Вопросы и задачи для самопроверки

1. В чем состоит сущность перманганатометрического титрования?
2. Почему при перманганатометрических титрованиях не нужен индикатор?
3. Вычислите эквивалентные массы окислителей и восстановителей в следующих реакциях:



4. Навеску перманганата калия 1,8750 г растворили и довели объем раствора водой до 500 мл; вычислите нормальность для реакции: а) в кислой среде, б) в щелочной среде. Ответ: а) 0,1187н, б) 0,7122н.

5. Навеску технического железного купороса 5,7700 г растворили и довели водой объем раствора до 250 мл; на титрование 25 мл раствора пошло в среднем 19,34 мл раствора перманганата калия с титром 0,000100 г/мл. Каково процентное содержание FeSO_4 в техническом продукте?

Ответ: 50%.

6. Как приготовить коллоидный раствор крахмала?

7. К 25 мл раствора H_2S прибавили 50 мл 0,01960н раствора йода. На титрование избытка йода пошло 11 мл 0,02040н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сколько граммов I_2 содержится в 1л анализируемого раствора?

Ответ: 0,5150 г.

2.3. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

2.3.1. Сущность метода осадительного титрования

В целях осадительного титрования используют некоторые реакции, протекающие по уравнению и без побочных процессов, дающие нерастворимый и быстро выпадавший белый осадок; осаждение должно быть выражено столь слабо, чтобы результат определения не искажался. Конечную точку титрования определяют с помощью индикатора.

Названия частных методов осадительного титрования происходят от применяемых титрантов. Так метод, использующий раствор нитрата серебра, называется аргентометрией. На применении титрованного раствора роданида аммония или калия основана роданидометрия.

Дорогостоящая аргентометрия постепенно вытесняется меркурометрией, в которой титрантом служит раствор нитрата ртути (I).

2.3.2. Аргентометрия

Этот метод основан на осаждении хлорид- и бромид-ионов катионами серебра:



Обычно титруют раствором нитрата серебра. Но если определяют содержание серебра, то пользуются растворами хлорида натрия или калия.

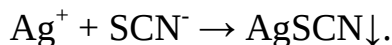
Аргентометрическое титрование используют для нейтральных или слабощелочных растворов (pH от 7 до 10), так как в кислой среде осадок хромата серебра разлагается с выделением оксида серебра. Анализируемый раствор не должен содержать ионов аммония (образуется аммиачный комплекс), а также катионов бария, стронция, свинца (II) и других ионов, дающих осадки с хроматом калия. Аргентометрическое титрование удобно при анализе бесцветных растворов, содержащих хлорид- или бромид-анионы.

Аргентометрическое определение хлора по методу Мора состоит в прямом титровании анализируемой жидкости стандартизированным раствором нитрата серебра с индикатором – хроматом калия до побурения белого осадка. Хромат калия дает с нитратом серебра красный осадок хромата серебра, растворимость которого $0,65 \cdot 10^{-4}$ мэкв/л, больше растворимости хлорида серебра $1,25 \cdot 10^{-5}$ мэкв /л.

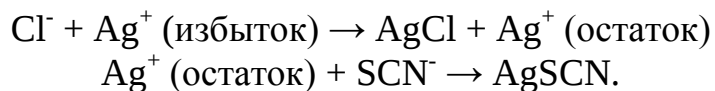
Поэтому при титровании красный осадок хромата серебра появляется лишь после добавления избытка катионов Ag^+ , когда все хлорид-анионы уже осаждены. Всегда к анализируемому раствору приливают раствор нитрата серебра, а не наоборот.

2.3.3. Роданидометрия

Этот титриметрический метод основан на осаждении катионов серебра (I) или ртути (I) роданидами:



Титрантом служит стандартизированный раствор роданида аммония (или калия). Титрование прямое. Но роданидометрическое определение галогенов, которое называют методом Фольгарда, выполняют по другой схеме:



К анализируемому на содержание хлорид-ионов раствору приливают избыток титрованного раствора нитрата серебра, остаток его обратно оттитровывают раствором роданида и делают вычисление. Индикатором при этом служат железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Пока в анализируемом растворе имеются катионы серебра, прибавляемые роданид-анионы связываются с полученным осадком роданида серебра, но не взаимодействуют с катионами железа. Но после точки эквивалентности малейший избыток роданида вызывает появление кроваво-красных ионов $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$. Это позволяет определить эквивалентную точку.

