МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)
Кыргызский филиал ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

Л.В. Спатлова, М.А. Сучков

Аналитическая химия

Методические указания к лабораторным работам

Направление подготовки
240100.62 «Химическая технология природных энергонасыщенных материалов и углеродного сырья»

Бишкек
КФ «КНИТУ»
2013

ДЛЯ СПРАВОК
ИНН 02804201010144

УДК 547(075)
ББК Г2я7
С-71

Спатлова, Л. В.

Аналитическая химия : методические указания к лабораторным работам / Л. В. Спатлова, М.А. Сучков. Казан. нац. иссл. технол. ун.-т. - Казань: «КНИТУ», 2013. - 39 с.

ISBN 978-5-7882-0920-3

Предназначены для студентов дневной и заочной форм обучения Кыргызского филиала Казанского национального исследовательского технологического университета, обучающихся по направлению подготовки 240100.62 «Химическая технология природных энергонасыщенных материалов и углеродного сырья»

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета.

Рецензенты: д.*т.н., профессор,*
кафедры ХТОСА КНИТУ Юсупова Л.М.
к.х.н, доцент каф.МиС КГАВМ
Мухаметшина А.М.

ISBN 978-5-7882-0920-3 Л.В. Спатлова, М.А. Сучков 2013
Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2013

1 ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

1.1 Химическая посуда

Вся посуда по назначению делится на несколько групп:

– общего пользования (используется для выполнения нескольких химических операций): пробирки, стаканы, плоскодонные, конические и круглодонные колбы, колбы Вюрца (круглодонные с газоотводной трубкой), кристаллизаторы, воронки, часовые стекла, бюксы;

– мерная посуда: цилиндры, мензурки, пипетки Мора и градуированные пипетки, мерные колбы;

– посуда специального назначения: осушительные склянки (Дрекселя), аппарат Киппа, установка для фильтрования под вакуумом, которая состоит из колбы Бунзена, воронки Бюхнера, склянки-ловушки и водоструйного насоса;

– посуда из фарфора и других материалов: шпатели, ступки, выпарительные чашки, тигли и лодочки.

1.2 Химические реактивы, их хранение

Реактивы - это индивидуальные вещества, их растворы или смеси строго регламентированного состава, предназначенные для лабораторных работ, научных исследований и химического анализа.

Химические реактивы могут использоваться в твердом, жидком и газообразном состояниях (в виде паров). Их принято разделять по степени чистоты на несколько квалификаций, характеристики которых приведены ниже:

Чистый «ч» не менее 98 до 0,01-0,5

Чистый для анализа «чда» не менее 99 до 0,1

Химически чистый «хч» выше 99 (10^{-3} - 10^{-5})

Особо чистый «осч» близко к 100 (10^{-5} - 10^{-10})

Твердые реактивы хранят в стеклянных и полиэтиленовых банках, а жидкие - в склянках.

В зависимости от свойств веществ банки и склянки закрывают стеклянными, полиэтиленовыми, резиновыми и корковыми пробками.

Гигроскопичные вещества хранят в бюксах, эксикаторах, запаянных ампулах, склянках с хлоркальциевыми трубками и банках с притертыми пробками. Пробки банок можно заливать парафином. Реактивы, изменяющиеся под действием света, хранят только в темных склянках.

Газы в больших количествах хранят в баллонах, в небольших - в газовых бюретках и газометрах.

1.3 Правила работы с реактивами

1. Оберегать реактивы от загрязнения. Не сливать излишки растворов и не ссыпать твердые вещества обратно в сосуд, из которого они взяты. Не путать пробки разных склянок! После употребления реактива склянку тотчас закрыть пробкой и поставить на место.

2. На всех склянках с реактивами всегда должны быть этикетки с названием вещества или химической формулой и указанием его качества. Для растворов должна быть указана концентрация.

3. Реактивы брать в возможно малых количествах.

4. Твердые вещества брать при помощи стеклянных, фарфоровых, пластмассовых шпателей, лопаточек, а жидкие - с помощью пипетки.

5. При отборе реактива склянку брать этикеткой в ладонь и последнюю каплю снимать о край сосуда, в который отливают.

1.4 Весы и взвешивание

Обычно в химических лабораториях применяют технохимические, аптечные и аналитические весы.

Технохимические и аптечные весы позволяют определить массу с точностью до 0,01 г, а аналитические – до 0,0001 г. К весам прилагается комплект гирь, называемый разновесом. Гири из разновеса берут пинцетом.

При взвешивании предмета его кладут на левую чашку, а гири – на правую.

Технохимические весы имеют приспособление, называемое арретиром, которое поддерживает чашки весов в нерабочем состоянии. Чтобы привести весы в рабочее положение, нужно опустить арретир. Снимать и класть предметы и разновесы следует при опущенном (нерабочее состояние) арретире. Взвешивание можно считать законченным, если отклонение стрелки весов влево и вправо от средней черты станет одинаковым. После взвешивания сразу же вернуть гирьки и разновес.

При взвешивании следует соблюдать следующие правила:

1. Не ставить на чашки весов горячие, мокрые предметы. При работе с жидкостями не допускать попадания жидкости на весы и разновесы.
2. Не класть взвешиваемое вещество прямо на чашку весов, а только в специальную посуду (часовое стекло или бюкс) или на фильтровальную бумагу.
3. Брать гирьки только пинцетом и не пользоваться ими из другого разновеса.
4. После взвешивания ничего не оставлять на весах.

1.5 Измерение объема жидких реактивов

Измерение объема жидких реактивов производят с помощью мерной посуды. Цилиндры, мензурки и мерные стаканы используются в тех случаях, когда нужно относительно грубо измерить объем жидкости. Бюретки позволяют точно измерять объем вытекающей жидкости или выделяющегося газа. Точность измерения объема 0,1%. Мерные колбы применяют для приготовления растворов нужных концентраций или разбавления растворов в то или иное число раз. Точность измерения объема 0,12%.

Для отбора точных объемов пользуются градуированными и неградуированными пипетками (пипетками Мора). Градуированную пипетку можно использовать для отмеривания всего объема или части его.

1.6 Нагревание

В лаборатории часто приходится использовать нагревание при проведении химических реакций; при прокаливании, обезвоживании, расплавлении твердых веществ; для упаривания и кипячения растворов.

Для нагревания применяются различные приборы: электрические плитки, сушильные шкафы, электропечи (муфели), спиртовки, бани. В зависимости от свойств веществ и цели нагревания применяют различные способы:

1. При кратковременном нагревании веществ в пробирках, в фарфоровых и металлических тиглях пользуются непосредственно «голым» огнем. Нагревание производят в верхней зоне пламени, закрепляя пробирку в деревянном держателе. Жидкости в стеклянной термостойкой и фарфоровой посуде нагревают на спиртовках через асбестовую сетку.

2. Если необходимо длительное нагревание при высокой температуре (прокаливание, сплавление и т.д.) используют электроплитки (температура до 300°) и электропечи (температура 300 – 1000°). Вещества для прокаливания помещают в фарфоровые, металлические или алундовые тигли или лодочки.

3. Если нагревание растворов (упаривание) должно проводиться в определенном узком интервале температур, применяют бани (водяные, песчаные или глицериновые), которые заполняются жидкостью (песком) на 2/3 объема. Нагревание проводится парами кипящей воды; если вместо воды используется глицерин или масло, нагревание проводится самой жидкостью. Песчаная баня служит для длительного нагревания. С помощью бань можно поддерживать температуру до 300°.

