

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Тамбовский государственный технический университет"

М.И. Лебедева, И.В. Якунина

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано Учёным советом университета  
в качестве учебного пособия  
для студентов нехимических специальностей

*Под общей редакцией М.И. Лебедевой*



---

Тамбов  
• Издательство ФГБОУ ВПО "ТГТУ" •  
2011

УДК 543(076.5)  
ББК Г4я73-5  
Л33

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент  
ФГБОУ ВПО "ТГУ им. Г.Р. Державина"  
*С.В. Романцова*

Доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВПО "ТГТУ"  
*А.Б. Климиник*

Л33

**Лебедева, М.И.**

Аналитическая химия : практикум / М.И. Лебедева, И.В. Якунина : под общ. ред. М.И. Лебедевой. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО "ТГТУ", 2011. – 80 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-1026-1.

Содержит теоретическое введение о методах качественного и количественного анализа, облегчающее усвоение материала, подробное описание методик выполнения лабораторных работ, контрольные вопросы.

Предназначен для студентов нехимических специальностей.

УДК 543(076.5)  
ББК Г4я73-5

**ISBN 978-5-8265-1026-1**

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тамбовский государственный технический университет" (ФГБОУ ВПО "ТГТУ"), 2011

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА</b> .....	6
1.1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....	6
1.1.1. Классификация методов анализа .....	6
1.1.2. Способы выполнения аналитической реакции .....	7
1.1.3. Сигналы методов качественного анализа .....	8
1.1.4. Классификация аналитических реакций .....	8
1.1.5. Реакции, используемые в аналитической химии .....	9
1.1.6. Аналитическая классификация катионов и анионов .....	10
1.1.7. Схема анализа по идентификации неизвестного вещества	11
Лабораторная работа 1. РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В РАСТВОРЕ .....	11
Лабораторная работа 2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ .....	16
<b>2. МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ</b> .....	20
Лабораторная работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ .....	20
<b>3. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ</b> .....	29
Лабораторная работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ .....	30
<b>4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ</b> .....	33
Лабораторная работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧ- НЫХ ВЕЩЕСТВ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИ- ЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....	35
<b>5. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ</b> .....	38
Лабораторная работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧ- НЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ- ВОССТАНОВЛЕНИЯ .....	40
<b>6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b> .....	46
Лабораторная работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH И СОДЕРЖАНИЯ ЩЁЛОЧИ В РАСТВОРАХ ПОТЕНЦИО- МЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ .....	48

<b>7. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА .....</b>	<b>50</b>
Лабораторная работа 8. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ .....	52
<b>8. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ .....</b>	<b>54</b>
Лабораторная работа 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИ- ЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВОЛЬТ-АМПЕРОМЕТРИИ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ...	55
<b>9. ОПТИЧЕСКИЕ (СПЕКТРАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....</b>	<b>58</b>
Лабораторная работа 10. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕ- ЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА	63
<b>10. ХРОМАТОГРАФИЯ .....</b>	<b>66</b>
Лабораторная работа 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕ- СКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕ- ЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ .....	67
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>72</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>72</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>73</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Основой экологического мониторинга является совокупность различных химических наук, каждая из которых нуждается в результатах химического анализа, поскольку химическое загрязнение – основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на природу. Целью аналитической химии становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах. Ими являются природные и сточные воды различного состава, донные отложения, атмосферные осадки, воздух, почвы, биологические объекты.

*Аналитическая химия – это наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры.* Она является научной основой химического анализа.

*Химический анализ – это получение опытным путем данных о составе и свойствах объектов.* Впервые это понятие научно обосновал Р. Бойль в книге "Химик – скептик" (1661) и ввёл термин "анализ".

Аналитическая химия базируется на знаниях, полученных при изучении курсов: неорганической, органической, физической химии; физики и математики.

Цель изучения аналитической химии – освоение современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач. Тщательный и постоянный контроль производства и объектов окружающей среды основан на достижениях аналитической химии. В. Оствальд писал: "Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она даёт возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречает постоянную заботу о себе...".

Данное учебное пособие составлено применительно к стандартам и учебным программам по аналитической химии и физико-химическим методам анализа специальностей Тамбовского государственного технического университета.

Длительное время в аналитической химии господствовали так называемые "классические" методы анализа. Анализ рассматривался как "искусство" и резко зависел от "рук" экспериментатора. Технический прогресс требовал более быстрых, простых методов анализа. В настоящее время большинство массовых химических анализов выполняется с помощью полуавтоматических и автоматических приборов. При этом цена оборудования окупается его высокой эффективностью.

В настоящее время необходимо применять мощные, информативные и чувствительные методы анализа, чтобы контролировать концентрации, меньшие ПДК. В самом деле, что означает нормативное "отсутствие компонента"? Может быть, его концентрация настолько мала, что его традиционным способом не удаётся определить, но сделать это всё равно нужно. Действительно, *охрана окружающей среды – вызов аналитической химии*. Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК.

## 1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

### 1.1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На всех стадиях любого производства осуществляется *технический контроль, т.е. проводятся работы по контролю качества продукции в ходе технологического процесса с целью предотвращения брака и выпуска продукции, соответствующей ТУ и ГОСТам*.

*Технический анализ* делится на *общий* – анализ веществ, встречающийся на всех предприятиях (анализ  $H_2O$ , топлива, смазочных материалов) и *специальный* – анализ веществ, встречающихся только на данном предприятии (сырьё, полупродукты, отходы производства, конечный продукт).

С этой целью ежедневно тысячи химиков-аналитиков выполняют миллионы анализов согласно соответствующему международному ГОСТу.

*Методика анализа* – *подробное описание выполнения аналитических реакций с указанием условий их выполнения*. Её задачей является овладение навыками эксперимента и сущностью аналитических реакций.

Методы аналитической химии основаны на различных принципах.

#### 1.1.1. Классификация методов анализа

1. *По объектам анализа*: неорганический и органический.

2. *По цели*: качественный и количественный.

*Основоположником качественного анализа считают* английского учёного *Роберта Бойля*, который впервые описал методы обнаружения  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$ -ионов с помощью  $Ba^{2+}$  и  $Ag^+$ -ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус).

Однако аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия М.В. Ломоносовым закона сохранения веса веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике. Таким образом, *М.В. Ломоносов – основоположник количественного анализа*.

*Количественный анализ* позволяет установить количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ. В отличие от качественного анализа количественный анализ даёт возможность определить содержание отдельных компонентов анализируемого вещества или общее содержание определяемого вещества в исследуемом объекте.

Методы качественного и количественного анализа, позволяющие определить в анализируемом веществе содержание отдельных элементов, называют *элементным анализом*; функциональных групп – *функциональным анализом*; индивидуальных химических соединений, характеризующихся определённой молекулярной массой, – *молекулярным анализом*.

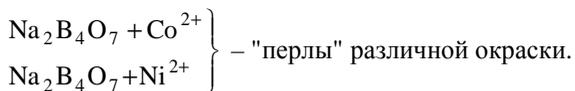
Совокупность разнообразных химических, физических и физико-химических методов разделения и определения отдельных структурных (фазовых) составляющих гетерогенных систем, различающихся по свойствам и физическому строению и ограниченных друг от друга поверхностями раздела, называют *фазовым анализом*.

3. *По способу выполнения*: химические, физические и физико-химические методы.

4. *По массе пробы*: макро – (0,1...1,0 г); полумикро – (0,01...0,10 г); микро – (0,001...0,010 г); ультрамикрoанализ – (< 0,001 г).

### 1.1.2. Способы выполнения аналитической реакции

В основе аналитических методов – получение и измерение *аналитического сигнала*, т.е. любое проявление химических и физических свойств вещества в результате протекания химической реакции. Аналитические реакции можно проводить "сухим" и "мокрым" путём. Так, реакции окрашивания пламени ( $\text{Na}^+$  – жёлтый;  $\text{Sr}^{2+}$  – красный;  $\text{Ba}^{2+}$  – зелёный), образование окрашенных "перлов" буры осуществляются "сухим" путём.



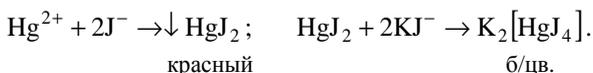
Чаще всего аналитические реакции проводят в растворах. Анализируемый объект (индивидуальное вещество или смесь веществ) может находиться в любом агрегатном состоянии (твёрдом, жидком, газообразном). Объект для анализа называется *образцом* или *пробой*. Один и тот же элемент в образце может находиться в различных химических формах. Например:  $\text{S}^0$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и т.д. В зависимости от цели и задачи анализа после перевода в раствор пробы проводят *элементный анализ*

(определение общего содержания серы) или *фазовый анализ* (определение содержания серы в каждой фазе или в её отдельных химических формах).

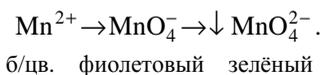
Выполняя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо строго соблюдать определённые условия её протекания (температура, pH раствора, концентрация) с тем, чтобы она протекала быстро и имела достаточно низкий предел обнаружения.

### 1.1.3. Сигналы методов качественного анализа

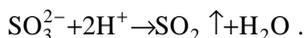
#### 1. Образование или растворение осадка



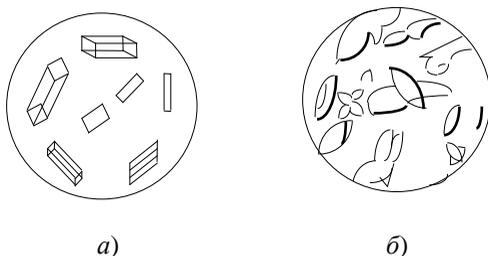
#### 2. Появление, изменение, исчезновение окраски раствора (цветные реакции)



#### 3. Выделение газа



#### 4. Реакции образования кристаллов строго определённой формы (микрорисаллоскопические реакции), рис. 1.1.



**Рис. 1.1. Вид кристаллов  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ :**

*a* – медленная кристаллизация;  
*б* – быстрая кристаллизация

#### 5. Реакции окрашивания пламени.

### 1.1.4. Классификация аналитических реакций

Все аналитические реакции можно классифицировать по цели или кругу объектов, для которых используются эти реакции.

1. *Групповые реакции*, когда один и тот же реактив реагирует с группой ионов, давая одинаковый сигнал. Так для отделения группы ионов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ) используют реакцию их с  $\text{Cl}^-$ -ионами, при этом образуются белые осадки  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

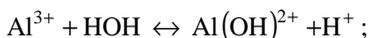
2. *Избирательные (селективные) реакции*. Пример: йодокрахмальная реакция. Для этих целей используют органические реагенты. Пример: диметилглиоксим +  $\text{Ni}^{2+}$  → образование ало-красного осадка диметилглиоксимата никеля.

Изменяя условия протекания аналитической реакции, можно неизбирательные реакции сделать избирательными. Пример: если реакции  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  +  $\text{Cl}^-$  проводить при нагревании, то  $\text{PbCl}_2$  не осаждается, так как он хорошо растворим в горячей воде.

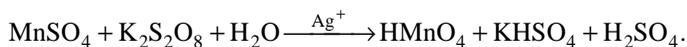
3. *Реакции комплексообразования*, используемые для целей маскирования мешающих ионов. Пример: для обнаружения  $\text{Co}^{2+}$  в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$  с помощью  $\text{KSCN}$ , реакцию проводят в присутствии  $\text{F}^-$ -ионов. При этом  $\text{Fe}^{3+} + 4\text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_4]^-$ ,  $K_{\text{н}} = 10^{-16}$ , поэтому ионы  $\text{Fe}^{3+}$  закомплексованы и не мешают определению  $\text{Co}^{2+}$ -ионов.