Титрованию по методу Фольгарда кислая среда не мешает, кислоты подавляют гидролиз соли железа (III); не мешает также присутствие катионов бария, свинца (II), висмута (III) и некоторых других. Но окислители разрушают роданид-ион, а катион ртути осаждает его. Кроме того, анализируемые щелочные растворы нейтрализуют перед титрованием азотной кислотой, иначе катионы железа, входящие в состав индикатора, будут осаждаться в виде гидроксида железа (III).

2.3.4. Аргентометрическое титрование

Готовят стандартный раствор хлорида натрия и приблизительно 0,02н раствор нитрата серебра, стандартизируют второй раствор по первому.

Опыт 1. *Приготовление стандартного раствора хлорида натрия.*

Стандартный раствор хлорида натрия (или калия) приготавливают из химически чистой соли. Поскольку – эквивалентная масса хлорида натрия равна его молярной массе, для приготовления 0,25 л 0,02н раствора требуется $58,45 \cdot 0,02 \cdot 0,25 = 0,029$ г.

Навеску около 0,12 г хлорида натрия, взятую на аналитических весах, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают: вычисляют титр и нормальность стандартного раствора хлорида натрия.

Если навеска хлорида натрия оказалась, например равна 0,1226 г,

$$T_{NaCl} = \frac{0,2126}{100} = 0,002126 \text{ г / мл}, \text{ а нормальность стандартного раствора}$$

$$N_{NaCl} = \frac{Tp \cdot 1000}{\chi} = \frac{0,002126 \cdot 1000}{58,45} = 0,02097 \text{ моль / л}.$$

Опыт 2. Приготовление приблизительно 0,02н раствора нитрата серебра.

При аргентометрическом титровании эквивалентная масса нитрата серебра равна его молярной массе, поэтому 0,2 л 0,02 н раствора должны содержать $169,9 \cdot 0,02 \cdot 0,2 = 0,6796$ г.

На теххимических весах отвешивают приблизительно 0,34-0,35 г нитрата серебра, переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют, доводят объем раствора водой до метки. Хранят раствор в колбе, обернутой черной бумагой, или в склянке из темного стекла (на свету нитрат серебра разлагается).

Опыт 3. Стандартизация раствора нитрата серебра по хлориду натрия.

Вымытую водой бюретку промывают раствором нитрата серебра, подготавливают к титрованию.

Пипетку ополаскивают раствором хлорида натрия, переносят 10 мл его в коническую колбу, приливают 2 капли насыщенного раствора хромата калия, осторожно, по каплям, титруют раствором нитрата серебра при перемешивании; чисто желтая окраска смеси должна перейти в красноватую от одной избыточной капли нитрата серебра.

Берут среднее из сходящихся отсчетов титрования и вычисляют нормальность стандартизированного раствора нитрата серебра.

Если на титрование 10 мл 0,02097н раствора хлорида натрия пошло в среднем 10,26 мл раствора нитрата серебра, то

$$N_{AgNO_3} \cdot 10,26 = 0,02097 \cdot 10;$$
$$N_{AgNO_3} = \frac{0,02097 \cdot 10}{10,26} = 0,02043 \text{ моль / л}.$$

Когда определяют содержание хлорид-иона в образце, вычисляют титр раствора нитрата серебра по хлору:

$$T_{AgNO_3/Cl} = \frac{35,46 \cdot 0,02043}{1000} = 0,0007244 \text{ г / мл}.$$

В приведенном примере это означает, что 1мл стандартизированного раствора нитрата серебра соответствует 0,0007244 г оттитрованного хлора.

Опыт 4. *Определение содержания хлора в растворе (или образце) по Мору.*

Содержание хлорид-ионов определяют в минеральных удобрениях и других химикалиях.

Пробирку с образцом анализируемого вещества взвешивают на аналитических весах, переносят ее содержимое в мерную колбу на 100 мл, снова взвешивают и по разности находят величину навески.

Растворяют навеску, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают. Пипеткой переносят по 10 мл анализируемого раствора в конические колбы, титруют стандартизированным раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия. Берут среднее из сходящихся отсчетов и вычисляют содержание хлора в образце.