4. Высушивание – нагревание для удаления гигроскопической влаги при температуре до 110° – осуществляют в сушильном шкафу. Гигроскопические и разлагающиеся при нагревании вещества сушат в эксикаторах водоотнимающими веществами.

Высушивание закончено, если кристаллы ссыпаются с палочки при легком постукивании.

1.7 Отделение твердых компонентов от жидких

Для отделения твердых компонентов от жидких применяется фильтрование и декантация. Фильтрование – это процесс отделения жидкости от твердого вещества через фильтрующий материал с одновременным задерживанием на его поверхности осадка.

Когда целью фильтрования является выделение твердого осадка, используют гладкий фильтр. Если нужно получить чистую жидкость, применяют складчатый фильтр. Для отделения мелкокристаллического осадка и для ускорения фильтрации пользуются фильтрованием под вакуумом или фильтрованием с отсасыванием. Для отделения тяжелого осадка применяют декантацию – сливание жидкости с осадка.

Если требуется отфильтровать горячий раствор, применяют специальную воронку с электрическим подогревом. Это металлическая воронка, между двойными стенками которой вмонтирован нагревательный элемент. В эту воронку вставляют обычную стеклянную воронку и подогревают.

1.7.1 Правила фильтрования

1. Приготовленный фильтр не достигает края воронки 3–4 мм и плотно прилегает к ее стенкам.

2. Фильтр смачивают небольшим количеством дистиллированной воды.

3. Осадку дают осесть на дно сосуда и осторожно, не взмучивая его, сливают жидкость по стеклянной палочке на фильтр, и только последнюю порцию жидкости перемешивают с осадком.

4. Воронку заполняют жидкостью так, чтобы ее уровень был на 2 – 3 мм ниже края фильтра.

5. Когда вся жидкость стечет, осадок промывают промывной жидкостью.

6. Фильтрование под вакуумом проводят с помощью установки, которая состоит из колбы Бунзена, воронки Бюхнера, склянки-ловушки и водоструйного насоса. Фильтр должен полностью

закрывать дырчатое дно воронки Бюхнера, и его края не должны подниматься вертикально. Затем включают насос и, когда воздух начнет просасываться через дно воронки, сливают жидкость. Фильтрование считается законченным, если с конца воронки не свисает капля. Смесь на фильтре ни в коем случае не перемешивать! Осадок на фильтре равномерно распределяют по дну и уплотняют плоской стеклянной пробкой. По окончании операции от отростка колбы снимают трубку и только тогда закрывают водопроводный кран. Снимать вещество из воронки Бюхнера нужно следующим образом: воронку отсоединяют от колбы, переворачивают и выбивают (выдувают) вещество легкими ударами на лист фильтровальной бумаги.

1.7.2 Фильтрующие материалы

Фильтрующими материалами могут быть бумага, вата, стекловата, ткань. Различают бумажные фильтры: обычные и беззольные. Беззольным считается фильтр, если масса золы, образующейся при его сгорании, не превышает 0,0001 г. Для фильтрования агрессивных жидкостей применяют воронки и тигли Шотта (воронки с впаянной пористой стеклянной пластинкой).

1.8 Измельчение

Для измельчения твердых веществ чаще всего применяют различные ступки: фарфоровые, металлические, агатовые. Металлические ступки используют для грубого измельчения, фарфоровые – для более тонкого, а агатовые – для материалов с высокой твердостью.

Очень крупные куски сначала измельчают молотком. Куски веществ величиной с грецкий орех можно измельчить в ступке, в которую помещают вещество на 1/4 высоты. Растирают осторожно, чтобы вещество не выбрасывалось из ступки. Размер ступки необходимо выбирать в соответствии с количеством вещества. Ступки нельзя использовать для нагревания.

1.9 Растворение твердых веществ

Приготовление растворов – одна из важнейших операций в неорганическом синтезе. При выполнении ее необходимо соблюдать следующие правила:

1. Растворы следует готовить на дистиллированной воде.

2. Обычно растворение проводят в стеклянном или фарфоровом стаканах, колбах Эрленмейера (конических), склянках. Для приготовления точных растворов пользуются мерными колбами. Если вещество растворяется с большим выделением тепла, то раствор готовят в тонкостенной фарфоровой или термостойкой стеклянной посуде.

Емкость сосуда, где будет приготовляться раствор, должна быть немного больше заданного объема. Каждую склянку с раствором нужно снабжать этикеткой или надписью.

3. В сосуд наливают немного растворителя, а затем всыпают вещество, перемешивают и доливают растворитель.

4. К легкогидролизующимся веществам добавляют вещество, предотвращающее гидролиз, а затем растворяют в воде.

5. Для увеличения скорости растворения используют измельчение растворяемого вещества, перемешивание и нагревание раствора с осадком.

1.10 Охлаждение

Для охлаждения веществ после прокаливания или сплавления в атмосфере сухого воздуха используют эксикаторы.

Охлаждение с целью выкристаллизации твердого вещества производят проточной водой, льдом, охладительной смесью. Лед (снег) в виде кусочков размеров с горошину смешивают с водой до кашицеобразной массы. Для более низких температур лед смешивают с хлоридом натрия: на 1 часть льда 0,3 части хлорида натрия ($T = -21^{o}C$) или 1 часть льда и 1,43 части пятиводного хлорида кальция.

2 ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. В лаборатории категорически запрещается работать одному, т.к. даже небольшая незамеченная неисправность в оборудовании или ошибка в выполнении эксперимента может привести к тяжелым последствиям.

2. Избегайте лишних движений и разговоров в лаборатории.

3. Избегайте непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами. На занятиях постоянно носите лабораторный халат. Кроме того, если у вас длинные волосы, их следует аккуратно прибрать, чтобы они не могли соприкасаться с нагревательными приборами, реактивами и т.д.

4. Все работы с ядовитыми и сильнопахнущими веществами, с концентрированными растворами кислот, щелочей, а также упаривание их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18-20 см от его рабочей поверхности.

5. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочей, извести, йода и др.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т.п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают кислоту в воду.

6. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости, вещества (эфиры, бензины, спирты, ацетон и т.д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

7. Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих, во избежание выброса веществ из пробирки.

8. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно

направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда к себе и сделать носом легкий вдох.

9. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или трубки любые вещества. Для этого следует пользоваться сифоном или резиновой грушей.

10. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. При этом нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой прокладки. Особенно осторожно обращайтесь с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

11. Нельзя нагревать закупоренные любые аппараты и сосуды, кроме тех, которые специально для этого предназначены. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде (она может лопнуть).

12. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. При использовании пробиркодержателя необходимо зажимать пробирку ближе к открытому концу. Нельзя также наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить. Никогда не направляйте открытый конец пробирки к себе или в сторону вашего соседа.

13. В лаборатории запрещается пробовать на вкус реактивы, а также принимать пищу, пить и курить.

14. Щелочные металлы должны храниться под слоем керосина, толуола или ксилола, не содержащих следов воды. Нельзя работать с металлическим натрием поблизости от водопроводного крана. Приступая к работе, надо насухо вытереть стол и высушить посуду, в которой будет проводиться реакция с металлическим натрием. После окончания работы нельзя сразу мыть эту посуду водой, следует сначала уничтожить остатки натрия, растворяя их в спирте. Крупные остатки натрия или его обрезки следует поместить в отдельную банку с керосином (толуолом или ксилолом).

15. Категорически запрещается хранить бром в хрупкой посуде. Для этого применяют толстостенные склянки с притертыми пробками. Все работы с бромом следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу, в резиновых перчатках и защитных очках. При попадании брома на кожу необходимо немедленно протереть пораженный участок спиртом, а затем смазать глицерином.

16. Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы (сумки, шапки и др.), а также вешать в лаборатории верхнюю одежду.

17. О любом происшествии в лаборатории, даже самом незначительном, необходимо сообщить преподавателю или инженеру.

18. Не стесняйтесь спрашивать обо всем, в чем у вас есть сомнения!

2.1 Правила противопожарной безопасности

1. Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. Запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами. Категорически запрещается использовать для подключения электроприборы с оголенными проводами или с поврежденной изоляцией. При перегорании спирали электроплитки отключите плитку от электросети.

2. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками асбестовое одеяло, песок, совок и т.п.

3. В случае воспламенения горючих веществ быстро выключите вентиляцию вытяжного шкафа, погасите спиртовку, обесточьте электронагревательные приборы, уберите сосуды с огнеопасными веществами и тушите пожар:

а) горящие жидкости прикройте асбестом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;

б) загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;

в) в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой;

г) в случае возгорания одежды на человеке необходимо накрыть его асбестовым одеялом;

д) небольшие локальные пожары тушить при помощи углекислотного огнетушителя; при большом задымлении использовать противогаз.

4. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду по телефону «01» (за исключением воспламенения щелочных металлов), и, не ожидая прибытия пожарников, примите все меры к ликвидации пожара собственными силами и имеющимися средствами. Студенты должны покинуть лабораторию.

2.2 Меры первой помощи при несчастных случаях

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, – порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. ***В серьезных случаях необходимо пострадавшего сопроводить к врачу.***

Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1. При мелких порезах стеклом удалите осколки из раны, смойте кровь, продезинфицируйте раствором йода и перевяжите бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем в случае ожога щелочью − 1%-ным раствором уксусной кислотой, в случае ожога кислотой − 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем опять водой. Одежду, соприкасавшуюся с реактивами, следует снять.

3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место промойте проточной холодной водой в течение 5–10 мин. Затем следует немедленно доставить в ближайшее лечебное учреждение.

4. При попадании химического вещества в глаза их необходимо обильно промыть в течение 10–15 мин струей холодной воды (или используя глазную промывалку) так, чтобы она стека-

ла от носа к виску. Веки пораженного глаза во время промывания должны быть осторожно развернуты. Контактные линзы перед промыванием следует снять. Затем в любом случае пострадавшего незамедлительно доставить в глазную клинику.

5. При попадании яда внутрь необходимо вызвать рвоту принятием теплого раствора поваренной соли (3-4 чайные ложки на стакан воды) и затем надавить пальцем на заднюю часть зева, давая пострадавшему пить большое количество теплой воды. Если пострадавший потерял сознание или же отравление вызвано проглатыванием растворителя, кислоты или щелочи, то рвоту вызывать нельзя. Пострадавшего перенести на свежий воздух и оставить в спокойном положении в тепле. Немедленно вызвать бригаду неотложной помощи.

6. При поражении электрическим током необходимо быстро освободить пострадавшего от действия тока путем отключения электроэнергии общим рубильником. Вынести пострадавшего на свежий воздух и при необходимости сделать ему искусственное дыхание и массаж сердца. Немедленно вызвать скорую помощь.

3. Лабораторная работа № 1
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ (ВРЕМЕННОЙ)

ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы: Определить путем титрования стандартным раствором серной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого карбонатную (временную) жесткость воды, сделать вывод о степени жесткости воды.

Реактивы и материалы: бюретка на 25 или 50 $см^3$, серная кислота, раствор с концентрацией эквивалента $C(1/2H_2SO_4)=0,1$ моль/$дм^3$, приготовленный из фиксанала, коническая колба для титрования на 250 $см^3$, индикатор метиловый оранжевый, пипетка или мерная колба на 100 $см^3$.

3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

3.1.1 Теоретические основы и техника титриметрического анализа

Процесс приливания одного раствора к другому до достижения точки эквивалентности с целью определения концентрации одного из них называется ***титрованием***. *Титрованным* называется раствор, концентрация которого точно известна (независимо от того, каким способом она установлена).

Химический эквивалент.

Эквивалентом называется реальная или условная частица, которая может присоединять или высвобождать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях. Единицей его количества является *моль.*

Масса моля эквивалентов называется *молярной массой эквивалента.*

Пример: определить эквивалент и молярные массы эквивалентов элементов в соединениях HBr, H_2O, NH_3. В указанных соединениях с 1 *молем* атомов водорода соединяется соответственно 1 *моль* атомов брома, ½ *моля* атомов кислорода и 1/3 *моля* атомов азота. Следовательно, эквиваленты брома, кислорода и азота равны соответственно 1 *молю*, ½ и 1/3 *моля*. Исходя из

молярных масс атомов этих элементов, находим, что молярная масса эквивалента брома равна 79,9 *г/моль*, кислорода 1/2·16 = 8 *г/моль* азота 1/3·14 = 4,67 *г/моль*.

Эквивалент не является постоянной величиной для данного элемента, он меняется в различных соединениях, например, эквивалент серы в соединениях SO_2, SO_3, H_2S будет составлять соответственно ¼, 1/6 и ½ *моля*.

Эквивалент вещества меняется в зависимости от реакции, в которой это вещество участвует. Следовательно, всегда необходимо указывать соответствующую реакцию, к которой относится понятие эквивалент. *Эквивалент кислоты или основания* - такая условная часть данного вещества, которая в данной реакции титрования высвобождает один ион водорода или соединяется с ним или каким-либо другим образом эквивалентна ему.

Молярная масса эквивалента кислоты равна ее молярной массе, деленной на число атомов водорода, способных замещаться на металл:

$Э_{H_2SO_4}$ = M/2 *г/моль* или $M(1/2H_2SO_4)$ = 49 *г/моль*;

$Э_{CH_3COOH}$ = M/1 *г/моль* или $M(CH_3COOH)$ = 60 *г/моль*.

Молярная масса эквивалента основания равна его молярной массе, деленной массе, деленной на число гидроксильных групп основания:

$Э_{Ca(OH)_2}$ = M/2 *г/моль* или $M(1/2Ca(OH)_2)$ = 28,5 *г/моль*.

Молярная масса эквивалента соли равна ее молярной массе, деленной на произведение количества атомов металла в соли на степень его окисления:

$Э_{Na_2SO_4}$ = M/(2·1) *г/моль* или $M(1/2Na_2SO_4)$ = 71 *г/моль*.

Способы выражения концентрации растворов.

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или в определенном объеме раствора или растворителя. Массовая доля растворенного вещества – это безмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$w_в = m_в/m,$$

где $w_в$ – массовая доля растворенного вещества;

$m_в$ – масса растворенного вещества;

m – общая масса раствора.

Массовую долю растворенного вещества выражают в долях единицы или в процентах, *например:* 0,05 или 5%, т.е. в растворе массой 100 *г* содержится 5 г растворенного вещества и 95 *г* воды.

Молярная концентрация – величина, равная отношению количества растворенного к объему раствора:

$$C_{(X)} = n_{(X)}/V,$$

где $C_{(X)}$ – молярная концентрация вещества X;

$n_{(X)}$ – количество вещества частиц X;

V – объем раствора.

Например: $C_{(HCl)} = 0{,}1$ *моль/дм*^{3} *(моль/л)*;

$C_{(NH_4^+)} = 10$ *моль/дм*^{3} *(моль/л)*;

$C_{(H^+)} = 1 \cdot 10^{-5}$ *моль/дм*^{3} *(моль/л)*.