### 1.1.5. Реакции, используемые в аналитической химии

1. *Гидролиз* (по катиону, аниону, катиону и аниону)



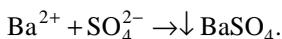
2. *Реакции окисления-восстановления*



3. *Реакции комплексообразования*



4. *Реакции осаждения*



### 1.1.6. Аналитическая классификация катионов и анионов

Аналитическая классификация катионов приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Аналитическая группа	Катионы	Групповой реагент	Аналитическая форма
<i>Кислотно-основная</i>			
I	$K^+, Na^+, NH_4^+$	–	–
II	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$H_2SO_4$	$MeSO_4 \downarrow$
III	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}$	$NaOH_{изб.}$ $NH_4OH_{изб.}$	$MeO^{n-}$ $Me(OH)_m \downarrow$
IV	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Zn^{2+}$	$NaOH_{изб.}$ $NH_4OH_{изб.}$	$Me(OH)_m \downarrow$
V	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}$	$NaOH_{изб.}$ $NH_4OH_{изб.}$	$Me(OH)_m \downarrow$ $[Me(NH_3)_4]^{2+}$
VI	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	HCl	$Me_nCl_m \downarrow$
<i>Сероводородная</i>			
I	$K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}$	–	–
II	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH + NH_4Cl, pH \sim 9$	$MeCO_3 \downarrow$
III	$Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}$	$(NH_4)_2S + NH_4OH + NH_4Cl, pH \sim 9$	$Me(OH)_m \downarrow$ $MeS \downarrow$
IV	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Hg^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$H_2S \rightarrow HCl, pH \sim 0,5$	$MeS \downarrow$
V	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	HCl	$MnCl_m \downarrow$

Представим классификацию анионов на примере группового реагента  $BaCl_2$ .

I группа – растворимые соли бария:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $SCN^-$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $BrO_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ .

II группа – малорастворимые соли бария:  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ .

### 1.1.7. Схема анализа по идентификации неизвестного вещества

1. Окраска сухого вещества:
  - чёрная: FeS, PbS, Ag<sub>2</sub>S, HgS, NiS, CoS, CuO, MnO<sub>2</sub> и др.;
  - оранжевая: Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> и др.;
  - жёлтая: CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HgO, CdS;
  - красная: Fe(SCN)<sub>3</sub>, Co<sup>2+</sup>;
  - синяя: Cu<sup>2+</sup>.
2. Окраска пламени.
3. Проверка на кристаллизационную воду.
4. Действие кислот на сухую соль (газ?).
5. Подбор растворителя (при комнатной температуре, при нагревании) H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, "царская водка", сплавление с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и последующее выщелачивание.

*Следует помнить, что практически все нитраты, все соли калия, натрия и аммония растворимы в воде!*
6. Контроль pH раствора (только для растворимых в воде объектов).
7. Предварительные испытания (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).
8. Обнаружение группы катионов, анионов.
9. Обнаружение катиона.
10. Обнаружение аниона.

### Лабораторная работа 1

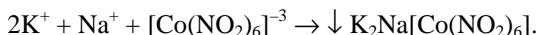
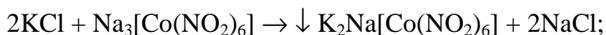
#### РЕАКЦИИ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В РАСТВОРЕ

*Цель работы:* качественные реакции обнаружения различных ионов с целью их последующей идентификации из смеси.

*Приборы и реактивы:* штатив с пробирками, стеклянная палочка с впаянной платиновой проволокой, спиртовка, соли калия, натрия, стронция, бария и другие.

#### **О п ы т 1.** Обнаружение K<sup>+</sup>-ионов.

1. К нейтральному или уксуснокислому раствору соли калия прибавьте равный объём раствора гексанитрокобальтата натрия и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадает жёлтый кристаллический осадок двойной соли гекса-нитрокобальтата натрия-калия:

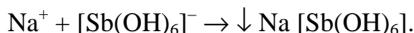


Реакцию желательно проводить при  $\text{pH} = 3$ , что соответствует разбавленным растворам уксусной кислоты, ни в коем случае  $\text{pH}$  не должен быть более семи.

2. Прокалите стеклянную палочку с впаянной в неё платиновой проволокой, опустите её в раствор хлорида калия или наберите на неё немного твёрдой соли. Внесите проволоку вместе с каплей раствора или частицами соли калия в бесцветное пламя спиртовки. Пламя окрасится в характерный фиолетовый цвет.

**Опыт 2.** Обнаружение  $\text{Na}^+$ -ионов.

1. К нейтральному раствору соли натрия добавьте равный объём раствора  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом выпадет белый кристаллический осадок:

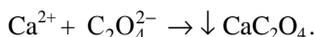
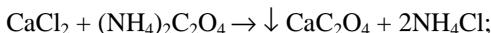


Реакцию следует проводить в строго нейтральной среде.

2. Летучие соединения натрия окрашивают пламя в характерный жёлтый цвет (см. опыт 1 (2)).

**Опыт 3.** Обнаружение  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов.

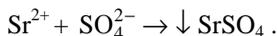
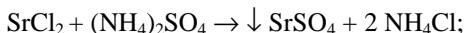
Налейте в пробирку раствор соли кальция и добавьте уксусной кислоты до кислой реакции ( $2-3 \text{ см}^3$ )  $\text{pH} < 7$ . Реакцию среды проверьте при помощи метилового красного. Добавьте по каплям раствор оксалата аммония. При этом из концентрированного раствора сразу, а из разбавленного постепенно выпадает белый кристаллический осадок оксалата кальция:



Ионы магния, бария, стронция мешают обнаружению кальция ионов этой реакцией, так как они тоже образуют малорастворимые осадки соответствующих оксалатов.

**Опыт 4.** Обнаружение  $\text{Sr}^{2+}$ -ионов.

1. Налейте в пробирку  $2 - 5 \text{ см}^3$  раствора соли стронция и прибавьте по каплям столько же раствора сульфата аммония или серной кислоты. При этом выпадет белый осадок сульфата стронция:

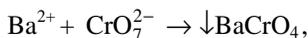
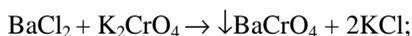


В качестве реагента можно использовать гипсовую воду. Эту реакцию следует проводить при нагревании с насыщенным раствором осадителя.

2. Летучие соли стронция окрашивают пламя в карминово-красный цвет (опыт 1 (2)).

### Опыт 5. Обнаружение $\text{Ba}^{2+}$ -ионов.

1. В пробирку с раствором соли бария прибавьте 2–3  $\text{см}^3$  раствора хромата или дихромата калия. Нагрейте пробирку на водяной бане. При этом выпадает жёлтый кристаллический осадок:



или  $2\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow 2\text{BaCrO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl};$



Реакцию следует проводить в слабокислой среде при  $\text{pH} = 3 \dots 5$ . При осаждении в кислой среде раствором дихромата калия рекомендуется добавлять ацетат натрия. Катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  должны отсутствовать, так как они мешают определению.

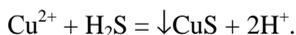
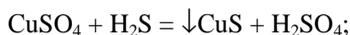
2. Соли бария окрашивают пламя в жёлто-зелёный цвет (см. опыт 1 (2)).

### Опыт 6. Обнаружение $\text{Cu}^{2+}$ -ионов.

1. В пробирку с раствором сульфата меди (II) прибавьте избыток разбавленного раствора аммиака. При этом образуется растворимое комплексное соединение сине-фиолетового цвета:



2. Налейте в пробирку 1–2  $\text{см}^3$  раствора соли меди (II) и добавьте несколько капель раствора сероводородной воды, сульфида аммония или натрия. При этом выпадает чёрный осадок сульфида меди (II):



### Опыт 7. Обнаружение $\text{Ag}^+$ -ионов.

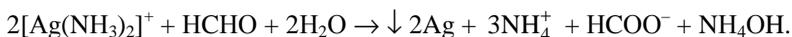
1. Поместите в пробирку 1–2  $\text{см}^3$  раствора нитрата серебра и прилейте несколько капель раствора соляной кислоты или хлорида натрия. При этом выпадает белый творожистый осадок, который темнеет на свету вследствие частичного восстановления ионов серебра до металлического серебра.

С полученным осадком проделайте следующие опыты.

Прибавьте к отдельной порции осадка несколько капель азотной кислоты – осадок не растворяется. К другой порции осадка прибавьте несколько капель гидроксида аммония – осадок растворяется. Напишите уравнение соответствующей реакции.

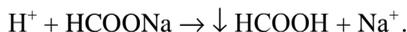
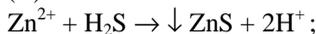
2. В пробирку с раствором, содержащим ионы серебра, добавьте 5 – 7 капель гидроксида аммония и столько же раствора формалина. Про-

бирку опустите в тёплую воду, наблюдайте образование на стенках пробирки блестящего зеркала металлического серебра:



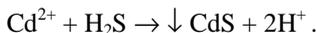
**Опыт 8.** Обнаружение  $\text{Zn}^{2+}$ -ионов.

Налейте в пробирку 2–3 см<sup>3</sup> раствора соли цинка (II), добавьте 1–2 см<sup>3</sup> формиатной буферной смеси ( $\text{HCOOH}$ – $\text{HCOONa}$ ) и прилейте свежеприготовленный раствор сероводородной воды. При этом выпадает белый осадок сульфида цинка (II):



**Опыт 9.** Обнаружение  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов.

В пробирку с раствором соли кадмия (II) прилейте 1 см<sup>3</sup> разбавленной соляной кислоты и 1–2 см<sup>3</sup> сероводородной воды. При этом выпадает осадок сульфида кадмия (II) жёлто-канареечного цвета:

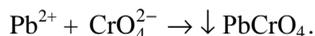


**Опыт 10.** Обнаружение  $\text{Hg}^{2+}$ -ионов.

Налейте в пробирку 1–2 см<sup>3</sup> раствора нитрата ртути (II) и добавьте несколько капель йодида калия. При этом выпадает красный осадок йодида ртути (II), растворимый в избытке реактива. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

**Опыт 11.** Обнаружение  $\text{Pb}^{2+}$ -ионов.

1. В пробирку с раствором нитрата свинца (II) добавьте раствор хромата калия. При этом выпадает жёлтый осадок хромата свинца (II):



Хромат свинца (II) в отличие от хромата бария растворяется в сильных щелочах с образованием плюмбита свинца. Напишите уравнение второй реакции.

2. В пробирку с 1–2 см<sup>3</sup> раствора нитрата свинца (II) добавьте столько же растворов уксусной кислоты и йодида калия. При этом образуется жёлтый осадок йодида свинца (II). После оседания осадка слейте с него жидкость методом декантации, прибавьте к нему 2–3 см<sup>3</sup> разбавленной уксусной кислоты и прокипятите. Потом добавьте горячую воду до полного растворения осадка и содержимое пробирки медленно охладите. При этом выделяются золотисто-жёлтые кристаллы йодида свинца (II).

**Опыт 12.** Обнаружение  $\text{Cr}^{3+}$ -ионов.

Налейте в пробирку 1–2 см<sup>3</sup> раствора соли хрома (III), добавьте такие же объёмы растворов пероксида водорода и гидроксида натрия. Нагрейте

смесь до кипения. При этом происходит окисление  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{CrO}_4^{2-}$  и окраска из зелёно-фиолетовой переходит в жёлтую. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 13.** Обнаружение  $\text{Mn}^{2+}$ -ионов.

В пробирку внесите небольшое количество порошка сурика или диоксида свинца и добавьте  $3 \text{ см}^3$  концентрированной азотной кислоты (тяга!) и 8 – 10 капель раствора сульфата марганца (II). Осторожно нагрейте раствор до кипения. После охлаждения разбавьте раствор равным объёмом воды и дайте раствору отстояться. Какой цвет имеет раствор над осадком? Напишите уравнение реакции.

**Опыт 14.** Обнаружение  $\text{Fe}^{2+}$ -ионов.

В пробирку с раствором соли Мора прибавьте несколько капель раствора красной кровяной соли. Наблюдайте образование турнбулевой сини. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 15.** Обнаружение  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов.

1. В пробирку с подкисленным раствором соли железа (III) прибавьте по каплям раствор жёлтой кровяной соли. При этом происходит образование тёмно-синего осадка берлинской лазури. Напишите уравнение реакции.

2. В пробирку с раствором соли железа (III) прибавьте по каплям раствор роданида калия или аммония. Напишите уравнение реакции образования роданида железа (III) кроваво-красного цвета.