Если навеска составила, например, 0,1302 г, а на титрование 10 мл анализируемого раствора пошло в среднем 4,74 мл стандартизированного раствора нитрата серебра, то достаточно умножить эту величину на титр раствора нитрата серебра, по хлору, чтобы найти массу хлора в 10 мл: $4,74 \cdot 0,0007244 = 0,003434$ г, а здесь анализируемый раствор содержит хлора в десять раз больше: $0,003434 \cdot 10 = 0,03434$ г.

Можно вычислить процентное содержание хлора в образце:

0,1302 г составляет 100%

0,03434 X %

$$x = \frac{0,03434 \cdot 100}{0,1302} = 26,37\%.$$

Титр раствора нитрата серебра по хлору используют при серийных определениях хлорид-ионов в образцах.

2.3.5. Роданидометрическое титрование

Стандартный раствор роданида аммония (или калия) нельзя получить растворением навески из-за гигроскопичности этих солей.

Готовят раствор роданида с приблизительной нормальностью и стандартизируют его по нитрату серебра в присутствии железоаммонийных квасцов. Предупреждая гидролиз соли железа (III), к индикатору и к анализируемому раствору добавляют азотную кислоту.

Опыт 5. *Приготовление приблизительно 0,05н раствора роданида аммония.*

Эквивалентная масса роданида аммония равна его молярной массе. Следовательно, 0,1 л 0,05н раствора должны содержать $70,12 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3806$ г роданида аммония. Навеску роданида аммония около 0,3 - 0,4 г, взятую на

аналитических весах, переносят в колбу на 100 мл, растворяют, доводят объем раствора водой до метки, перемешивают.

Опыт 6. Стандартизация раствора роданида аммония по нитрату серебра.

Подготавливают беретку для титрования раствором роданида. Пипетку ополаскивают стандартизированным раствором нитрата серебра, отмеривают 10 мл его в коническую колбу, добавляют 1 мл железоаммонийных квасцов (индикатор) и 3 мл 6н азотной кислоты, титруют из бюретки раствором роданида до появления коричнево-розовой окраски, не исчезающей при встряхивании.

Из сходящихся отсчетов титрования берут среднее и вычисляют нормальность раствора роданида аммония.

Если на титрование 10 мл 0,02043 Н раствора нитрата серебра пошло в среднем 4,10 мл раствора роданида аммония, то

$$N_{NH_4SCN} \cdot 4,10 = 0,02043 \cdot 10$$
$$N_{NH_4SCN} = \frac{0,02043 \cdot 10}{4,10} = 0,04982 \text{ моль / л.}$$

Опыт 7. Определение содержания хлора в образце по Фольгарду.

Содержание галогенов по Фольгарду определяют обратным титрованием нитрата серебра раствором роданида. Чтобы предотвратить взаимодействие между хлоридом серебра и избытком роданида железа, при котором появлявшаяся окраска обесцвечивается, иногда отфильтровывают осадок хлорида серебра перед титрованием избытка нитрата серебра перед раствором роданида. Получают для анализа пробирку с образцом вещества, содержащего хлорид натрия. Берут навеску, растворяют в мерной колбе на 100 мл и доводят объем водой до метки (концентрация хлорида не должна быть выше 0,05н), 10 мл раствора переносят пипеткой в коническую колбу, добавляют 3 мл 6н азотной кислоты и приливают из бюретки заведомый избыток стандартизированного раствора нитрата серебра, например 18 мл.

Осадок хлорида серебра отфильтровывают, а остаток нитрата серебра оттитровывают раствором роданида аммония, как описано в предыдущем разделе.

Повторяют определение 2-3 раза, берут среднее и делают вычисления.

Пусть навеска составила 0,2254 г. Затем к 10 мл анализируемого раствора добавили 18 мл 0,02043н раствора нитрата серебра, а на титрование 5,78 мл 0,04982м раствора роданида аммония:

$$V_{AgNO_3} \cdot 0,02043 = 5,78 \cdot 0,04982,$$
$$V_{AgNO_3} = \frac{5,78 \cdot 0,04982}{0,02043} = 14,09 \text{ мл.}$$

Это означает, что на осаждение хлорид-ионов пошло $18-14,09 = 3,91$ мл $0,0243\text{н}$ раствора нитрата серебра.