Раствор, в 1 *л* которого содержится 1 *моль* растворенного вещества, называется *молярным* и обозначается буквой *М*. Р*аствор*, содержащий 1 моль эквивалентов в 1 *л*, называется *нормальным.* Единицей измерения концентрации нормального раствора является *моль/м*^{3}, а для практического использования рекомендуется *моль/дм*^{3} или *моль/л*. Отношение молярной концентрации к нормальной концентрации данного раствора называется фактором эквивалентности.

Например: молярная масса эквивалента для H_2SO_4 равна ½ молярной массы H_2SO_4, то фактор эквивалентности равен 2 (т.е. молярная концентрация раствора кислоты будет вдвое больше нормальной).

В титриметрическом анализе расчеты ведутся главным образом в соответствии с законом эквивалентов: *объемы двух растворов разных веществ, нацело реагирующих между собой, обратно пропорциональны нормальным концентрациям этих растворов:*

$$V_1/V_2 = N_2/N_1 \text{ или } V_1N_1 = V_2N_2,$$

где N_1 – нормальная концентрация первого раствора;

V_1 – объем первого раствора;

N_2 – нормальная концентрация второго раствора;

V_2 – объем второго раствора.

Стандартный раствор (титрованный или рабочий) – раствор вещества, вступающего в реакцию с определяемым веществом, имеющий точно известную концентрацию. Все стандартные растворы титриметрического метода делят на два типа: *приготовленные и установленные*

Приготовленным стандартным раствором называют такой раствор, точная концентрация которого получается в результате его приготовления: точную навеску вещества растворяют в мерной колбе. Титр такого раствора равен массе навески, деленной на вместимость мерной колбы, в которой раствор приготовлен.

Вещества, пригодные для получения приготовленных стандартных растворов, должны удовлетворять следующим требованиям:

1) иметь точный химический состав, выражающийся точной формулой;

2) состав вещества не должен изменяться во время приготовления раствора.

Установленные стандартные растворы готовят следующим образом: вначале готовят раствор приблизительной концентрации, а затем устанавливают его точную концентрацию путем титрования. Вещество, по которому устанавливают титр стандартного раствора, называется *исходным веществом*. Вещество, из которого приготовлен стандартный раствор, называется *рабочим веществом.*

Титром по рабочему веществу называют число граммов рабочего вещества, содержащегося в 1 $см^3$ его раствора. *Например,* $T_{H_2SO_4}$ = 0,004912 *г/см*^{3} означает, что в 1 *см*^{3} этого раствора содержится 0,004912 *г* чистой H_2SO_4. От слова титр происходит термин титрования.

Титром по определяемому веществу называют массу определяемого вещества в граммах, оттитровываемую 1 $см^3$ рабочего раствора. *Например*, если $T(H_2SO_4/NaOH) = 0{,}004006$ $г/см^3$, это означает, что 1 $см^3$ рабочего раствора H_2SO_4, оттитровывает 0,004006 *г* NaOH.

Приготовление стандартного раствора из фиксанала.

Фиксаналы – это точно отвешенные количества твердых химически чистых веществ или точно отмеренные объемы их растворов, помещенные в запаянные стеклянные ампулы. Концентрация вещества, заключенного в ампулу, указывается на этикетке.

Чтобы приготовить раствор из фиксанала, содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу, раствор разбавляют дистилированной водой, доводя его объем до метки. Разбивают ампулу фиксанала с помощью специальных бойков, прилагаемых к фиксаналу. Вставляют один боек в воронку и ударом разбивают дно ампулы. Другим бойком пробивают отверстие сверху. Содержимое ампулы выливается (или высыпается) в мерную колбу. Не изменяя положения ампулы, через верхнее отверстие в ней промывают стенки ампулы струей воды из промывалки. Затем обмывают воронку с бойком. Удалив воронку с ампулой, доводят уровень жидкости в колбе до метки. Колбу закрывают и раствор тщательно перемешивают.

3.1.2 Классификация методов и техника выполнения титриметрических определений

Титриметрическим анализом называется метод количественного анализа, в котором количество анализируемого вещества определяют путем точного измерения объемов реагирующих веществ. Момент окончания реакции, когда взаимодействующие вещества полностью прореагируют, называют *точкой эквивалентности*, так как в этот момент количества прореагировавших веществ строго эквивалентны (равноценны).

Реакции, применяющиеся в титриметрическом анализе, должны удовлетворять следующим требованиям:

1) реакции должны быть необратимыми;

2) момент окончания реакции (точка эквивалентности) должен быть хорошо заметным;

3) реакция должна протекать быстро, практически моментально.

Титриметрический анализ в зависимости от типа используемых химических реакций делят на следующие методы:

1) нейтрализации;

2) оксидиметрии (окислительно-восстановительные);

3) осаждения;

4) комплексообразования;

5) комплексонометрии.

Измерение объемов. Титриметрический анализ основан на точном измерении объемов реагирующих между собой растворов веществ. Международной системой (СИ) в качестве единицы объема принят кубический метр ($м^3$). Для измерения объемов жидкостей пользуются *сосудами* определенной вместимости, называемыми *измерительными.* В метрической системе и в титриметрическом анализе за единицу вместимости принят литр – объем, занимаемый массой чистой воды, равной одному килограмму, при температуре ее наибольшей плотности ($+3{,}98\ ^0C \approx 4^0C$) и нормальном атмосферном давлении.

Для измерения объемов в титриметрическом анализе используют измерительные сосуды: мерные колбы, пипетки, бюретки, цилиндры и мензурки.

Мерные колбы представляют собой плоскодонные сосуды шарообразной или грушевидной формы с узким и длинным горлом, на котором имеется кольцевая метка, обозначающая указанный на колбе объем.

Пипетки – узкие стеклянные трубки, оттянутые с одного конца и расширенные посередине. Метка на трубке означает, что если пипетку заполнить точно до метки, а затем вылить из нее

жидкость, то объем вылитой жидкости будет равен обозначенному на пипетке.

Бюретка представляет собой длинную стеклянную трубку, калиброванную по длине на кубические сантиметры и их доли, снабженную внизу стеклянным краном (либо надевают резиновую трубку с винтовым зажимом или стеклянной бусинкой вместо крана). В случае прозрачных растворов отсчет делают по нижнему кольцу мениска, окрашенные темные растворы – по верхней кольцевой границе.

Техника титрования. При титровании стандартный (титрованный, или рабочий) раствор наливают в бюретку, исследуемый раствор обычно находится в конической колбе. Если титруют не всю растворенную пробу, а только часть ее, то растворенную навеску переносят в мерную колбу, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Из мерной колбы пипеткой отбирают аликвотную (т.е. кратную) часть раствора. Отобранная аликвотная часть раствора будет равна $V_{пипетки}/V_{колбы}$. *Например,* если из мерной колбы вместимостью 250 $см^3$ отбирают пипеткой 25 $см^3$ раствора для титрования, то аликвотная часть раствора составляет 25 $см^3$/250 $см^3$, т.е. 1/10 часть.

В коническую колбу для титрования помещают аликвотную часть анализируемого раствора, добавляют несколько капель раствора индикатора (если необходимо). К раствору в колбе постепенно приливают раствор из бюретки до изменения окраски раствора в колбе. Сначала раствор из бюретки приливают быстро капающими каплями, титруемый раствор непрерывно перемешивают, вращая колбу. По мере титрования рабочий раствор приливают все медленнее и к концу титрования его добавляют по одной капле.