**Опыт 16.** Обнаружение  $\text{Co}^{2+}$ -ионов.

Поместите в пробирку  $1\text{--}2 \text{ см}^3$  соли кобальта (II), прибавьте несколько капель концентрированного раствора роданида аммония и содержимое пробирки тщательно перемешайте. При этом образуется комплексное соединение  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ . К полученному раствору добавьте немного смеси диэтилового эфира с амиловым спиртом и тщательно перемешайте. При этом роданидный комплекс кобальта переходит в слой органического растворителя, окрашивая его в интенсивно-синий цвет.

**Опыт 17.** Обнаружение  $\text{Ni}^{2+}$ -ионов.

В стакан налейте  $50 \text{ см}^3$  воды, 5–6 капель раствора сульфата никеля (II), столько же концентрированного раствора аммиака и прибавьте по каплям при энергичном перемешивании водно-спиртовый раствор диметилглиоксима. Образуется розово-красный осадок диметилглиоксимата никеля (II).

**Опыт 18.** Обнаружение  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ -ионов.

В две пробирки с растворами хлорида и йодида калия добавьте раствор нитрата серебра (примерно  $1/3$  от объёма растворов соли). Наблюдайте образование белого и жёлтого осадков.

Добавьте в обе пробирки с осадками избыток раствора аммиака и перемешайте. Обратите внимание, что осадок хлорида серебра полностью растворяется в аммиаке, в йодид серебра – практически не растворяется. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

**Опыт 19.** Обнаружение  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов.

Поместите в пробирку 1 см<sup>3</sup> раствора сульфата натрия и прибавьте столько же раствора хлорида бария. Наблюдайте образование кристаллического осадка сульфата бария. Растворяется ли осадок в соляной кислоте?

**Опыт 20.** Обнаружение  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов.

Карбонаты и гидрокарбонаты при взаимодействии с кислотами выделяют диоксид углерода. В пробирку с раствором карбоната калия или натрия добавьте немного раствора соляной или серной кислоты. Наблюдайте выделение диоксида углерода. Проверьте, что и нерастворимый карбонат кальция при взаимодействии с кислотой выделяет диоксид углерода. Напишите уравнения реакций.

**Опыт 21.** Обнаружение  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов.

В пробирку с раствором сульфита (гидросульфита) натрия или калия прибавьте 2–3 см<sup>3</sup> раствора соляной (серной) кислоты. Выделение удушливого сернистого газа свидетельствует о присутствии в растворе  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов. Напишите уравнение реакции.

**Опыт 22.** Обнаружение  $\text{NO}_3^-$ -ионов.

В сухую пробирку поместите 0,5 см<sup>3</sup> раствора дифениламина, добавьте 4–5 капель концентрированной серной кислоты и 3–4 капли раствора нитрата калия. Быстро окисляясь в кислой среде под действием  $\text{NO}_3^-$ -ионов, дифениламин образует соединение синего цвета.

## *Лабораторная работа 2*

### **ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Цель работы:* исследование качественного состава вещества.

*Приборы и реактивы:* штатив с пробирками, стеклянная палочка с впаянной платиновой проволокой, горелка (спиртовка).

### **Методические указания**

Приступая к исследованию химического состава данного вещества, необходимо сначала его рассмотреть и подготовить соответствующим образом к анализу и лишь после этого приступить к установлению его

химического состава. Сначала проводят предварительные испытания, а затем переходят к систематическому анализу катионов и анионов.

### **Опыт 1.** Предварительные испытания.

1. *Внешний вид вещества.* Обратите внимание на следующие свойства вещества:

а) сухое вещество, раствор или раствор с осадком дан для анализа;  
б) цвет вещества. Большинство солей катионов металлов, расположенных в I и II группах периодической системы, бесцветны. Голубая окраска раствора или твёрдого вещества свидетельствует о наличии ионов меди (II), зелёная – никеля (II), розовая – кобальта (II) и т.д.;

в) структура (кристаллическое или аморфное вещество). Рекомендуется исследовать вещество под микроскопом.

2. *Окрашивание пламени.* Помните, что окрашивание пламени – весьма чувствительная реакция, но по одному положительному эффекту окрашивания пламени нельзя судить о присутствии обнаруживаемого иона.

3. *Определение pH раствора.* Кислая среда исходного раствора свидетельствует о наличии кислот, кислых солей или солей, гидролизующихся по катиону, щелочная – о наличии гидроксидов или солей, гидролизующихся по аниону.

4. *Действие на анализируемое вещество разбавленными растворами кислот.* Выделение газа без запаха (в случае твёрдого вещества, сопровождающиеся шипением) свидетельствует о наличии  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов, выделение душистого газа –  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов.

5. *Отношение вещества к растворяющим агентам: воде, уксусной кислоте, соляной кислоте.* Определение растворимости веществ проводится с малыми количествами исследуемого вещества. Для определения количественного состава вещества по растворимости в воде используйте таблицу растворимости.

Нерастворимы в воде, но мало растворяются в уксусной и соляной кислотах, карбонаты кальция, стронция и бария. Хроматы стронция и бария нерастворимы в уксусной кислоте, но хорошо растворимы в соляной кислоте. Сульфаты бария и стронция нерастворимы в кислотах.

Если вещество частично растворимо в воде, то определите pH водной вытяжки.

### **Опыт 2.** Систематический ход анализа вещества.

Приготовьте раствор исследуемого вещества в воде, уксусной или соляной кислоте (в зависимости от того, в чём вещество растворяется) и приступайте к анализу раствора.

*Предварительные испытания* на  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ -ионы. Анализ начинайте с обнаружения катионов.

### *Обнаружение катионов.*

1. К исследуемому раствору прилейте 3 см<sup>3</sup> раствора нитрата аммония и 1–2 см<sup>3</sup> раствора сульфида аммония. Если образуется осадок, то в растворе присутствуют катионы: Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>.

В этом случае в отдельных пробах раствора частными реакциями, установите наличие того или иного катиона (см. лаб. работу 1). Если осадка с сульфидом аммония не образовалось, раствор исследуйте по п. б.

2. К другой части исследуемого раствора прилейте 1 – 2 см<sup>3</sup> раствора карбоната натрия; если образуется осадок, то в растворе присутствуют катионы: Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>. Докажите присутствие этих катионов частными реакциями.

Если при добавлении карбоната натрия осадок не образуется, то в растворе могут находиться лишь ионы Na<sup>+</sup> или K<sup>+</sup>.

3. Катионы Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> откройте частными реакциями в отдельных порциях раствора.

В случае, если катионы не обнаружены, а реакция раствора кислая, то исследуемое вещество представляет собой кислоту.

*Обнаружение анионов.* Для обнаружения анионов в отдельных порциях раствора проведите реакции на Cl<sup>-</sup>, Γ<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. На основании проделанных реакций сделайте вывод о наличии того или иного аниона в растворе.

Если указанных выше анионов не обнаружено и реакция среды щелочная, то в растворе присутствуют OH<sup>-</sup>-ионы.

Сделайте вывод о составе анализируемого вещества, учитывая результаты предварительных испытаний. Например, если найдены катионы Na<sup>+</sup> и анионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, то анализируемая соль имеет формулу NaNO<sub>3</sub>.

**Пример.** Дано кристаллическое вещество зеленого цвета. Требуется определить, какие элементы входят в состав исследуемого вещества.

По внешнему виду можно предположить, что в состав вещества входят ионы Ni (II).

#### *Предварительные испытания:*

1. *Окрашивание пламени.* Исследование вещества по п. 1б не дало положительных результатов, следовательно, вещество не содержит солей, окрашивающих пламя в характерные цвета.

2. *Получение окрашенных перлов буры.* Соли и оксиды некоторых металлов при сплавлении в петле платиновой проволоки с бурой (Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O) и последующем охлаждении полученного сплава образуют характерно окрашенные перлы.

3. *Обнаружение NH<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>-ионов.*

#### *Систематический ход анализа.*

4. *Обнаружение катионов.* К небольшой части полученного раствора прилейте раствор нитрата аммония и по каплям раствор сульфида ам-

мония. Выпадает чёрный осадок, следовательно, в растворе присутствует один из катионов, осаждаемых сульфидом аммония.

В отдельной порции раствора проведите реакцию на ионы  $\text{Ni}^{2+}$  (реактив Чугаева). Выпадение ало-красного осадка подтверждает наличие ионов никеля (II) в растворе.

5. *Обнаружение анионов.* Для обнаружения анионов в отдельных порциях раствора проведите реакции на ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . При действии на анализируемый раствор раствором хлорида бария выпадает кристаллический осадок, нерастворимый в минеральных кислотах, следовательно, в растворе присутствуют  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы.

На основании проведённых исследований сделайте заключение, что анализируемое вещество представляет собой сульфат никеля (II) ( $\text{NiSO}_4$ ).

### Контрольная задача

Получите у преподавателя исследуемое вещество. Проведите анализ вещества и сдайте преподавателю отчёт по следующей форме:

1. Номер анализируемой соли.
2. Методика анализа.
3. Обнаружены: катион, анион.
4. Состав соли (солей).

### Контрольные вопросы

1. На чём основаны: а) химические методы анализа; б) физические методы анализа; в) физико-химические методы анализа?
2. Перечислите преимущества и недостатки химических методов анализа.
3. Что такое титрование?
4. Что такое скачок титрования?
5. Сформулируйте закон эквивалентов и дайте его математическое описание.
6. Что такое осаждаемая и гравиметрическая форма?
7. В каком году и кем был предложен спектральный анализ?
8. Перечислите области применения люминесцентного анализа.
9. Где используется денсиметрия и рентгеноструктурный анализ?
10. Перечислите преимущества и недостатки атомно-абсорбционного метода.
11. Что является основой физико-химических методов анализа?
12. Достоинства гибридных методов анализа.
13. Объясните экономичность инструментализации химико-аналитических лабораторий.

14. Предложите метод количественного определения  $\text{PO}_4^{3-}$ -ионов с использованием реакции осаждения.

15. Почему при определении  $\text{SO}_4^{2-}$  осаждаемая и гравиметрическая формы одинаковы ( $\text{BaSO}_4$ ), а при определении  $\text{Al}^{3+}$  осаждаемая и гравиметрическая формы разные?

## 2. МЕТОДЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Основным уравнением процесса нейтрализации является взаимодействие  $\text{H}^+$ -ионов с ионами  $\text{OH}^-$ , сопровождающееся образованием слабого электролита  $\text{H}_2\text{O}$ :



Методы нейтрализации позволяют количественно определять кислоты, гидроксиды и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с гидроксидами и кислотами, а также смеси кислот и гидроксидов.

Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение pH титруемого раствора по мере добавления к нему стандартного раствора кислоты или щелочи. На основании кривых титрования проводят выбор индикатора, что является самым важным в методе нейтрализации.

Момент эквивалентности устанавливают индикаторным методом по изменению окраски индикатора, 1–2 капли которого добавляют в титруемый раствор, или pH-метрически.

### *Лабораторная работа 3*

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

*Цель работы:* теоретическое обоснование выбора метода количественного определения различных объектов окружающей среды, привитие навыков работы с аналитическими весами, приготовления и стандартизации растворов. Использование полученных экспериментальных данных для анализов.

*Приборы и реактивы:* весы технические и аналитические, ареометр, штатив, бюкс, бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>, мерные цилиндры вместимостью 25 – 50 и 100 см<sup>3</sup>, колба для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup>, мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>, пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>, воронка.

*Растворы:* HCl – концентрированная и 0,1 М или 0,1 н. раствор HCl, готовят из фиксаля; NaOH – 0,1 и 0,2 М; метилового оранжевого и фенолфталеина –  $\omega = 1\%$ .

### **Опыт 1.** Взвешивание бюкса.

#### *1. На технических одночашечных весах.*

В последнее время в лабораториях аналитической химии для взвешивания с точностью от 0,10 до 0,01 г применяют одночашечные весы. Взвешивание на таких весах занимает очень мало времени. Взвешиваемый предмет помещают на чашку весов и его масса указывается на табло.

#### *2. На демпферных весах.*

Наиболее широкое распространение получили демпферные весы АДВ-200, предназначенные для точных и быстрых взвешиваний в научно-исследовательских и заводских лабораториях. Для ускорения взвешивания весы снабжены демпферами и специальным устройством для механического накладывания и снятия мелких разновесов (10...990 мг) без открывания дверцы. Кроме того, для удобства ведения отсчёта, весы снабжены оптическим приспособлением со световым экраном (вейтографом), на котором видно увеличение изображения микрошкалы. Отсчёт проводится по рискам на экране.