Зная это, находят нормальность раствора хлорида натрия:

$$N_{\text{NaCl}} \cdot 10 = 0,02043 \cdot 3,91,$$
$$N_{\text{NaCl}} = \frac{0,02043 \cdot 3,91}{10} = 0,007988_{\text{мл}}.$$

Эквивалентная масса хлора равна $35,46$ г/моль, и масса хлора в навеске составляет:

$$m = 0,007988 \cdot 35,46 \cdot 0,1 = 0,02832 \text{ г.}$$

Вычисляют содержание хлора в процентах:

$0,2254$ г составляют 100%

$0,02832$ г $X\%$

$$x = \frac{0,02832 \cdot 100}{0,2254} = 12,56\%.$$

По Фольгарду определяют содержание бромид- и иодид-ионов.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Опишите сущность метода Мора, условия его применения.
2. Почему хромат калия служит индикатором при титровании хлоридов по методу Мора?
3. Каковы особенности титрования по методу Фольгарда и какой индикатор при этом применяют?
4. Навеску сильвинита $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ $0,9320$ г растворяют, доводят объем раствора водой до метки (колба на 250 мл). Затем 25 мл этого раствора титруют $0,05140\text{н}$ раствором нитрата серебра. Расход нитрата серебра на титрование - $21,30$ мл. Каково содержание хлорида калия в сильвините? Ответ: $87,6\%$.
5. Из образца природного хлорида берут навеску в $0,7400$ г, растворяют, доводят объем водой до 250 мл. Затем из 50 мл этого раствора осаждают хлорид-ионы действием 40 мл $0,9540$ к раствора нитрата серебра. После этого на титрование избытка нитрата серебра расходуется $19,35$ мл $1,0500\text{н}$ раствора роданида аммония. Вычислите содержание хлора в природном хлориде. Ответ: $42,7\%$.

3. ТЕСТЫ

ТЕМА. Качественный анализ сточных вод

1. Качественный анализ позволяет установить:
 - а) из каких химических элементов состоит анализируемое вещество;
 - б) количественное соотношение атомов или ионов в определяемом веществе;
 - в) какие вещества присутствуют в данном образце воды.
2. Что такое качественная аналитическая реакция:
 - а) химическое превращение анализируемого вещества с образованием нового вещества с характерными свойствами;
 - б) химическая реакция с изменением количества анализируемого вещества;
 - в) химический процесс, приводящий к выведению анализируемого вещества в виде газа.
3. Для чего предназначены специфические реагенты:
 - а) для определения ограниченного числа индивидуальных ионов;
 - б) для обнаружения искомых ионов в присутствии других ионов;
 - в) для определения групп ионов.
4. Указать правильное утверждение:
 - а) избирательные реактивы реагируют с ограниченным числом индивидуальных ионов;
 - б) избирательные реактивы реагируют с целой группой ионов;
 - в) избирательные реактивы реагируют с числом групп ионов.
5. При дробном методе анализа ...
 - а) требуется соблюдение определенной последовательности обнаружения индивидуальных ионов;
 - б) используют высокочувствительные специфические реактивы, позволяющие открывать данный ион в присутствии других;
 - в) в анализируемой смеси в определенной последовательности выделяют, с помощью групповых реагентов, отдельные группы ионов.
6. Систематический анализ...
 - а) требует соблюдения определенной последовательности обнаружения индивидуальных ионов;
 - б) основан на реакциях при помощи которых в любой последовательности можно обнаружить искомые ионы;
 - в) основан на применении высокочувствительных реактивов, позволяющих открывать данный ион в присутствии других.
7. Указать качественный реагент на ион Fe^{2+} и признак реакции:
 - а) гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, синий осадок;
 - б) гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, зеленый осадок;
 - в) гексацианоферрат (III) железа (II) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, красный осадок.

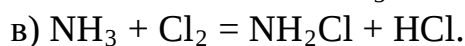
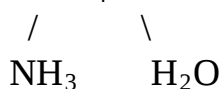
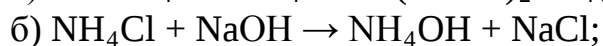
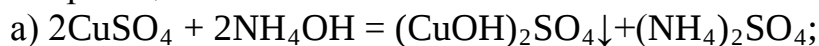
8. Указать качественные реагенты Fe^{3+} :

- а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; KCNS ;
- б) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, KCNS ;
- в) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, AgNO_3 .