Окраска титруемого раствора должна резко измениться в точке эквивалентности от добавления только одной капли рабочего раствора. Титровать следует «со свидетелем». Для этого берут 40-50 $см^3$ дистиллированной воды, в такую же коническую колбу добавляют одну каплю стандартного раствора и такое же ко-

личество индикатора, какое было добавлено в титруемый раствор. Окраску полученного раствора – «свидетеля» сравнивают с окраской оттитрованного раствора. Чтобы окончательно убедиться в правильности титрования, к оттитрованной жидкости добавляют одну каплю анализируемого раствора. Цвет должен резко измениться. После каждого титрования отсчитывают по шкале бюретки объем израсходованного рабочего раствора и результат отсчета записывают в лабораторный журнал.

Каждый раствор титруют не менее трех раз, причем результаты титрования должны отличаться не более чем на 0,05 $см^3$. концентрацию раствора вычисляют по среднему значению результатов.

Различают *прямое и обратное титрование*. При прямом титровании анализируемый раствор непосредственно титруют стандартным раствором. Обратное титрование применяют тогда, когда анализируемое вещество не реагирует со стандартным раствором или реагирует медленно. В этом случае к раствору прибавляют избыток третьего компонента и оттитровывают стандартным раствором. *Например,* при определении аммиака методом отгонки можно образующийся при взаимодействии с водой раствор гидроксида аммония ($NH_3 + H_2O = NH_4OH$) определить либо прямым титрованием серной кислотой:

$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O,$$

либо поглотить NH_4OH избыточным, но точно измеренным количеством кислоты оттитровать щелочью. К такому способу определения часто прибегают, так как точка эквивалентности при титровании сильной кислоты H_2SO_4 сильным основанием NaOH видна более четко, чем при титровании слабого основания NH_4OH сильной кислотой H_2SO_4.

3.1.3 Расчеты в титриметрическом анализе

По данным, полученным в результате титрования, можно рассчитать количество определяемого вещества и его концентрацию в растворе. Вычисление концентрации анализируемого рас-

твора производится в соответствии с законом эквивалентов по равнению:

$$V_1N_1=V_2N_2.$$

Пример: определить концентрацию NaOH, если на титрование 20 *см*^{3} этого раствора пошло 40 *см*^{3} H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1 *моль/дм*^{3}.

$$N_X = V_1N_1/V_2 = 40\cdot0,1/20 = 0,05н.$$

Молярная концентрация эквивалента раствора NaOH составляет 0,05 *моль/дм*^{3}. При вычислениях по титру пользуются формулой:

$$X = (TV_x/q)\cdot100,$$

где Т-титр по определяемому веществу, *г/см*^{3};

V_x – объем стандартного раствора, пошедшего на титрование, см^3;

q – навеска определяемого вещества, *г*;

X – массовая доля определяемого элемента, %.

Если определение проводилось из аликвотной части раствора, в формулу вводится аликвотный множитель

$$a = V_{колбы}/V_{пипетки}.$$

3.1.4 Метод нейтрализации

Методом нейтрализации называется метод титриметрического анализа, основанный на применении реакции взаимодействия ионов водорода и гидроксила:

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

По мере приливания к кислоте раствора щелочи степень кислотности титруемого раствора изменяется, и реакция среды переходит из кислой в нейтральную, а затем в щелочную, следовательно pH титруемого раствора зависит от объема прилитого раствора щелочи и его концентрации. Эту зависимость удобно выражать графически, откладывая по одной оси координат значения pH, а по другой – соответствующие им объемы щелочи.

Кривая, выражающая изменение значения pH титруемого раствора в зависимости от объема прилитого рабочего раствора, называется кривой титрования.

Для построения кривой титрования готовят сетку и по оси абсцисс откладывают объемы прилитого рабочего раствора в кубических сантиметрах, а по оси ординат – pH. Горизонтальную линию, проходящую через точку, соответствующую pH=7, называют *линией нейтральности*, а вертикальную, проходящую через точку эквивалентности - *линией эквивалентности*.

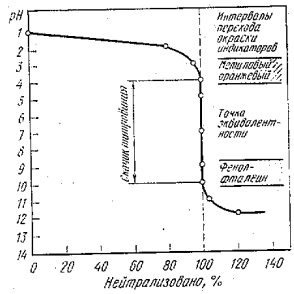

Рис.3.1.- Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Построить кривую титрования – это значит нанести на график следующие точки:

1) исходную точку титрования, соответствующую значению pH титруемого раствора до начала титрования. Эта точка находится на вертикальной линии, соответствующей 0 $см^3$ рабочего раствора;

2) точку эквивалентности, показывающую, при каком значении pH должно быть закончено титрование. Эта точка лежит на линии эквивалентности (линии, проходящей через точку, соответствующую объему рабочего раствора, израсходованного на титрование);

3) промежуточные точки кривой, показывающие, как изменяется pH раствора в процессе титрования.

Форма кривой титрования будет определяться характером взаимодействия титруемого и рабочего растворов, т.е. силой

кислоты и основания. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием приведена на рис. 3.1 и 3.2*а*. Эта кривая характеризуется следующими особенностями:

1) исходная точка титрования лежит в сильнокислой среде;

2) точка эквивалентности ТЭ лежит на линии нейтральности (pH=7);

3) в процессе титрования pH изменяется очень медленно. Резкое изменение начинается только при приливании последней 0,1 части рабочего раствора;

4 скачок титрования велик.

Точка эквивалентности – точка при титровании, в которой количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества.

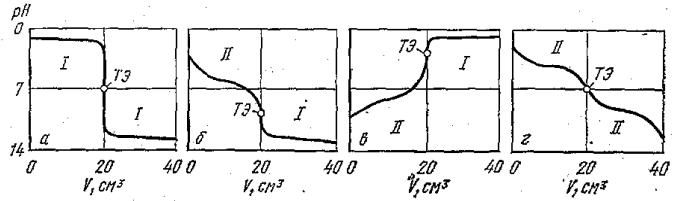

Рис. 3.2.- Кривые титрования:
а)сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой;
г) слабой кислоты слабым основанием

Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием представлена на рис. 3.2*б*. Исходная точка титрования лежит в менее кислой среде. Средняя часть кривой титрования является более пологой, чем на кривой титрования сильной кислоты сильным основанием, скачок титрования невелик.

Характерные признаки кривой титрования слабого основания сильной кислотой, представленной на рис. 3.2*в* следующие: исходная точка лежит в слабощелочной среде; точка эквивалентности лежит в слабокислой среде; средняя часть кривой пологая; скачок титрования небольшой (от pH=4 до pH=6).

При титровании слабого основания слабой кислотой (рис.

3.2*г*) pH титруемого раствора изменяется настолько постепенно, что установить точку эквивалентности практически невозможно, так как отсутствует скачок титрования, поэтому такое титрование никогда не применяют.