Разновесы достоинством меньше 1 г навешиваются посредством рычагов. Опускание и подъём разновесов осуществляется поворотом двух вращающихся дисков (внешнего и внутреннего), укрепленных на правой стороне футляра весов. На дисках нанесены деления, указывающие массы помещённых на планку весов разновесов. При повороте внешнего диска против стрелки-указателя останавливаются цифры, показывающие массу разновесов достоинством от 100 до 1000 мг; при повороте внутреннего диска – от 10 до 100 мг. Например, если против стрелки-указателя на внешнем диске стоит цифра 5 (500 мг), а на внутреннем 80, то это значит, что на планку весов помещено  $500 + 80 = 580$  мг. Миллиграммы (масса меньше 10 мг) и десятые доли миллиграмма на демпферных весах отсчитывают по освещённой микрошкале. При взвешивании освещение микрошкалы включается автоматически от сети через трансформатор.

### **Правила обращения с аналитическими весами**

1. Приступая к взвешиванию, следует проверить наличие всех разновесов. Все разновесы должны быть расположены в футляре в строгом порядке.

2. Все движения должны быть плавными, без толчков. Прежде всего следует определить нулевую точку.

3. Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а разновесы – на правую (центр чашки).

4. Накладывать и снимать взвешиваемый предмет и разновесы необходимо с арретированных весов, находящихся в нерабочем состоянии.

5. Вращать ручку арретира следует плавно, без резких движений.

6. Разновесы берут только пинцетом.

7. Каждый анализ должен быть проведён с использованием одних весов и разновесов.

8. После взвешивания и записи массы предмета в журнал необходимо убрать разновесы в футляр.

**Опыт 2.** Приготовление 0,1 н. раствора буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Масса буры, необходимая для приготовления  $100 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора рассчитывается по формуле (2.2) табл. 2.1.

Подставляя известные величины в формулу, получим  $m = 1,9070 \text{ г}$ .

### Порядок выполнения

Взвешивают сначала на технических, а потом на аналитических весах в бюксе примерно 2 г тетрабората натрия. Результаты взвешивания заносят в тетрадь в виде таблицы:

Масса, г	Технические весы	Аналитические весы
Бюкса пустого	$m_1 =$	$m_2 =$
Бюкса с бурой	$m_3 =$	$m_4 =$

Масса буры, г:  $m_4 - m_2 =$

Навеску соли осторожно пересыпают через сухую воронку в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  с сухим горлом. Кристаллы буры, оставшиеся в бюксе и на воронке, количественно смывают в колбу горячей водой. Растворяют соль при перемешивании в горячей воде. После охлаждения до комнатной температуры раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

### Запись результатов опыта и расчёты

Используя выражение титра  $T = \frac{m}{V}$ ,  $\text{г/см}^3$ , вычисляют нормальную концентрацию раствора буры по формуле (2.4) табл. 2.1.

Величина титра и нормальной концентрации должна иметь четыре значащих цифры.

## 2.1. Формулы для вычисления в титриметрическом анализе

Исходные величины	Определение методом		Выражение нормальности (н.) и титра (Т)
	отдельных навесок	пипетирования	
<b>Определение содержания вещества А, г</b>			
<b>1. Прямое титрование</b>			
Молярность (с)	$m = \frac{c_B V_B \mathcal{E}_A}{1000} \quad (2.1)$		
Нормальность стандартного раствора (Н <sub>В</sub> )	$m = \frac{H_B V_B \mathcal{E}_A}{1000} \quad (2.2)$	$m = \frac{H_B V_B \mathcal{E}_B V_{\kappa}}{1000 V_a} \quad (2.3)$	$H_B = \frac{T_B \cdot 1000}{\mathcal{E}_B} \quad (2.4)$ $H_A = \frac{H_B V_B}{V_A} \quad (2.5)$
Титр стандартного раствора (Т <sub>В</sub> )	$m = \frac{\mathcal{E}_A T_B V_B}{\mathcal{E}_B} \quad (2.6)$	$m = \frac{\mathcal{E}_A T_B V_B V_{\kappa}}{\mathcal{E}_B V_a} \quad (2.7)$	$T_B = \frac{H_B \mathcal{E}_B}{1000} \quad (2.8)$
Титр стандартного раствора по определяемому веществу (Т <sub>В/А</sub> )	$m = T_{B/A} V_B \quad (2.9)$	$m = \frac{T_{B/A} V_B V_{\kappa}}{\mathcal{E}_B V_a} \quad (2.10)$	$T_{B/A} = \frac{T_B \mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B} \quad (2.11)$
<b>2. Обратное титрование</b>			
Нормальность стандартных растворов (Н <sub>В1</sub> ; Н <sub>В2</sub> )	$m = \frac{(H_{B1} V_{B1} - H_{B2} V_{B2}) \mathcal{E}_A}{1000} \quad (2.12)$	$m = \frac{(H_{B1} V_{B1} - H_{B2} V_{B2}) \mathcal{E}_A V_{\kappa}}{1000 V_a} \quad (2.13)$	Если $H_B = H_{B1}$ , то $V_B - V_{B1} = V_{B2}$
Титр стандартных растворов (Т <sub>В</sub> ; Т <sub>В1</sub> )	$m = \left( \frac{T_B V_B}{\mathcal{E}_B} - \frac{T_{B1} V_{B1}}{\mathcal{E}_{B1}} \right) \mathcal{E}_A \quad (2.14)$	$m = \left( \frac{T_B V_B}{\mathcal{E}_B} - \frac{T_{B1} V_{B1}}{\mathcal{E}_{B1}} \right) \mathcal{E}_A \frac{V_{\kappa}}{V_a} \quad (2.15)$	$H_{B1} = \frac{T_B \cdot 1000}{\mathcal{E}_{B1}} \quad (2.16)$
<b>Определение содержания вещества А, ω, %</b>			
	$\omega, \% = \frac{m \cdot 100}{a} \quad (2.17)$	$\omega, \% = \frac{m \cdot 100}{a} \quad (2.18)$	

Пр и м е ч а н и е:  $m$  – масса вещества А, г;  $\mathcal{E}$  – масса эквивалента, г/моль;  $V_{\kappa}$  – общий объем раствора, в котором растворена навеска;  $V_a$  – объем аликвотной части;  $a$  – навеска вещества, г.

### Опыт 3. Стандартизация раствора буре по HCl.

#### Порядок выполнения

Стандартизацию раствора буре проводят методом пипетирования, т.е. титрованием определённого объёма стандартного раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  раствором HCl.

Тщательно вымытую, закреплённую строго вертикально в штативе бюретку вместимостью  $25 \text{ см}^3$  дважды промывают небольшими порциями стандартного 0,1 н. раствора HCl. Потом бюретку заполняют раствором кислоты немного выше нулевого деления, следя за тем, чтобы носик бюретки был заполнен раствором. Лишь перед самым началом титрования устанавливают уровень кислоты в бюретке на нулевое деление (нижний мениск).

Чистую пипетку вместимостью  $10 \text{ см}^3$  ополаскивают приготовленным раствором  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Потом отбирают с помощью груши в пипетку  $10 \text{ см}^3$  раствора тетрабората натрия и переносят его в колбу для титрования. Не следует выдувать из пипетки последние капли жидкости, нужно только прикоснуться концом её к стенке колбы.

Добавляют цилиндром примерно  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и 3–4 капли метилоранжа. Тщательно перемешивают раствор и титруют из бюретки раствором HCl до перехода жёлтой окраски в оранжевую. Титрование проводят не менее 2–3 раз до получения воспроизводимых результатов (разница между объёмами титранта не должна превышать  $0,05 \text{ см}^3$ ).

#### Запись результатов опыта и расчёты

Нормальную концентрацию раствора буре вычисляют по формуле (2.5) табл. 2.1.

$$n_A = \frac{n_B V_B}{V_A},$$

где  $n_A$  и  $n_B$  – нормальные концентрации растворов HCl и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , моль/дм<sup>3</sup>;  $V_A$  – средний объём раствора HCl, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_B$  – объём раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , взятый для титрования, см<sup>3</sup>.

#### Опыт 4. Определение содержания NaOH.

Раствор NaOH поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха, превращаясь в  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Для предотвращения этой реакции следует соблюдать следующие правила: раствор щёлочи разбавляют водой, свободной от  $\text{CO}_2$ , т.е. прокипячённой и охлажденной в сосуде, имеющем поглотительную трубку с натронной известью. Быстро переносят раствор пипеткой в коническую колбу и тотчас же титруют его кислотой, избегая сильного перемешивания. Для титрования берут 4–5 капель фенолфталеина, так как небольшие

количества его могут обесцвечиваться под действием воздуха. Заканчивать титрование нужно медленно, чтобы вместо  $\text{NaHCO}_3$  не образовалась угольная кислота.

### Порядок выполнения

Получают у лаборанта анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ . Доводят раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой  $10 \text{ см}^3$  аликвоты в колбу для титрования, добавляют около  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды цилиндром и 4–5 капель фенолфталеина, который окрасит раствор в малиновый цвет. Титруют раствором  $\text{HCl}$  до обесцвечивания, которое должно произойти от одной капли кислоты. Записывают в журнал объём раствора кислоты, пошедший на титрование.

Титрование повторяют 2–3 раза и для расчётов берут среднее значение объёма.

### Запись результатов опыта и расчёты

Массу  $\text{NaOH}$ , содержащегося в растворе, рассчитывают по формуле (2.3) табл. 2.1:

$$m = \frac{nV\mathcal{E}_A}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a},$$

где  $m$  – масса  $\text{NaOH}$ , г;  $n$  – нормальная концентрация титранта ( $\text{HCl}$ ), моль/ $\text{дм}^3$ ;  $V$  – объём титранта,  $\text{см}^3$ ;  $\mathcal{E}_A$  – масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;  $V_K$  – объём раствора в мерной колбе,  $\text{см}^3$ ;  $V_a$  – объём аликвотной части,  $\text{см}^3$ .

Определяют абсолютную ( $a$ ) и относительную ( $e$ , %) ошибку опыта:

$$a = m_{(\text{NaOH})_{\text{теор}}} - m_{(\text{NaOH})_{\text{практ}}};$$

$$e, \% = \frac{a}{m_{(\text{NaOH})_{\text{теор}}}} \cdot 100 \ \%.$$

Проанализируйте причины отклонения экспериментальных данных от теоретически рассчитанных.

**Опыт 5.** Определение временной жёсткости воды.

При титровании воды раствором  $\text{HCl}$  в присутствии метилового оранжевого протекают реакции:



## Порядок выполнения

Отбирают мерным цилиндром определённый объём воды (100, 50 см<sup>3</sup>) в колбу для титрования. Если взято для анализа 50 см<sup>3</sup> воды, то в колбу для титрования добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2–3 капли метило-оранжа и титруют раствором HCl до появления оранжевой окраски. Титрование повторяют 2–3 раза.

## Запись результатов опыта и расчёты

Временную жёсткость воды рассчитывают по формуле (2.1)

$$Ж = \frac{nV \cdot 1000}{V_1}, \quad (2.1)$$

где Ж – жёсткость воды, мэкв/дм<sup>3</sup>; n – нормальная концентрация раствора HCl, моль/дм<sup>3</sup>; V – объём раствора HCl, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>; V<sub>1</sub> – объём исследуемой воды, см<sup>3</sup>.

### Опыт 6. Определение кислотности хлеба.

50 г ржаного хлеба, взвешенного на технических весах, помещают в стакан (колбу), заливают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Дают постоять несколько минут, фильтруют раствор через ватный фильтр в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Снова заливают содержимое стакана дистиллированной водой и фильтруют методом декантации в мерную колбу. Доводят объём раствора в колбе дистиллированной водой до метки. Пипеткой отбирают 25 см<sup>3</sup> водной вытяжки в колбу для титрования, добавляют около 80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и титруют в присутствии фенолфталеина стандартным раствором NaOH до появления слабого розового окрашивания. Титрование проводят 2–3 раза.