9. Указать качественный реагент на NH_4^+ и признак реакции:

- а) реактив Несслера, кирпично-красный осадок;
- б) реактив Грисса, розовый цвет;
- в) салицилат натрия, желтый осадок.

10. Какая реакция соответствует определению иона NH_4^+ . Указать уравнение реакции:



11. Указать качественный реагент на ион Ni^{2+} и признак реакции:

- а) реактив Несслера. Кирпично-красный осадок;
- б) реактив Грисса. Розовая окраска;
- в) диметилглиоксим, ало-красный осадок.

12. Качественный реагент на ион Al^{3+} и признак реакции:

- а) ализарин, красная окраска;
- б) диметилглиоксим, ало-красный осадок;
- в) сульфаниловая кислота.

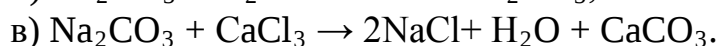
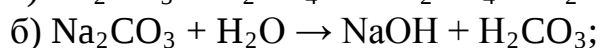
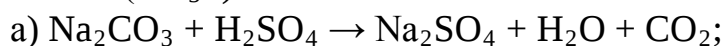
13. Качественные реагенты иона Pb^{2+} ;

- а) $\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_4$; HCl ; KI ;
- б) KMnO_4 , H_2SO_4 , H_2S ;
- в) NH_4OH ; HCl ; KI .

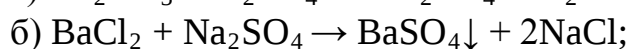
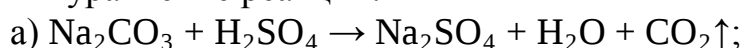
14. Указать качественный реагент на ион Pb^{2+} и признак реакции;

- а) ализарин, красная окраска;
- б) родизонат натрия, синяя окраска;
- в) диметилглиоксим, ало-красный осдок.

15. Указать уравнение реакции, протекающей при определении карбонат иона (CO_3^{2-}):



16. Какая реакция протекает при определении сульфат иона (SO_4^{2-}). Указать уравнение реакции:



17. Указать уравнение реакции, протекающей при определении иона Cl^- :
- а) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HOCl}$;
 - б) $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{NH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$;
 - в) $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$.
18. Качественный реагент на нитрат ион (NO_3^-) и признак реакции:
- а) дифениламин, темно-синяя окраска;
 - б) диметилглиоксим, ало-красный осадок,
 - в) реактив Несслера, кирпично-красный осадок.
19. Указать правильное утверждение:
- а) осадок AgI - бледно-желтого цвета, нерастворим в азотной кислоте, но растворим в тиосульфате натрия;
 - б) осадок Al - белого цвета, темнеет на свету, растворим на азотной кислоте;
 - в) осадок Al – нерастворим в тиосульфате натрия, но растворим в азотной кислоте.
20. Указать правильное утверждение:
- а) осадок AgCl – бледно-желтого цвета, нерастворим в азотной кислоте, темнеет на свету;
 - б) осадок AgCl – белого цвета, темнеет на свету, растворим в избытке аммиака;
 - в) осадок AgCl – белого цвета, растворим в азотной кислоте и нерастворим в аммиаке.
21. Указать признак реакции дифениламина с NO_3^- :
- а) интенсивно-синий цвет;
 - б) ало-красный осадок;
 - в) кирпично-красный осадок.

ТЕМА. Количественный анализ сточных вод

1. Указать правильное утверждение:
- а) титрование рабочего раствора кислоты устанавливают по соде;
 - б) титр рабочего раствора кислоты устанавливают по любой другой кислоте;
 - в) молярность рабочего раствора кислоты устанавливают по соде.
2. Рассчитать массу Na_2CO_3 для приготовления 1М раствора:
- а) 53 г; б) 530 г; в) 0,53 г.
3. Рассчитать эквивалентную массу соды:
- а) 106 г/моль; б) 212 г/моль; в) 53 г/моль.
4. Рассчитать титр (Т) и нормальность (N) раствора соды, в котором в 1 л содержится 5,296 г Na_2CO_3 :
- а) $T=5296 \text{ мг/мл}$, $N=0,999 \text{ моль/л}$;
 - б) $T=0,00529 \text{ мг/мл}$, $N=0,0999 \text{ моль/л}$;
 - в) $T=0,0529 \text{ мг/м}^3$, $N=9 \text{ моль/л}$.
5. Указать выражение для расчета титра раствора:

$$\text{а) } T = \frac{m_{\text{в}} - \text{ва}(\text{г})}{V_{\text{p}} - \text{pa}(\text{мл})}; \quad \text{б) } T = \frac{m_{\text{в}} - \text{ва}(\text{мг})}{V_{\text{p}} - \text{pa}(\text{л})}; \quad \text{в) } T = \frac{m_{\text{в}} - \text{ва}(\text{г})}{m_{\text{p}} - \text{pa}(\text{г})}.$$