Момент окончания титрования (точку эквивалентности) устанавливают по изменению цвета кислотно-основного индикатора. Индикатор следует выбирать в соответствии с кривой титрования таким образом, чтобы скачок титрования соответствовал интервалу перехода индикатора в точке эквивалентности. Учитывая, что в различных случаях титрования в зависимости от силы кислоты и щелочи pH раствора в момент эквивалентности имеет различные значения (равно 7, больше или меньше 7) в зависимости от условий титрования следует применять различные индикаторы, как показано в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Условия титрования и применяемые индикаторы

Условия титрования	pH в момент эквивалентности	Применяемый индикатор
1	2	3
Сильную кислоту титруют сильным основанием	7	Метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин
Сильное основание титруют сильной кислотой	7	Метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин
Слабую кислоту титруют сильным основанием	>7 (слабощелочная среда)	Фенолфталеин
Слабое основание тируют сильной кислотой	<7 (слабокислая среда)	Метиловый красный, метиловый оранжевый

3.1.5 Жесткость воды

Жесткость воды определяется содержанием в ней растворимых солей магния и кальция: гидрокарбонатов, сульфатов и хло-

ридов. Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. При кипячении воды гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2,$$
$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + H_2O + CO_2,$$

поэтому карбонатную жесткость почти полностью устраняется кипячением воды. Эту *жесткость* называют *временной* или *устранимой* и обозначают $Ж_в$. За единицу жесткости принимают 1 *мг-экв* солей магния и кальция, содержащихся в 1 *л* воды.

Некарбонатная жесткость воды обусловлена присутствием в ней сульфатов и хлоридов кальция и магния. При кипячении они остаются в растворе, поэтому такую *жесткость* называют *постоянной* или *некарбонатной*. При анализе воды обычно определяют общую жесткость $Ж_0$ (определяют комплексонометрическим методом) и карбонатную, а по разности между общей и карбонатной определяют некарбонатную $Ж_п$:

$$Ж_0 = Ж_в + Ж_п;\ Ж_п = Ж_0 - Ж_в.$$

Карбонатную (временную) жесткость воды определяют путем титрования стандартным раствором серной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Кислота нейтрализует только гидрокарбонаты кальция и магния:

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O + 2CO_2;$$
$$Mg(HCO_3)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Количество израсходованной на титрование кислоты эквивалентно количеству солей, определяющих карбонатную жесткость титруемой воды.

Выполнение анализа:

Для анализа отбирают мерной колбой 100 $см^3$ водопроводной и кипяченной воды в коническую колбу на 250 $см^3$, прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и оттитровывают 0,1*н* кислотой до появления неисчезающей бледно-розовой окраски.

Обработка результатов:

Жесткость воды рассчитывают по основной формуле титриметрического анализа: $N_1V_1=N_2V_2$.

Принимая во внимание, что жесткость вычисляется в *мг-экв/л*, т.е. $Ж_в = N_1/1000$, получим

$$Ж_в = (N_k V_k / V_{H_2O}) \cdot 1000,$$

где $N_к$ – нормальность кислоты;

$V_к$ – количество кислоты, пошедшей на титрование, $см^3$;

V_{H_2O} – объем титруемой воды, $см^3$.

Если кислота 0,1*н.,* а $V_{H_2O} = 100$ $см^3$, $Ж_в = V_к$, т.е. жесткость воды численно равна количеству раствора кислоты, израсходованной на титрование ($см^3$).

Отчет: в отчете о проделанной работе следует изложить сущность метода определения временной жесткости воды и привести полученные результаты. Оформить отчет (приложение). Ответить на вопросы.

Вопросы:

1. Что такое титрование?
2. Что такое эквивалент?
3. Молярная масса эквивалента?
4. Способы выражения концентраций
5. Что такое нормальный раствор?
6. Титр раствора?
7. Методы титриметрического анализа?
8. Техника титрования.
9. Метод нейтрализации.

4. Лабораторная работа №2
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: определение щавелевой кислоты путем титрования стандартным раствором перманганата калия.

Реактивы и материалы: перманганат калия, 0,1*М* раствор, приготовленный из фиксанала; серная кислота, 2*М* раствор; пипетки на 20 $см^3$; бюретки на 25 $см^3$; мерный цилиндр на 10 $см^3$.

4.1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1.1 Методы оксидиметрии

Окислительно-восстановительные методы титриметрического анализа, объединяемые общим названием *оксидиметрия*, основана на применении окислительно-восстановительных реакций. Рабочими растворами в оксидиметрии являются растворы окислителей или восстановителей.

Количественной характеристикой интенсивности окислительно-восстановительного процесса является разность окислительно-восстановительных потенциалов (в вольтах) реагирующих между собой систем. Окислительно-восстановительный потенциал системы, измеренный при условии, что концентрации (активности) ионов восстановленной и окисленной форм равны единице, называют *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом системы.* Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от концентрации ионов окисленной и восстановленной форм выражают уравнением Нернста:

$$E = E^0 + (0{,}059/n)\lg[\text{окисл}]/[\text{восс}],$$

где [окисл] и [восс] – концентрации ионов окисленной и восстановленной форм системы;

n – число получаемых (или теряемых) электронов при превращении окисленной формы в восстановленную (или наоборот).

Если концентрации окисленной и восстановленной форм будут равны, то второе слагаемое уравнения Нернста обратится в нуль и при этом $E=E^0$, т.е. окислительно-восстановительный потенциал системы будет равен ее стандартному потенциалу (приводятся в справочных таблицах).

Окислительный потенциал системы будет меняться в процессе титрования, так как будет изменяться концентрация окислительной и восстановленной форм. *Например*, если осуществляется реакция $Fe^{+3} + e \rightarrow Fe^{+2}$, электродный потенциал системы $E = E^0 + 0{,}059\lg[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$. С увеличением концентрации Fe^{+3} окислительный потенциал системы возрастает. Предположим, что отношение концентраций $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$ станет равным 10, тогда $E = E^0 + 0{,}059\lg10 = E^0 + 0{,}059B$. Если $[Fe^{+3}]$ возрастет в 100 раз $E = E^0 + 0{,}059\lg100 = E^0 + 0{,}12B$.

Во время титрования окислительно-восстановительный потенциал системы будет меняться, пока не будет достигнута точка эквивалентности. Для определения конечной точки титрования в оксидиметрии применяют либо окислительно-восстановительные индикаторы, либо индикатором служит сам реактив. если титрованный раствор реактива сильно окрашен (как, например раствор $KMnO_4$) и окраска его исчезает при взаимодействии с титруемой жидкостью, то конечная точка титрования отмечается появлением окраски избытка реактива (розовая окраска анионов MnO_4^-). Избыток раствора перманганата, требуемый для получения окраски конечной точки титрования, можно определить путем проведения холостого опыта и вычесть из объема раствора, израсходованного на титрование.

При титровании йодом конечную точку можно определять по появлению индикатор, который добавляют к концу титрования, - крахмал, образующий с йодом адсорбционное соединение, обладающее интенсивным синим цветом.

Иногда в титруемый раствор вводят специфические для него индикаторы. При титровании йонов Fe^{+3} восстановителем (например $TiCl_3$) в качестве индикатора прибавляют KNCS или

NH_4NCS, которые образуют с ионами Fe^{+3} в кислой среде красный комплекс тиоцианат железа $Fe(NCS)_3$.

Окислительно-восстановительным индикатором может служить вещество, существующее в двух формах: окисленной и восстановленной, имеющих различные окраски. Реакция окисления-восстановления индикатора должна быть обратимой:

$$Ind_{окис} + ne \rightleftarrows Ind_{восс},$$

где $Ind_{окис}$ – окисленная форма индикатора, имеющая иную окраску по сравнению с восстановленной формой $Ind_{восс}$;
такими индикаторами являются фенантролин, дифениламин (восстановленная форма дифениламина бесцветная, окисленная окрашена в синий цвет).