## Запись результатов опыта и расчёты

Кислотность хлеба выражают в градусах кислотности (K°), который соответствует 1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию кислот в 100 г хлеба. Расчёт проводят по формуле (2.2):

$$K^\circ = 2V_n \frac{V_k}{V_a}, \quad (2.2)$$

где V – объём раствора NaOH, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>; n – концентрация NaOH, моль/дм<sup>3</sup>; V<sub>к</sub> – объём мерной колбы, см<sup>3</sup>; V<sub>а</sub> – объём водной вытяжки, см<sup>3</sup>.

### **Опыт 7.** Определение кислотности молока.

Кислотность молока определяют в градусах Терпера. Один градус кислотности соответствует 1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию кислот в 100 см<sup>3</sup> молока. Различное по качеству молоко имеет следующую кислотность: свежее – 16...22°; несвежее – 23° и более.

Молоко, разбавленное водой или с примесью содой, имеет кислотность меньше 16°.

Кислотность молока, поступающего в продажу, не должна превышать 21°.

### **Порядок выполнения**

В колбу для титрования отбирают 10 см<sup>3</sup> исследуемого молока, добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 4–5 капель фенолфталеина. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют стандартным раствором NaOH до слабо-розового окрашивания. Титрование проводят 2–3 раза.

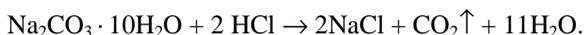
### **Запись результатов опыта и расчёты**

Объём раствора NaOH (см<sup>3</sup>), пошедший на титрование, умноженный на 10 (в пересчёте на 100 см<sup>3</sup> молока), даёт кислотность молока в градусах Терпера. Если концентрация раствора NaOH не равна 0,1 дм<sup>3</sup>, то объём раствора NaOH в пересчёте на 0,1 моль/дм<sup>3</sup> будет составлять

$$V \cdot 0,1 \text{ см}^3.$$

**Опыт 8.** Определение содержания Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в технической кальцинированной соде (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O).

При титровании кальцинированной соды раствором HCl в присутствии метилового оранжевого протекает реакция



Масса эквивалента кристаллогидрата соды равна 143 г/моль, а масса эквивалента Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> равна 53 г/моль.

### **Порядок выполнения**

Навеску соды ≈2,5 г взвешивают на технических и аналитических весах, переносят через сухую воронку в мерную колбу (100 см<sup>3</sup>), добавляют ≈80 – 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и растворяют при нагревании. Содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и доводят до

метки (нижний мениск) дистиллированной водой. После тщательного перемешивания раствора, отбирают пипеткой  $10 \text{ см}^3$  и переносят в колбу для титрования. Добавляют  $\approx 50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, 2–3 капли метилоранжа и титруют 0,1 н. раствором HCl до появления оранжевой окраски. Определяют объём титранта, пошедший на титрование.

Титрование проводят два раза.

### Запись результатов опыта

Массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  рассчитывают по формулам (2.3) и (2.17) табл. 2.1. Определяют содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исследуемом образце. Рассчитывают абсолютную и относительную погрешность опыта.

### Контрольные вопросы

1. Какие требования предъявляют к реакциям, используемым в титриметрическом анализе?
2. Что такое стандартные растворы? Каковы требования, предъявляемые к исходным стандартным веществам для установки эквивалентной концентрации раствора?
3. В чём сущность методов пипетирования и отдельных навесок?
4. Дайте определения понятий: титр, нормальная концентрация, титр по определяемому веществу.
5. Что называется кривой титрования?
6. Что такое точка эквивалентности? В какой области pH (кислой, нейтральной, щелочной) расположена точка эквивалентности при титровании раствора: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой?
7. Что называется скачком титрования?
8. Что называют интервалом перехода индикатора? Приведите примеры.
9. Ошибки в методе нейтрализации?
10. Что такое временная жёсткость воды и как она определяется?
11. Приведите формулы определения pH растворов слабых кислот и слабых оснований.
12. Что такое аналитический сигнал?
13. Приведите примеры общего и специального технического анализа.
14. Перечислите сигналы методов качественного анализа.
15. Приведите примеры использования реакций гидролиза в аналитической химии.

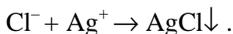
### 3. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

В методах осаждения определяемый компонент какой-либо реакцией переводят в малорастворимое соединение. Образующийся осадок отделяют от раствора, промывают, сушат, прокаливают при высокой температуре и взвешивают. Если химическая формула взвешиваемого соединения известна, легко рассчитать и количество входящего в его состав нужного компонента. Методы очень точны, но длительны и трудоёмки.

Теория гравиметрических методов анализа включает учение об образовании осадков, формулирует требования к гравиметрическим формам и т.д. Основная операция в гравиметрическом анализе – количественное осаждение определяемого компонента. Получаемый осадок должен быть свободен от загрязнений; необходимо, чтобы он легко отделялся от раствора, т.е. отфильтровывался и промывался. Осадок должен либо сам быть соединением постоянного состава, который не трудно взвесить, либо переводиться в такое соединение высушиванием или прокаливанием.

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются константой равновесия – так называемым *произведением растворимости* (ПР). *Это постоянная величина, равная произведению активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.*

**Пример:**



Образуется белый коллоидный осадок AgCl.

В насыщенном водном растворе имеет место



$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-} ,$$

где  $a_{\text{Ag}^+}$  и  $a_{\text{Cl}^-}$  – активности соответствующих ионов;  $[\text{Ag}^+]$  и  $[\text{Cl}^-]$  – равновесные концентрации тех же ионов, моль/дм<sup>3</sup>;  $f_{\text{Ag}^+}$  и  $f_{\text{Cl}^-}$  – коэффициенты активности ионов.

В растворах малорастворимых веществ концентрации ионов малы и мало отличаются от активности ионов, коэффициенты активности близки к 1, следовательно, ПР (AgCl) можно записать в виде следующего выражения:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

В общем виде для малорастворимого электролита  $A_aB_b$ :

$$ПР (A_a B_b) = [A]^a [B]^b .$$

Величины ПР даны в справочных таблицах (прил. 1П).

Осадок выпадает из пересыщенного раствора, т.е. *если произведение концентрации ионов, способных образовывать малорастворимое вещество, больше величины ПР данного вещества.*

Если же *произведение концентраций ионов меньше величины ПР, то осадок не образуется*, а при внесении в такой раствор твёрдого вещества будет наблюдаться его растворение.

## Лабораторная работа 4

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

*Цель работы:* теоретическое обоснование выбора метода количественного определения содержания хлоридов и сульфатов в природных водах с использованием реакций осаждения с целью оценки санитарного состояния водоёмов.

*Приборы и реактивы:* бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>; колба для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup>; пипетка вместимостью 10 и 25 см<sup>3</sup>; цилиндры мерные вместимостью 100, 250, 500 см<sup>3</sup>; стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup>; беззольный фильтр "синяя лента"; водяная или песчаная баня; часовое стекло; тигель; печь муфельная; эксикатор.

*Растворы:* K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – ω = 5,0 %; NaCl – T = 0,823900 мг/см<sup>3</sup>; AgNO<sub>3</sub> 0,014 н. или T(AgNO<sub>3</sub>/Cl<sup>-</sup>) = 0,5000 мг/см<sup>3</sup>; ω = 10,0 %; BaCl<sub>2</sub> – ω = 5,0 %; HCl – концентрации (1 : 5); метилового оранжевого – ω = 0,05 %.

#### **О п ы т 1.** Определение содержания хлоридов.

Важнейшим показателем качества воды является содержание в ней хлоридов. В воде, используемой для водоснабжения, содержание хлоридов не должно превышать 300 мг/дм<sup>3</sup>.

Определение хлоридов основано на реакции  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow \downarrow AgCl$ .

Исследуемую воду титруют раствором нитрата серебра в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии хромата калия. После осаждения Cl<sup>-</sup>-ионов избыток Ag<sup>+</sup>-ионов образует оранжево-красный осадок Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

1. Качественное определение с приближённой количественной оценкой.

В пробирку помещают примерно 5 см<sup>3</sup> исследуемой воды и добавляют 3 – 5 капель нитрата серебра (ω = 10 %). Приблизительное содержание хлоридов определяют по осадку или мути, используя данные табл. 3.1.

### 3.1. Количественное определение с приближённой количественной оценкой

Осадок или муть	Концентрация хлоридов, мг/дм <sup>3</sup>
Опалесценция или слабая муть	1...10
Сильная муть	10...50
Образуются хлопья, но осаждаются не сразу	50...100
Белый объёмистый осадок	более 100

2. Количественное определение.

#### Порядок выполнения

В зависимости от содержания хлоридов, по п. а), отбирают в две колбы по 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды при содержании Cl<sup>-</sup>-ионов не менее 100 мг/дм<sup>3</sup> или 10 – 20 см<sup>3</sup> при содержании Cl<sup>-</sup>-ионов более 100 мг/дм<sup>3</sup>. В последнем случае доводят общий объём до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В колбу добавляют по 1 см<sup>3</sup> раствора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и титруют стандартным раствором AgNO<sub>3</sub> до появления слабо-оранжевого оттенка раствора.

#### Запись результатов опыта и расчёты

Содержание Cl-ионов (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V(\text{AgNO}_3) T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-) \cdot 1000}{V}, \quad (3.1)$$

где  $V(\text{AgNO}_3)$  – объём стандартного раствора нитрата серебра, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-)$  – масса Cl<sup>-</sup>, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора нитрата серебра;  $V$  – объём воды, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

Сделайте вывод о пригодности воды для водоснабжения населения.

**Опыт 2.** Определение содержания сульфат-ионов в воде.

Метод основан на осаждении SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионов в кислой среде хлоридом бария в виде малорастворимого сульфата бария. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают. Концентрация сульфатов в воде допускается до 500 мг/дм<sup>3</sup>.

1. Качественная проба с приближённой количественной оценкой.

В пробирку вносят 10 см<sup>3</sup> исследуемой воды, добавляют 0,5 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:5) и 2 см<sup>3</sup> раствора хлорида бария, полученный раствор перемешивают. Приблизительное содержание сульфатов определяют по осадку или мути, используя данные табл. 3.2.

### 3.2. Количественное определение $\text{SO}_4$ -ионов (приближённое)

Характер осадка	Концентрация сульфатов, $\text{мг/см}^3$
Отсутствие осадка	менее 5
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	5...10
Слабая муть, появляющаяся сразу после добавления хлорида бария	10...100
Сильная муть, быстро осаждающаяся	более 100

#### 2. Гравиметрическое определение.

##### Порядок выполнения

Отмеренный объём воды 500, 250, 100, 50  $\text{см}^3$  в зависимости от предполагаемого содержания сульфатов: меньше 50, 50...100, 200...500, больше 500  $\text{мг/дм}^3$ , соответственно, помещают в стакан, добавляют 2–3 капли метилоранжа и  $\text{HCl}$  (1 : 5) до появления розовой окраски раствора. Нагревают смесь до кипения и упаривают до 50  $\text{см}^3$ . Охлаждают и дают отстояться. При наличии мути или хлопьев раствор фильтруют через беззольный фильтр "синяя лента". Промывают фильтр горячей дистиллированной водой, подкисленной  $\text{HCl}$  (1:5), фильтрат вместе с промывными водами снова упаривают в стакане до 50  $\text{см}^3$ .

В кипящий раствор при помешивании добавляют 10  $\text{см}^3$  горячего раствора  $\text{BaCl}_2$  ( $\omega = 5\%$ ) и раствор с осадком нагревают на водяной или песчаной бане при 80...90 °С. После осветления раствора проверяют полноту осаждения, добавляя 1–2 капли раствора хлорида бария. Отсутствие мути свидетельствует о полном осаждении сульфатов. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают (1–2 ч) на водяной или песчаной бане, после чего оставляют при комнатной температуре до следующего дня. Затем фильтруют раствор через беззольный фильтр "синяя лента", предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Осадок в стакане несколько раз промывают дистиллированной водой методом декантации, отфильтровывая промывную воду через фильтр. Затем количественно переносят на фильтр осадок сульфата бария стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$ -ионы.