6. Указать выражение для расчета нормальности раствора:

$$\text{а) } C_{\text{экв}(N)} = m_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{p-ра}}; \quad \text{б) } C_{\text{экв}(N)} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{p-ра}}}; \quad \text{в) } C_{\text{экв}(N)} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{экв в-ва}} \cdot V}.$$

7. Указать выражение для пересчета титра (Т) раствора в нормальность (N);

$$\text{а) } N = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{г}}}; \quad \text{б) } N = T \cdot 1000 \cdot M_{\text{г}}; \quad \text{в) } N = T \cdot V_{\text{p-ра}} \cdot M_{\text{г}}.$$

8. Рассчитать массу HCl содержащуюся в 1 л 0,1N раствора:

$$\text{а) } 36,5 \text{ г}; \quad \text{б) } 3,65 \text{ г}; \quad \text{в) } 7,3 \text{ г}.$$

9. Сколько HCl 18,5% концентрации необходимо взять для приготовления 1л 0,1N раствора

$$\text{а) } 19,46 \text{ г}; \quad \text{б) } 18,5 \text{ г}; \quad \text{в) } 3,6 \text{ г}.$$

10. Как найти титр H₂SO₄, если известна ее нормальность:

$$\text{а) } T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N \cdot 49}{1000}; \quad \text{б) } T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = N \cdot 98 \cdot 1000; \quad \text{в) } T = \frac{N \cdot 1000}{M_{\text{г H}_2\text{SO}_4}}.$$

11. Указать выражение для расчета количества вещества в граммах, если известна нормальность раствора:

$$\text{а) } m(\text{г}) = N \cdot V; \quad \text{б) } m(\text{г}) = N \cdot M_{\text{г}}; \quad \text{в) } m(\text{г}) = \frac{N}{M_{\text{г}}}.$$

12. T_a - титр рабочего раствора, V_a - объем рабочего раствора, затраченный на титрование определяемого вещества. Указать выражение для расчета количества определяемого вещества (в г):

$$\text{а) } m(\text{г}) = T_a \cdot V_a; \quad \text{б) } m(\text{г}) = \frac{T_a}{V_a}; \quad \text{в) } m(\text{г}) = T_a - V_a.$$

13. На титрование 100 мл NaOH пошло 20 мл H₂SO₄ 0,1N H₂SO₄. Определить эквивалентную концентрацию NaOH:

$$\text{а) } 0,02 \text{ моль/л}; \quad \text{б) } 0,2 \text{ моль/л}; \quad \text{в) } 2 \text{ моль/л}.$$

14. Найти молярную массу эквивалента Трилона Б. Na₂H₂C₁₀H₁₂O₈N₂.

$$\text{а) } 336,25 \text{ г/моль}; \quad \text{б) } 168,125 \text{ г/моль}; \quad \text{в) } 84,06 \text{ г/моль}.$$

15. Рассчитать титр 0,01N раствора H₂SO₄:

$$\text{а) } 0,00049 \text{ г/мл}; \quad \text{б) } 0,098 \text{ г/мл}; \quad \text{в) } 0,49 \text{ г/л}.$$

16. Рассчитать нормальность H₂SO₄, титр которой равен 0,00049 г/мл:

$$\text{а) } 1\text{N}; \quad \text{б) } 2\text{N}; \quad \text{в) } 0,01\text{N}.$$

17. Чему равна эквивалентная масса H₂SO₄?

$$\text{а) } 98 \text{ г/моль}; \quad \text{б) } 196 \text{ г/моль}; \quad \text{в) } 49 \text{ г/моль}.$$

18. Рассчитать нормальность соды, титр которой равен 0,00053 г/мл:

$$\text{а) } 0,01\text{N}; \quad \text{б) } 0,02\text{N}; \quad \text{в) } 1\text{N}.$$

19. Нормальность раствора H₂SO₄ равна 0,2 моль/л. Определить массу H₂SO₄ в 250 мл раствора и его титр:

$$\text{а) } 2,45 \text{ г}; \quad 0,0098 \text{ г/мл}; \quad \text{б) } 2,45 \text{ г}; \quad 0,0049 \text{ г/мл}; \quad \text{в) } 9,8 \text{ г}; \quad 0,0098 \text{ г/мл}.$$

20. Рассчитать титр (Т) раствора H_2SO_4 , содержащего 2,45 г кислоты в 250 мл раствора.