Система каждого окислительно-восстановительного индикатора имеет определенный стандартный потенциал (например, для дифениламина он равен +0,76*В*). Окислительно-восстановительный индикатор должен быть подобран таким образом, чтобы окисление индикатора, сопровождающееся изменением цвета, происходило только после того, как будет окислено определяемое вещество. Эквивалент окисляющегося (или восстанавливающегося) вещества – такая условная частица данного вещества, которая в данной единичной химической реакции может присоединить один электрон, или высвободить его, или быть каким-то другим образом эквивалентной одному электрону. Чтобы вычислить молярную массу эквивалента окислителя или восстановителя, нужно знать число электронов, участвующих в данной окислительно-восстановительной реакции. *Например*, если Mn^{+7} переходит в Mn^{+4} (в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в нейтральной среде), в реакции участвуют три электрона, т.е. молярная концентрация эквивалента будет составлять 1/3 молярной массы: С (1/3 $KMnO_4$). Если Mn^{+7} переходит в Mn^{+2}, в реакции окисления-восстановления, протекающей в кислой среде, участвуют 5 электронов, значит, молярная концентрация эквивалента перманганата калия составляет 1/5 молярной массы, т.е. С (1/5 $KMnO_4$).

4.1.2 Перманганатометрия

Перманганатометрией называют метод, в котором главным рабочим раствором является раствор перманганата калия $KMnO_4$. В молекуле $KMnO_4$ марганец находится в максимальной положительной степени окисления +7, следовательно, в окислительн0-восстановительных реакциях $KMnO_4$ будет всегда окислителем (так как может принимать электроны, восстанавливаясь). Однако количество принятых электронов в зависимости от условий реакции может быть разным, следовательно, разной будет и молярная масса вещества эквивалента, что представлено в таблице 4.1.

Таблица 4.1. – Окислительный эквивалент $KMnO_4$ в различной среде

Среда	Продукт восстановления	Степень окисления в восстановительной форме	Число преобретаемых электронов	Молярная масса окислительного эквивалента
Кислая	Mn^{+2}	+2	5	Э=М/5
Нейтральная	MnO_2	+4	3	Э=М/3
Щелочная	Mn_4^{-2}	+6	1	Э=М/1

Практически окисление перманганатом в аналитической химии проводят преимущественно в кислой среде, поэтому основное уравнение перманганатометрии имеет следующий вид:

$$Mn_4^- + 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O.$$

Стандартный потенциал этой системы, равный +1,52*В*, значительно выше, чем других систем, поэтому перманганат в кислой среде способен окислять очень многие вещества.

Пример: для приготовления 1 л раствора $KMnO_4$, содержащего 0,1 молярной массы эквивалента С (1/5 $KMnO_4$), взвешивают 3,16 *г* $KMnO_4$, растворяют в 100 $см^3$ прокипяченной и охлажденной воды, дают отстояться, декантируют в чистую склянку, и так до тех пор, пока не будет израсходован 1 *л* воды. Склянку с раствором оставляют на неделю, за это время $KMnO_4$ окислит все

случайные органические примеси и MnO_2 осядет на дно склянки. Хорошо отстоявшийся раствор не меняет титра в течение многих месяцев. После длительного отстаивания раствора $KMnO_4$ сливают его с осадка и приступают к установке титра.

Удобнее готовить стандартный раствор $KMnO_4$ из фиксанала. Запаянная ампула обычно содержит 0,1 молярной массы эквивалента С (1/5 $KMnO_4$), ее содержимое растворяют в 1 *л*. полученный раствор имеет молярную концентрацию вещества эквивалента С (1/5 $KMnO_4$)=0,1 *моль/дм*^{3}.

Для установки титра $KMnO_4$ используют $Na_2C_2O_4$ или щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Взаимодействие между щавелевой кислотой и $KMnO_4$ протекает по уравнению

$$5\ H_2C_2O_4 + KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Разность окислительно-восстановительных потенциалов этой реакции определяют вычитанием из стандартного потенциала системы MnO_4^-/Mn^{+2} (+1,52*B*) стандартного потенциала системы $2CO_2/C_2O_4^{-2}$ (-0,48*B*): +1,52 – (-048) = 2,01*B*. Большая разность потенциалов показывает, что реакция протекает достаточно энергично.

Уравнение реакции взаимодействия перманганата с оксалат-ионами отражает только начальное и конечное состояния системы. Действительное течение процесса более сложное. На скорость течения этой реакции каталитическое влияние оказывают ионы Mn^{+2}. Пока в растворе отсутствуют эти ионы или их еще мало, реакция идет очень медленно. По мере накопления ионов Mn^{+2} течение реакции ускоряется до почти мгновенного взаимодействия. Все продукты этой реакции бесцветны, кроме красно-фиолетового раствора $KMnO_4$. Окончание реакции сопровождается появлением бледно-розовой окраски раствора от капли непрореагировавшего раствора $KMnO_4$, не исчезающей в течение 30*с*. Титрование проводят в сернокислой среде, раствор подогревают до 60-70^{0}С (не допускают кипения раствора во избежания разложения оксалат-иона).

Выполнение анализа:

Отбирают пипеткой 20 *см*^{3} анализируемого раствора щавелевой кислоты в коническую колбу для титрования, добавляют мерным цилиндром 10 *см*^{3} 2*М* раствора H_2SO_4, подогревают раствор до 60-70^{0}С (не доводит до кипения) и титруют горячий раствор 0,1*н* раствором перманганата калия до появления слаборозовой окраски, не исчезающей в течение 30*с*. Титрование повторяют трижды, результатом является среднее из трех параллельных определений, отличающихся между собой не более чем на 0,05 *см*^{3}.

Обработка результатов:

Нормальность щавелевой кислоты вычисляют по формуле

$$N = N_1V_1/V_2,$$

где N_1 – нормальность раствора $KMnO_4$ (0,1);

V_1 – количество $KMnO_4$, пошедшего на титрование щавелевой кислоты, *см*^{3};

V_2 – объем щавелевой кислоты, взятой для анализа (20 *см*^{3}).

Отчет: следует указать сущность перманганатометрического метода определения щавелевой кислоты. Оформить отчет (приложение). Ответить на вопросы.

Вопросы:

1. Каков окислительно-восстановительный потенциал системы перманганата калия – оксалат-ион? Как его рассчитать?

2. Составить уравнение электронного баланса для реакции взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой.

3. Определить эквивалентную массу окислителя и восстановителя реакции взаимодействия $KMnO_4$ и $H_2C_2O_4$.

4. Как определяется эквивалентная точка реакции взаимодействия $KMnO_4$ и $H_2C_2O_4$?

5. Какие существуют способы определения эквивалентной точки при окислительно-восстановительной реакции?

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задача 1. Вычислить молярную концентрацию, титр и молярную концентрацию эквивалента раствора, содержащего 5,3 *г* Na_2CO_3 в 1 $дм^3$ раствора?

Задача 2. Титр раствора H_2SO_4 0,0049 $г/см^3$. Вычислить молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора.

Задача 3. Какую массу навески NaOH следует взять для приготовления 1 $дм^3$ раствора с титром 0,004 $г/см^3$.

Задача 4. Какая масса навески буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ необходима для приготовления 0,5 $дм^3$ 0,1 $моль/дм^3$ раствора?

Задача 5. Какой объем раствора HCl с массовой долей 20,39% и $\rho = 1{,}1$ $г/см^3$ следует взять для приготовления 1 $дм^3$ 0,2 $моль/дм^3$ раствора?

Задача 6. Какой объем 1 $моль/дм^3$ раствора NaOH необходимо добавить к 1 $дм^3$ 0,1 $моль/дм^3$ раствора NaOH, чтобы получить 0,25 $моль/дм^3$ раствор?