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокалённый взвешенный тигель, сушат, обугливают, не допуская воспламенения и прокаливают в муфельной печи при температуре не более 800 °С. Охлаждают в эксикаторе, взвешивают и вновь прокаливают до постоянной массы.

## Запись результатов опыта и расчёты

Содержание сульфатов ( $\text{мг/см}^3$ ) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,4115 \cdot 1000}{V}, \quad (3.2)$$

где  $a, b$  – масса тигля с осадком и пустого тигля, мг; 0,4115 – коэффициент для пересчета сульфата бария на сульфат-ион;  $V$  – объём воды, взятой для определения,  $\text{см}^3$ .

## Контрольные вопросы

1. Как, зная произведение растворимости малорастворимого соединения, вычислить его растворимость?
2. Условия выпадения осадка.
3. Изменится ли растворимость  $\text{AgBr}$  при добавлении в раствор:  
а) 0,1 М  $\text{KBr}$ ; б) 0,1 М  $\text{AgNO}_3$ ?
4. Одинакова ли растворимость  $\text{MgF}_2$  и  $\text{BaCO}_3$ , если известно, что их ПР близки между собой?
5. В каком случае растворимость  $\text{Mg(OH)}_2$  больше: при  $\text{pH} = 7,0$  или при  $\text{pH} = 10,0$ ?
6. Почему  $\text{CaCO}_3$  легко растворяется в уксусной кислоте, а  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  не растворяется в ней, хотя ПР обеих солей близки?
7. Что такое осаждаемая и весовая формы? Приведите примеры.
8. В виде какого соединения –  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  или  $\text{BaSO}_4$  – более целесообразно осаждают  $\text{Ba}^{2+}$ -ионы при их гравиметрическом определении?
9. Какие процессы происходят при созревании кристаллического осадка?
10. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, используемые в гравиметрическом анализе?
11. Охарактеризуйте условия осаждения кристаллического осадка.
12. Что такое коагуляция, пептизация?
13. Адсорбция и её причины.
14. Как проводится очистка осадка от адсорбционных примесей?
15. Выбор промывной жидкости для промывания осадков в гравиметрическом анализе.

## 4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В последние годы успешно развиваются методы титриметрического анализа, основанные на образовании устойчивых комплексных ионов при титровании растворов, содержащих ионы металлов, стандартными растворами комплексонов.



Соотношение устойчивости

$$Me \gamma / Me \text{ Ind} \geq 10^4.$$

В качестве индикаторов в комплексометрии применяют красители: мурексид, кислотный хром тёмно-синий, кислотный хромоген чёрный специальный (эрихром чёрный Т) и др. Последние два в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами внутрикомплексные соединения, окрашенные в вишнёво-красный цвет. В точке эквивалентности вишнёво-красная окраска раствора переходит в синюю.

## Лабораторная работа 5

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Цель работы:* закрепление навыков по приготовлению, стандартизации растворов, а также выбор метода для определения содержания  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ -ионов.

*Приборы и реактивы:* весы аналитические; штатив; воронка; бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>; колба коническая; колбы мерные вместимостью 100, 200, 1000 см<sup>3</sup>; пипетка вместимостью 15 см<sup>3</sup>; цилиндры мерные вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup>; капельница; бидистиллат; трилон Б; сульфат магния (фиксанал); мурексид + NaCl – 1:5 (смесь).

*Растворы:* HCl – 0,1 н.; трилона Б – 0,05 н. и 0,01 н.; аммиачной буферной смеси; NaOH – 2 н.; хром темносинего или эрихром черного Т –  $\omega = 0,1$  %; метилового оранжевого –  $\omega = 0,01$  %, смеси кислот (100 см<sup>3</sup> HCl<sub>(конц)</sub> + 50 см<sup>3</sup> HNO<sub>3(конц)</sub> + 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды), NH<sub>4</sub>OH –  $\omega = 5,0$  %.

**Опыт 1.** Приготовление и стандартизация раствора трилона Б.

Состав трилона Б отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{H}_{14}\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При высушивании этой соли при 120...140 °С получается безводная соль. Обе соли могут служить исходными веществами для приготовления стандартного раствора трилона Б.

Массу трилона Б, необходимую для приготовления 200 см<sup>3</sup> 0,05 н. раствора, рассчитывают по формуле (2.2) табл. 2.1:

$$M_3 (\text{трилона Б}) = \frac{M}{2} = \frac{372,24}{2} = 186,12 \text{ г/моль.}$$

Стандартизацию раствора трилона Б проводят по 0,05 н. раствору MgSO<sub>4</sub>, приготовленному из фиксанала.

### Порядок выполнения

Пипеткой отбирают в коническую колбу 10 см<sup>3</sup> раствора MgSO<sub>4</sub>, добавляют 50 см<sup>3</sup> бидистиллата, 10 см<sup>3</sup> аммиачной буферной смеси и 2–3 капли индикатора. Титруют при непрерывном перемешивании раствором трилона Б до перехода вишнёво-красной окраски в синюю. Под конец титрование проводят медленно. Титрование проводят не менее трёх раз до получения воспроизводимых результатов.

### Запись результатов опыта и расчёты

Нормальную концентрацию комплексона III вычисляют по формуле (2.5) табл. 2.1.

**Опыт 2.** Определение общей жёсткости воды.

### Порядок выполнения

В две колбы отбирают цилиндром требуемый объём воды (50 или 100 см<sup>3</sup>). При исследовании очень жёсткой воды пробу воды предварительно разбавляют и отбирают требуемый объём (5, 10, 20 см<sup>3</sup>) пипеткой. Доводят общий объём в колбе до 100 см<sup>3</sup> бидистиллатом. Потом добавляют 10 см<sup>3</sup> буферной смеси, 3 – 5 капель индикатора и титруют при постоянном перемешивании раствором трилона Б до изменения окраски индикатора. Под конец титрование проводят медленно.

### Запись результатов опыта и расчёты

Жёсткость воды (мэкв/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле (2.1).

**Опыт 3.** Определение содержания Ca<sup>2+</sup>-ионов в воде.

### Порядок выполнения

Предварительно следует определить щёлочность воды. Для этого отбирают в колбу 50 см<sup>3</sup> исследуемой воды, добавляют 50 см<sup>3</sup> бидистиллата, 3–4 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором HCl до появления оранжевой окраски раствора.

В две колбы отбирают цилиндром требуемый объём воды (50 или 100 см<sup>3</sup>). При большем содержании в воде Ca<sup>2+</sup>-ионов пробу воды предварительно разбавляют и отбирают требуемый объём (10, 20 см<sup>3</sup>) пипеткой, доводя каждый раз общий объём раствора до 100 см<sup>3</sup> бидистиллатом. Добавляют эквивалентный объём 0,1 н. раствора HCl, 2 см<sup>3</sup> 2 н. раствора NaOH и на кончике шпателя смесь мурексиды с NaCl. Потом содержимое колбы титруют раствором трилона Б до появления лилового окрашивания раствора.

### Запись результатов опыта и расчёты

Расчёт содержания  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов в воде (мэкв/дм<sup>3</sup>) проводят по формуле (2.1). Содержание  $\text{Mg}^{2+}$ -ионов в воде (мэкв/дм<sup>3</sup>) определяют по разности

$$n(\text{Mg}^{2+}) = \text{Ж}_{\text{общ}} - n(\text{Ca}^{2+}).$$

**Опыт 4.** Определение содержания никеля в нержавеющей стали.

Определение основано на комплексометрическом титровании  $\text{Ni}^{2+}$  ионов трилоном Б в аммиачной среде в присутствии мурексида.

### Порядок выполнения

Навеску стали  $\approx 0,3$  г, взвешенную на аналитических весах, растворяют в 20 см<sup>3</sup> смеси кислот (очень медленно до полного удаления  $\text{NO}_2$  – «лисий хвост»). После охлаждения раствор переносят в мерную колбу (250 см<sup>3</sup>), содержащую 100 см<sup>3</sup> раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Доводят раствор до метки и тщательно перемешивают. *Все эти операции проводят под тягой!* Фильтруют раствор через складчатый фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвотную часть фильтрата (25 см<sup>3</sup>) помещают в колбу для титрования, добавляют  $\approx 50 - 70$  см<sup>3</sup> дистиллированной воды и на кончике шпателя смесь мурексида с  $\text{NaCl}$ . Титруют 0,01 н. раствором трилона Б, приготовленного перед титрованием, до перехода жёлтой окраски в красно-фиолетовую. Титрование проводят 2–3 раза до получения воспроизводимых результатов.

### Запись результатов опыта и расчёты

Массу никеля рассчитывают по формуле (2.10) табл. 2.1, а  $\omega$ , % по формуле (2.17) табл. 2.1. Теоретический титр 0,01 н. раствора трилона Б по никелю равен  $2,936 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>.

Определяют абсолютную и относительную погрешность опыта.

### Контрольные вопросы

1. Какие химические соединения называют комплексными?
2. В чём разница между комплексными соединениями и двойными солями?
3. Дайте определения комплексообразователя, лиганда, координационного числа.
4. Как вычислить заряд комплексного иона? Приведите примеры.
5. Как количественно характеризуют устойчивость комплексного соединения (прил. табл. 2П)?
6. Какое значение имеют комплексные соединения для анализа?

7. Способы обнаружения конечной точки при комплексо-метрическом титровании.

8. Что такое хелаты?

9. Каким требованиям должны удовлетворять металлохромные индикаторы? Напишите уравнения равновесия в растворе эрихром чёрного Т.

10. Как определить содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов в растворе с помощью ЭДТА?

11. Стандартные вещества, используемые для установления концентрации ЭДТА.

12. Что такое донорный атом? Приведите примеры.

13. Объясните почему координационные числа (к.ч.), как правило, чётные?

14. Напишите реакции растворения железа и хрома в  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ .

15. В качестве гидроксида для разделения  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  используют  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а не  $\text{NaOH}$ , почему?

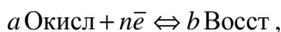
## 5. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Методы окисления-восстановления – титриметрические методы, основанные на использовании реакций окисления-восстановления. К основным достоинствам методов относятся: большая точность, хорошая воспроизводимость, простота и экспрессность, широкий спектр применения, возможность автоматизации и др.

Методы окисления-восстановления классифицируются в зависимости от титранта (стандартного раствора). Например: метод, основанный на окислении перманганатом калия, называют *перманганатометрией*; на окислении йодом – *йодометрией*;  $\text{Cr(VI)}$  – *хроматометрией* и т.д.

В процессе титрования по методу окисления-восстановления происходит изменение окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Для обратимой редокс-системы, выражаемой уравнением



величина окислительно-восстановительного потенциала  $E$  определяется уравнением

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln ([\text{Окисл}]^a / [\text{Восст}]^b), \quad (5.1)$$

где  $E$  – окислительно-восстановительный потенциал, В;  $E^0$  – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·град);  $T$  – абсолютная температура, К;  $n$  – число электронов, участвующих в реакции;  $F$  – число Фарадея,

равное 96 500 Кл; [Окисл] – концентрация окисленной формы, моль/дм<sup>3</sup>; [Восст] – концентрация восстановленной формы, моль/дм<sup>3</sup> (прил. табл. 3П).

Если в реакции принимают участие Н<sup>+</sup>-ионы, то значение  $E$  зависит от [Н<sup>+</sup>]:

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln ([\text{Окисл}]^a [\text{Н}^+]^m / [\text{Восст}]^b). \quad (5.2)$$

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от  $\ln$  к  $\lg$ , то при  $T = 298 \text{ К}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) уравнение примет вид

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg ([\text{Окисл}]^a [\text{Н}^+]^m / [\text{Восст}]^b). \quad (5.3)$$

Таким образом, потенциал окислительно-восстановительной системы зависит от природы реагирующих веществ ( $E^0$ ), температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации Н<sup>+</sup>-ионов.

При  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  коэффициент 0,059; при  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  – 0,060, т.е. температура не очень сильно влияет на потенциал. Более существенно влияние температуры на энергию активации, скорость и механизм окислительно-восстановительной реакции. Бывают реакции, когда Н<sup>+</sup>-ионы в реакции не участвуют, а рН влияет на потенциал системы.

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приведены в справочных таблицах.