- а) 0,0049; б) 0,00098; в) 0,0098.

ТЕМА. Методы окислительно-восстановительного титрования

1. Указать правильное утверждение:

- а) при титровании кислых растворов перманганат-анион восстанавливается до бесцветных катионов марганца II;
б) при титровании кислых растворов перманганат-анионы восстанавливаются до марганца;
в) при титровании в щелочной или нейтральной среде перманганат-анионы восстанавливаются до бесцветных катионов марганца II.

2. В какой среде происходит процесс $\text{Mn}^{7+} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$.

- а) $\text{pH} > 7$; б) $\text{pH} = 7$; в) $\text{pH} < 7$.

3. Какое значение pH будет соответствовать процессу $\text{Mn}^{7+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$.

- а) $\text{pH} \geq 7$; б) $\text{pH} > 7$; в) $\text{pH} < 7$.

4. При перманганатометрическом титровании в кислой среде происходит процесс:

- а) $\text{Mn}^{7+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$; б) $\text{Mn}^{7+} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; в) $\text{Mn}^{2+} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$.

5. Какой процесс приводит к обесцвечиванию перманганата калия;

- а) $\text{Mn}^{7+} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; б) $\text{Mn}^{7+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; в) $\text{Mn}^{2+} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{4+}$.

6. Определить массу щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для приготовления 100 мл 0,05н раствора:

- а) 3,152 г; б) 0,225 г; в) 0,62 г.

7. Для приготовления 100 мл стандартного раствора щавелевой кислоты потребовалась навеска 0,3152 г. Определить титр раствора:

- а) $T = \frac{0.3152}{100}$ (г/мл); б) $T = 0,3152 \cdot 100$ (г/мл); в) $T = 0,31 \cdot 52 \cdot 100$ (мг/л).

8. Определить навеску перманганата калия ($\text{pH} < 7$) для приготовления 0,5 л 0,05н раствора:

- а) 0,7903 г; б) 3,95 г; в) 1,32 г.

9. На титрование 10 мл 0,05н раствора щавелевой кислоты пошло 9,15 мл раствора перманганата. Определить нормальность перманганата;

- а) 0,05464 моль/л; б) 4,575 моль/л; в) 0,0457 моль/л.

10. На титрование 10 мл раствора соли Мора пошло 12,5 мл 0,05464н раствора перманганата калия. Определить нормальность соли мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

- а) 6,83 моль/л; б) 0,06883 моль/л; в) 0,044 моль/л.

11. Указать правильное утверждение:

- а) свободный йод ведет себя в реакции как восстановитель;

- б) свободный йод проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства;
- в) свободный йод ведет себя в реакции как окислитель.
12. Если восстановитель титровать йодом в присутствии крахмала, то после точки эквивалентности появляется:
- а) синяя окраска; б) обесцвечивание синей окраски; в) окраска не изменяется.
13. Рассчитать массу тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 0,1л 0,05н раствора для реакции с йодом:
- а) $248,21 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 1,241$ г;
- б) $124,105 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,62$ г;
- в) $(124,105 \cdot 0,05 \cdot 0,1)/1000 = 0,00062$ г = 0,62 мг.
14. Чему равна восстановительная эквивалентная масса $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в реакции с йодом:
- а) 248,21 г/моль; б) 124,105 г/моль; в) 596,42 г/моль.
15. Если на титрование 10 мл раствора йода пошло 9,7 мл 0,04641н раствора тиосульфата натрия, то нормальность раствора йода составляет:
- а) 2 моль/л; б) 0,4696 моль/л; в) 0,04696 моль/л.
16. Определить восстановительный эквивалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, если при реакции с йодом каждая молекула тиосульфата теряет один электрон:
- а) 158 г/моль; б) 79 г/моль; в) 316 г/моль.
17. Определить эквивалентную массу KMnO_4 в реакции, протекающей в кислой среде.
- а) 158г/моль; б) 52,68 г/моль; в) 31,6 г/моль.
18. Катионы меди (II) взаимодействуют с иодид-анионами с образованием:
- а) CuI и I_2 ; б) Cu^{2+} и I^- ; в) Cu , I_2 .
19. Указать правильное утверждение:
- а) для определения содержания меди II в растворе применяют йодометрическое титрование;
- б) для определения содержания меди II в растворе применяют комплексометрическое титрование;
- в) для определения содержания меди II в растворе применяют перманганатометрическое титрование.
20. Определить эквивалентные массы окислителем и восстановителем в реакции $2\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{KNO}_3$:
- а) 49; 42,5; б) 31,6; 42,5; в) 49; 31,6.