Задача 7. В каком соотношении по массе и объему следует смешивать растворы азотной кислоты с массовыми долями 22,80% ($\rho = 1{,}330$ $г/см^3$) и 14% ($\rho = 1{,}080$ $г/см^3$), чтобы получить раствор с массовой долей 20%?

Задача 8. Рассчитать титр раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента $C(1/2\ H_2SO_4) = 0{,}1008$ $моль/дм^3$.

Задача 9. Вычислить титр 0,09980 $моль/дм^3$ раствора гидроксида натрия.

Задача 10. Вычислить массу 1-яблочной кислоты в 200 $см^3$ раствора, титр 0,490 $мг/см^3$. ($HOOCCHOHCH_2COOH$).

Задача 11. Титр раствора КОН 5,727 $мг/см^3$. Рассчитать титр раствора КОН по H_2SO_4.

Задача 12. Навеска двуводной щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ ($m = 0{,}6320$ *г*) растворена в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$. Найти молярную концентрацию эквивалента и титр полученного раствора.

Задача 13. Титр раствора NaOH 3,998 *мг/см*^{3}. Вычислить титр раствора NaOH по HCl.

Задача 14. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора H_2SO_4, плотность ρ = 1,090 *г/см*^{3}.

Задача 15. Титр раствора HCl по K_2O 4,906 *мг/см*^{3}. Рассчитать титр раствора HCl.

Задача 16. Рассчитать массовую долю 1,0 *моль/дм*^{3} раствора NaOH, ρ = 1,042 *г/см*^{3}.

Задача 17. Вычислить молярную концентрацию раствора HCl, ρ = 1,108 *г/см*^{3}, V = 50 *см*^{3}.

Задача 18. Содержимое фиксанала (0,1 *моль* NaOH) растворено в мерной колбе вместимостью 500 *см*^{3}. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

Задача 19. До какого объема следует разбавить 0,5 *дм*^{3} 0,2 *моль/дм*^{3} раствора HNO_3, чтобы получить раствор с титром 6,3 *мг/см*^{3}?

Задача 20. Вычислить молярную концентрацию и титр раствора полученного смешиванием 550 *см*^{3} 0,1925 *моль/дм*^{3} раствора HCl и 50 *см*^{3} раствора HCl с титром 23,7 *мг/см*^{3}.

Задача 21. До какого объема следует разбавить 0,50 *дм*^{3} 0,50 *моль/дм*^{3} раствора KOH для получения раствора с титром 5,6 *мг/см*^{3}?

Задача 22. Какой объем 0,01 *моль/дм*^{3} раствора можно приготовить из 1,76 г аскорбиновой кислоты $C_6H_8O_6$?

Задача 23. До какого объема следует разбавить 0,20 *дм*^{3} 0,25 *моль/дм*^{3} раствора CH_3COOH, чтобы получить раствор с титром 6,1 *мг/см*^{3}?

Задача 24. Рассчитать массу навески безводной щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$), необходимую для приготовления 0,50 *дм*^{3} раствора с титром 9,850 *мг/см*^{3}.

Задача 25. Какой объем воды следует добавить к 0,5 *дм*^{3} 0,5 *моль/дм*^{3} раствора HCOOH, чтобы получить раствор с титром 4,6 *мг/см*^{3}?

Задача 26. Вычислить массу навески карбоната натрия, необходимую для приготовления 250 *см*^{3} раствора с концентрацией $C(1/2Na_2CO_3) = 0{,}015$ *моль/дм*^{3}.

Задача 27. Какой объем воды следует добавить к 1 *дм*^{3} 0,53 *моль/дм*^{3} раствора аммиака для получения 0,50 *моль/дм*^{3} раствора?

Задача 28. Какой объем раствора HCl ($\rho = 1{,}190$ *г/см*^{3}) требуется для приготовления 1 *дм*^{3} 0,1 *моль/дм*^{3} раствора?

Задача 30. Какой объем раствора аммиака (массовая доля 30%, $\rho = 0{,}892$ *г/см*^{3}) требуется для приготовления 2 *дм*^{3} 0,02 *моль/дм*^{3} раствора?

Задача 31. В каком массовом соотношении следует смешать растворы NaOH с массовыми долями 40 и 15%, чтобы получить раствор с массовой долей 25%.

Задача 32. Рассчитать объем раствора орто-фосфорной кислоты (массовая доля 24,07%, $\rho = 1{,}140$ *г/см*^{3}), необходимый для приготовления 1,5 *дм*^{3} раствора с титром 0,327 *мг/см*^{3}.

Задача 33. В каком массовом соотношении следует смешать растворы серной кислоты с массовыми долями 30 и 10%, чтобы получить раствор с массовой долей 20%.

Задача 34. Какой объем раствора аммиака (массовая доля 26%, $\rho = 0{,}9$ *г/см*^{3}) следует прибавить к 1 *дм*^{3} 0,57 *моль/дм*^{3} раствора, чтобы получить раствор с концентрацией 2 *моль/дм*^{3}?

Задача 35. Вычислить объем 2 *моль/дм*^{3} раствора HCl, необходимый для приготовления 0,01 *дм*^{3} 0,50 *моль/дм*^{3} раствора.

Задача 36. Какой объем 3 *моль/дм*^{3} раствора NaOH требуется для приготовления 500 *см*^{3} 0,25 *моль/дм*^{3} раствора?

Задача 37. Вычислить массовую долю лимонной кислоты ($C_3H_4OH(COOH)_3$) в растворе, полученном смешиванием 300 *г* раствора этой кислоты с массовой долей 25% и 400 *г* раствора кислоты с массовой долей 40%.

Задача 38. Вычислить объем раствора H_2SO_4 (массовая доля 40,25%, $\rho = 1{,}305$ *г/см*^{3}), необходимый для приготовления 1 *дм*^{3} раствора с концентрацией $C(1/2\ H_2SO_4) = 0{,}1$ *моль/дм*^{3}.

Задача 39. Рассчитать массовую долю сернистого ангидрида (SO_2) в мелассе, 500 *г* которой содержат 0,71 *г* SO_2.

Задача 40. Какой объем 1 *моль/дм*^{3} раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) требуется для приготовления 200 *см*^{3} раствора с титром 6,05 *мг/см*^{3}?

Задача 41. Какой объем 0,1 *моль/дм*^{3} раствора можно приготовить из 200 *см*^{3} раствора азотной кислоты с массовой долей 19,19% и ρ = 1,110 *г/см*^{3}?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии/ М.: Высш.шк.,2002.- 412 с.
2. ГороховскаяВ. И. Аналитическая химия/ Сопин В.Ф.; Будников Г.К.- Казань: 2000.- 465 с.
3. Коган Р. М. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа/ Ляпков А. А.- Томск: 1997.- 55 с.
4. Кутуров М. В. Химический контроль и техника анализов/ Иваново: 2001.- 68 с.
5. Аналитическая химия/ Новосибирск: 2000.- 54 с.
6. Коренман Я. И. Задачник по аналитической химии/ Суханов П. Т.; Калинкина С. П.- Воронеж: 2001.- 336 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Оформление отчета лабораторных работ

Отчет лабораторных работ оформляется в тетрадке, и включает следующее:

1. Номер лабораторной работы, название и дата
2. Схема реакции
3. Перечень оборудования и реактивов, используемых в лабораторной работе
4. Схема установки, на которой проводится лабораторная работа
5. Описание эксперимента
6. Обработка результатов
7. Вывод по работе