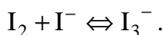
Окислитель – вещество с большим значением  $E^0$ . Меняя соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, а также концентрацию Н<sup>+</sup>-ионов, можно изменять  $E$  в широких пределах, а следовательно, направить реакцию в нужную нам сторону.

В ряде случаев окислительно-восстановительного титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора. Кроме того, могут быть использованы в методах окисления-восстановления так называемые редокс-индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от величины  $E$ . Наиболее широко для фиксирования точки эквивалентности применяют физико-химические методы.

В качестве стандартного раствора в перманганатометрии применяют раствор  $\text{KMnO}_4$ , который обладает наиболее высокой окислительной активностью в кислой среде ( $E = +1,51 \text{ В}$ ).

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в йодометрии, является йод ( $E^0(\text{I}_2 / 2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$ ). Йод окисляет все восстановители, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше  $E^0(\text{I}_2 / 2\text{I}^-)$ .

Кристаллический йод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI:



Окислительно-восстановительные потенциалы систем  $I_2/2I^-$  и  $[I_3]^-/I_2I^-$  можно практически считать равными.

Вещества, имеющие окислительно-восстановительные потенциалы больше  $E(I_2/2I^-)$ , могут быть определены методами обратного йодометрического титрования или косвенного йодометрического определения.

### *Лабораторная работа 6*

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

*Цель работы:* теоретическое обоснование выбора метода количественного определения различных соединений, в том числе восстановителей в воде, с использованием реакций окисления-восстановления (перманганатометрии и йодометрии).

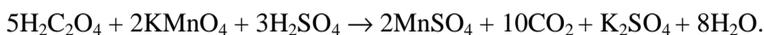
*Приборы и реактивы:* весы технические и аналитические; штатив; стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>; бюретка вместимостью 25 см<sup>3</sup>; пипетки вместимостью 10 и 25 см<sup>3</sup>; колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>; колбы мерные вместимостью 100, 200, 500 см<sup>3</sup>; цилиндры мерные вместимостью 10, 25, 200 см<sup>3</sup>; водяная баня; шпатель; палочка стеклянная; бюкс; часовое стекло; стеклянные капилляры; KMnO<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O; K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O.

*Растворы:* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – концентрированная, 2 н. и 1 : 3; соли Мора – 0,2 н.; CuSO<sub>4</sub> – 0,2 н.; KI – ω = 10%; крахмала – ω = 1%; KMnO<sub>4</sub> – 0,05 н., 0,01 н.; H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 0,1 н.; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – (1 : 4); Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,05 н., K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 0,3 н.; 0,05 н.

#### **О п ы т 1.** Приготовление раствора KMnO<sub>4</sub>.

Титрованный раствор перманганата калия нельзя приготовить растворением точной навески, так как реактив содержит ряд примесей.

Стандартизацию раствора перманганата калия устанавливают через 5 – 7 дней после приготовления. Исходным веществом для его стандартизации служит шавелевая кислота (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O). Реакция протекает по уравнению



Для приготовления 250 см<sup>3</sup> 0,05 н. раствора KMnO<sub>4</sub> рассчитывают навеску KMnO<sub>4</sub> по формуле (2.2) табл. 2.1.

Молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$  в реакции равна  $M/5$ , т.е. 31,61 г/моль. Учитывая легкую восстанавливаемость  $\text{KMnO}_4$ , увеличивают массу навески на 10%.

### Порядок выполнения

Навеску  $\text{KMnO}_4$  переносят в стакан и приливают небольшие порции горячей воды, время от времени сливая жидкость с кристаллов в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Растворение ускоряют путём непрерывного перемешивания. Когда вся навеска перейдёт в раствор, доливают объём до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор переливают в склянку из тёмного стекла, закрывают пробкой и оставляют стоять 5 – 7 дней, после чего раствор фильтруют.

**Опыт 2.** Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты.

Для приготовления 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  рассчитывают навеску по формуле (2.2) табл. 2.1. Молярная масса эквивалента  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в рассматриваемой реакции равна 63 г/моль.

### Порядок выполнения

Рассчитанную навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растворяют при перемешивании в дистиллированной воде, доводя объём до метки. 0,1 н. раствор щавелевой кислоты можно приготовить из фиксанала.

**Опыт 3.** Определение нормальной концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$ .

### Порядок выполнения

Заполняют бюретку раствором  $\text{KMnO}_4$  до нулевого деления. Пипетку вместимостью 10 см<sup>3</sup> ополаскивают раствором щавелевой кислоты, отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора и переносят в колбу для титрования. Прибавляют 8 – 10 см<sup>3</sup> 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Содержимое колбы нагревают на водяной бане до 70...80 °С и горячий раствор титруют стандартным раствором  $\text{KMnO}_4$ . Раствор титранта приливают медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании. Каждую следующую каплю добавляют лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Титрование прекращают, когда при добавлении избыточной капли титранта раствор приобретает бледно-малиновую, не исчезающую в течение 1–2 мин окраску.

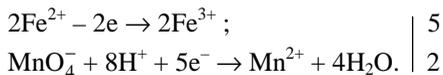
Титрование повторяют два раза, находят средний объём, пошедший на титрование 10 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора щавелевой кислоты.

### Запись результатов опыта и расчёты

Нормальную концентрацию  $\text{KMnO}_4$  определяют по формуле (2.5) табл. 2.1.

**О п ы т 4.** Определение содержания Fe (II) в растворе соли Мора.

Определение содержания железа (II) в растворах считают одним из важнейших применений перманганометрии. При титровании перманганатом калия раствора соли Мора в кислой среде происходит реакция



В данной реакции молярная масса эквивалента  $\text{Fe}^{2+}$  равна 56 г/моль.

### Порядок выполнения

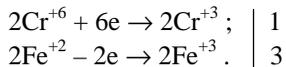
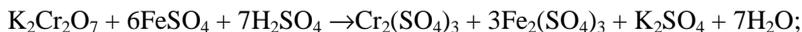
Получают исследуемый раствор соли Мора в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Доводят объём раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Ополаскивают полученным раствором пипетку, переносят 15 см<sup>3</sup> его в колбу для титрования. Добавляют 8...10 см<sup>3</sup> 0,2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  цилиндром, 80 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и титруют раствором перманганата калия до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при перемешивании 1–2 мин. Повторяют титрование дважды и берут среднее значение.

### Запись результатов опыта и расчёты

Вычисляют массу железа в анализируемом растворе по формуле (2.3) табл. 2.1.

**О п ы т 5.** Определение содержания  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в растворе.

Определение дихромата перманганометрическим методом основано на восстановлении его солью Мора и последующем титровании избытка соли Мора стандартным раствором  $\text{KMnO}_4$ :



### Порядок выполнения

Получают исследуемый раствор дихромата в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объём раствора до метки дистиллированной

водой. Ополаскивают пипетку этим раствором, отбирают  $20 \text{ см}^3$  исследуемого раствора в колбу для титрования. Прибавляют  $10 \dots 15 \text{ см}^3$  фосфорной кислоты,  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и затем  $15 \text{ см}^3$  0,2 н. раствора соли Мора (из бюретки или пипеткой).

При добавлении раствора соли Мора наблюдается изменение оранжевой окраски раствора дихромата в изумрудно-зелёную. Избыток соли Мора оттитровывают раствором перманганата калия до изменения окраски в красно-фиолетовую или сине-фиолетовую в зависимости от содержания хрома, зелёная окраска которого несколько маскирует розовую окраску перманганата калия. На обратное титрование должно быть израсходовано около  $15 \dots 20 \text{ см}^3$  раствора  $\text{KMnO}_4$ . Титрование проводят два раза.

### Запись результатов опыта и расчёты

Массу  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в исследуемом растворе определяют по формуле (2.13) табл. 2.1.

Рассчитывают абсолютную и относительную погрешности опыта.

#### **Опыт 6.** Определение окисляемости воды.

*Окисляемость* – общее количество содержащихся в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями, например, перманганатом или дихроматом калия. Определение окисляемости с помощью перманганата калия основано на окислении веществ, присутствующих в воде, раствором перманганата калия в серно-кислой среде.

Результаты определения окисляемости выражают в  $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ . Вода, используемая для хозяйственно-питьевых целей, должна иметь окисляемость около  $15 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ , а для культурно-бытовых –  $30 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ .

### Порядок выполнения

В колбу для титрования помещают  $100 \text{ см}^3$  исследуемой воды и несколько капилляров. Приливают  $5 \text{ см}^3$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и добавляют  $10 \text{ см}^3$  0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Смесь нагревают так, чтобы она закипела за 5 мин и кипятят точно 10 мин, закрыв колбу маленькой конической воронкой для уменьшения испарения раствора. К горячему раствору добавляют  $10 \text{ см}^3$  0,01 н. раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Обесцвеченную горячую смесь ( $80 \dots 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) титруют 0,01 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до слабо-розового окрашивания ( $V_1$ ).

Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску, то определение повторяют, разбавив исследуемую воду. Определение также повторяют, если при титровании щавелевой кислоты израсходовано было более  $7 \text{ см}^3$  или менее  $2 \text{ см}^3$  раствора перманганата калия.

Одновременно проводят холостой опыт со 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Расход раствора перманганата калия ( $V_2$ ) не должен превышать 0,3 см<sup>3</sup>.

### Запись результатов опыта и расчёты

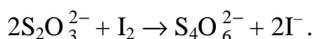
Величину окисляемости ( $X$ ) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot n \cdot 8 \cdot 1000/V, \quad (5.4)$$

где  $n$  – нормальная концентрация  $\text{KMnO}_4$ , моль/дм<sup>3</sup>; 8 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль;  $V$  – объём исследуемой воды, см<sup>3</sup>;  $X$  – окисляемость, мг  $\text{O}_2$ /дм<sup>3</sup>.

**Опыт 7.** Приготовление раствора тиосульфата натрия.

В йодометрии используют реакцию, протекающую по уравнению



Из этого уравнения следует, что молярная масса эквивалента  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  равна его молярной массе ( $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248$  г/моль).

Расчёт навески тиосульфата натрия проводят по формуле (2.2) табл. 2.1.

Кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  легко теряет кристаллизационную воду, поэтому готовят раствор концентрации примерно 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

### Порядок выполнения

Взвешенную соль растворяют в 250 см<sup>3</sup> свежeproкипячённой и охлаждённой дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют около 0,1 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Можно раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  приготовить из фиксанала.

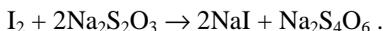
Раствор хранят в склянке из тёмного стекла. Перед стандартизацией раствор должен постоять не менее 2–3 дней.

**Опыт 8.** Приготовление стандартного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Так как  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  непосредственно с  $\text{I}_2$  не реагирует, то применяют метод йодометрического определения, в котором используется реакция



Выделившийся  $\text{I}_2$  титруют  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



### Порядок выполнения

Навеску  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  для приготовления 100 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора, рассчитанную по формуле (2.2) табл. 2.1, растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объём дистиллированной водой до метки.

Раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  можно приготовить из фиксанала.

**Опыт 9.** Определение нормальной концентрации раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### **Порядок выполнения**

В колбу для титрования отбирают пипеткой  $15 \text{ см}^3$  раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , добавляют  $25 \text{ см}^3$  дистиллированной воды,  $10 \text{ см}^3$  раствора  $\text{KI}$  и  $10 \text{ см}^3$  2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Накрывают колбу часовым стеклом или листом плотной бумаги и ставят на 5 – 10 мин в тёмное место. После прохождения реакции раствор в колбе окрашивается в бурый цвет. Содержимое колбы титруют раствором тиосульфата натрия до появления жёлто-зелёного окрашивания. Потом добавляют  $1 \text{ см}^3$  раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют два раза. Для расчётов берут среднее значение.

### **Запись результатов опыта и расчёты**

Нормальную концентрацию  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  рассчитывают по формуле (2.5) табл. 2.1.