ТЕМА. Осадительное титрование

1. Как определяют конечную точку осадительного титрования?
- а) с помощью индикаторов; в) по образованию осадков.
- б) с помощью величины pH;

2. Сущность аргентометрии:

- а) осаждение ионов NH_4^+ катионами серебра;
- б) осаждение хлорид- и бромид-ионов катионами серебра;
- в) получение осадков сульфатов и карбонатов с помощью катионов серебра.

3. Сущность метода роданидометрии:

- а) это титриметрический метод, основанный на осаждении катионов серебра I или ртути I роданидами;
- б) это гравиметрический метод, основанный на осаждении ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} роданидами.
- в) это метод количественного анализа, основанный на окрашивании ионов тяжелых металлов в присутствии иона CNS^- .

4. Чему равна эквивалентная масса хлорида натрия?

- а) 58,5 г/моль; б) 29,25 г/моль; в) 5,85 г/моль.

5. Определить массу NaCl для приготовления 0,25 л 0,02н раствора

- а) 0,29 г; б) 29 г; в) 0,58 г.

6. Определить массу нитрата серебра необходимую для приготовления 0,25 л 0,01н раствора:

- а) 169,9 г; б) 0,423 г; в) 0,6796 г.

7. В 100 мл раствора содержится 0,1226 г NaCl . Определить титр раствора хлорида натрия:

- а) 0,002126 г/мл; б) 0,1226 г/мл; в) 12,26 г/мл.

8. Определить нормальность ($C_{\text{экв}}$) раствора NaCl , имеющего титр (Т), равный 0,00212 г/мл:

- а) 0,00212 моль/л; б) 0,2097 моль/л; в) 0,036 моль/л.

9. На титрование 10 мл 0,02097н раствора хлорида натрия пошло в среднем 9,5 мл раствора нитрата серебра. Определить нормальность раствора AgNO_3 .

- а) 0,02043 моль/л; б) 0,0222 моль/л; в) 0,2043 моль/л.

10. Определить эквивалентную массу роданида аммония:

- а) 76,12 г/моль; б) 140,24 г/моль; в) 35,6 г/моль.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия : физико-химические и физические методы анализа / И.Н. Мовчан. – Казань: Издательство КНИТУ, 2013. – 236 с.

2. Глинка, Н. Л. Общая химия: учеб. для вузов по естеств.-науч. направлениям и специальностям / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – 19-е изд., перераб. и доп. – Москва: Юрайт, 2013. – 900 с.: ил.

3. Хаханина, Т. И. Аналитическая химия : учебное пособие для бакалавров / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва: Юрайт, 2014. – 277, [1] с.: ил., табл.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Отбор, консервация и хранение проб	4
1. Качественный анализ	6
1.1. Качественный анализ катионов и анионов	6
1.2. Анализ смеси катионов NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , N^{2+} , Pb^{2+}	7
1.3. Анализ смеси анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , J^-	11
2. Количественный анализ	15
2.1. Ознакомление с расчетами и методиками объёмного анализа	15
2.2. Метод окислительно-восстановительного титрования	19
2.3. Осадительное титрование	23
3. Тесты	32
Библиографический список	38

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания к лабораторному практикуму

Оригинал-макет – О.М. Ванчугова

Подписано в печать 21.12.2015 г. Формат 60 × 84/16.
Усл. п. л. 2,5. Тираж 20 экз. Заказ № 41.

РИО ВоГУ. 160000, г. Вологда, ул. С. Орлова, 6.