**Опыт 10.** Определение содержания  $\text{Cu}$  (II) в растворе.

### **Порядок выполнения**

Получают контрольный раствор, содержащий  $\text{Cu}^{2+}$ -ионы, в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ . Разбавляют раствор дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования отбирают пипеткой  $15 \text{ см}^3$  контрольного раствора, добавляют  $25 \text{ см}^3$  дистиллированной воды,  $10 \text{ см}^3$  раствора  $\text{KI}$  и потом добавляют  $10 \text{ см}^3$  2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Колбу накрывают часовым стеклом и ставят в тёмное место на 5 – 10 мин. Содержимое колбы титруют раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до соломенно-жёлтого цвета, после чего прибавляют  $1 \text{ см}^3$  крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют два раза.

### **Запись результатов опыта и расчёты**

Массу  $\text{Cu}$  (II) в растворе определяют по формуле (2.3) табл. 2.1. Молярная масса эквивалента  $\text{Cu}$  (II) равна молярной массе  $64 \text{ г/моль}$ .

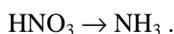
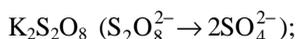
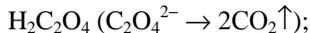
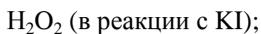
### **Контрольные вопросы**

1. Как перманганатометрически определить содержание: а) железа в соли Мора; б) железа в рудах; в) нитритов; г)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ?
2. На чём основано иодометрическое определение: а) окислителей; б) восстановителей?
3. Почему при титровании щавелевой кислоты (или оксалата) перманганатом калия первые капли окислителя обесцвечиваются медленно? Как ускорить этот процесс?

4. Перечислите способы фиксирования точки эквивалентности в методах окисления-восстановления.

5. Приведите примеры химических соединений, обладающих свойствами окислителя и восстановителя.

6. В следующих задачах вычислите молярные массы эквивалентов веществ, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях:



## 6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Потенциометрический метод*, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин. В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом). Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется *электродом сравнения*, в качестве которого используют насыщенный каломельный и хлорсеребряный электроды.

В потенциометрическом методе анализа используют два основных класса электродов:

1. *Электронообменные* электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов.

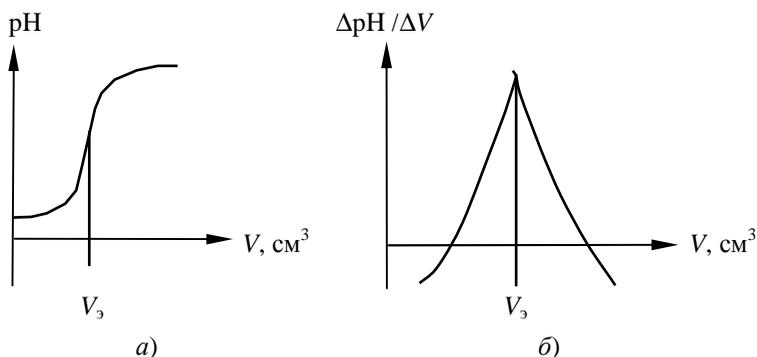
2. *Мембранные* или *ионообменные*, их называют также *ионоселективными* электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции.

Различают два вида потенциометрических измерений: 1) *прямая* потенциометрия – определение концентрации ионов, в частности  $[\text{H}^+]$ , с помощью уравнения Нернста по ЭДС гальванического элемента. Самое известное приложение этого вида – рН-метрия; 2) *потенциометрическое титрование* основано на использовании измерений электродных потенциалов для нахождения точки эквивалентности в различных реакциях.

Аппаратура для проведения прямой потенциометрии и потенциометрического титрования одна и та же. В схему потенциометрических измерений входят индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциалоизмеряющий прибор. В качестве последних используют различные рН-метры. Перед измерением рН проводят настройку приборов по буферным растворам.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия – ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалоопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакция окисления-восстановления, реакция осаждения и комплексообразования.

Результаты определения методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС ячейки после добавления каждой порции титранта. Вначале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования – графика зависимости потенциала электрода от объёма титранта (рис. 6.1, а). Другой способ состоит в расчёте изменения потенциала на единицу изменения объёма реагента  $\Delta pH / \Delta V$  (рис. 6.1, б).



**Рис. 6.1.** Кривые потенциометрического титрования:  
а – зависимость рН от  $V$ ; б – зависимость  $\Delta pH / \Delta V$  от  $V$

Кривая титрования, построенная с использованием этого параметра, зависящего от объёма титранта, имеет острый максимум в точке эквивалентности.

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

## *Лабораторная работа 7*

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH И СОДЕРЖАНИЯ ЩЁЛОЧИ В РАСТВОРАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*Цель работы:* теоретическое обоснование выбора метода, освоение методики работы на pH-метре, использование приобретённых навыков для потенциометрического определения pH различных растворов.

*Приборы и реактивы:* pH-метр (иономер «Эксперт 001»); установка для потенциометрического титрования; стаканы вместимостью 50 и 100 см<sup>3</sup>; цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>; мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>; пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>; микробюретка вместимостью 5 и 10 см<sup>3</sup>; хлорсеребряный и стеклянный электроды; универсальная индикаторная бумага.

*Растворы:* буферные с различными значениями pH; HCl – 0,1 М; NaOH – 0,5 М.

**О п ы т 1.** Определение pH буферных растворов и питьевой воды.

#### **Порядок выполнения**

Стеклянной палочкой переносят по две капли исследуемых растворов на универсальную индикаторную бумагу. Сравнивают окраску сырого пятна, полученного на бумаге, с цветной шкалой. Определяют приближённое значение pH. Уточняют полученные значения pH растворов путём измерения pH с помощью pH-метра.

Для измерения pH исследуемого раствора подготовленные электроды помещают в стакан с раствором, и отмечают показания прибора согласно инструкции. По буферным растворам проводят градуировку прибора и после этого определяют pH в питьевой воде и различных природных объектах.

Результаты определения pH с помощью индикаторной бумаги и pH-метра сравнивают и заносят в тетрадь.

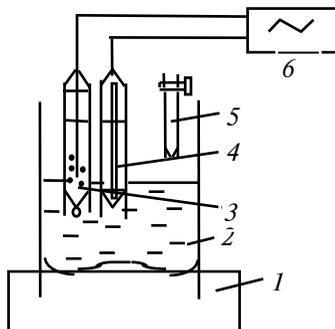
**Опыт 2.** Определение содержания щелочи в растворе методом потенциометрического титрования.

### Порядок выполнения

Для проведения потенциометрического титрования собирают установку, как показано на рис. 6.2.

**Рис. 6.2** Схема установки для потенциометрического титрования:

- 1 – магнитная мешалка;
- 2 – ячейка с исследуемым раствором;
- 3 – стеклянный индикаторный электрод;
- 4 – хлорсеребряный электрод сравнения;
- 5 – бюретка со стандартным раствором;
- 6 – pH-метр



В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают анализируемый раствор, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают.

В ячейку для титрования вносят мерной пипеткой 10 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, добавляют 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют стандартным раствором HCl, добавляя титрант порциями 0,5 см<sup>3</sup>. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения pH. По достижении скачка pH титрования продолжают до незначительного изменения pH. Определения проводят 2–3 раза.

### Запись результатов опыта и расчёты

Результаты титрования заносят в таблицу:

V, см <sup>3</sup>									
pH									

По данным титрования строят кривые титрования в координатах pH, V и  $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ , V. По кривым титрования находят точки эквивалентности и определяют объём титранта, израсходованный на титрование.

Массу щелочи в анализируемом растворе определяют по формуле (2.3) табл. 2.1.

## Контрольные вопросы

1. Основа потенциометрических методов анализа.
2. Приведите уравнение Нернста и поясните смысл входящих в него величин.
3. Какие электроды называют электродами I и II рода?
4. Какой электрод называют индикаторным и какой электродом сравнения?
5. В чём сущность потенциометрического определения рН раствора? Назовите основные индикаторные электроды.
6. Какова сущность потенциометрического титрования? Укажите его достоинства и недостатки.
7. Какие требования предъявляются реакциям, используемым в потенциометрическом титровании?
8. Какой вид имеют кривые потенциометрического титрования?
9. Приведите принципиальную электрическую схему установки для потенциометрического титрования.
10. Приведите примеры потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации, осаждения и окисления-восстановления.

## 7. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

*Электрогравиметрический метод* – выделение веществ на электродах при действии постоянного тока, полученного от внешнего источника. По закону Фарадея масса вещества, выделяющегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени и эквивалентной массе вещества.

Для выделения одного моля эквивалента вещества требуется около 96 500 кулонов электричества. Один кулон (1 Кл) – количество электричества, прошедшее через проводник в течение 1 с при силе тока в 1 А.

Количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, называют *электрохимическим эквивалентом* ( $\mathcal{E}_3$ ), оно равно молю эквивалента данного вещества, делённому на 96 500 ( $\mathcal{E}_3 = M_3 / 96\,500$  г/моль).

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе, обычно меньше теоретически вычисленной по закону Фарадея, т.е. выход по току ( $\eta$ ) чаще всего менее 100%. Поэтому масса вещества, выделившегося на электроде

$$m = \mathcal{E}_3 I t \eta \quad \text{или} \quad m = M/n \cdot 96\,500 \cdot I t \eta,$$

где  $m$  – масса вещества;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время, с;  $\mathcal{E}_3$  – электрохимический эквивалент, г/моль;  $M$  – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль;  $\eta$  – выход по току;  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

*Электрогравиметрия* находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. На электроде выделяют металл и взвешивают. Таким образом определяют содержание металла в исследуемом растворе.

Известно два варианта электрогравиметрических методов анализа:

1. Выделение вещества происходит на электроде под действием источника постоянного тока. Это наиболее распространённый метод применяется при определении макроколичеств вещества.

2. Метод внутреннего электролиза. Менее распространённый, применяется при определении микроколичеств вещества. В этом варианте постоянный ток возникает при погружении в раствор гальванической пары. Источник постоянного тока не требуется.

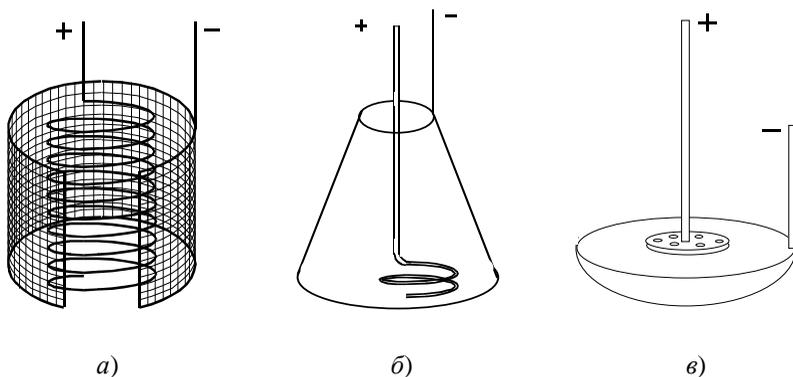
Электрогравиметрический метод широко применяется в аналитической практике, особенно при определении цветных металлов и их сплавов.

В качестве источника постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители. Разность потенциалов измеряют с помощью вольтметров, силу тока – при помощи амперметров. Электролиз ускоряется при нагревании и перемешивании растворов.

При электрогравиметрических методах обычно применяют платиновые электроды (сетчатый катод и свёрнутый в спираль – анод), рис. 7.1.

При работе с платиновыми электродами следует соблюдать следующие правила:

1. Для определения металлов, образующих при электроосаждении сплавы с платиной (Zn, Sn, In), платиновые электроды предварительно покрывают Cu и Cd, которые легко удаляются с поверхности катода.



**Рис. 7.1. Электроды для электрогравиметрического анализа:**

*а* – сетчатый катод и спиральный анод; *б* – конический катод и спиральный анод; *в* – катод в виде чашки, анод – дисковой

2. Определение нельзя проводить в присутствии  $\text{Cl}^-$ -ионов, разрушающих платину.

3. Для удаления продуктов электролиза следует применять азотную кислоту или смесь  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  без примеси  $\text{HCl}$ .

В процессе работы с платиновыми электродами нельзя касаться руками тех частей, которые погружаются в раствор электролита. Электроды берут руками за их верхние части на расстоянии 1 – 2 см от конца. Концы электродов закрепляют в зажиме электродержателя: анод (спираль) – к положительному полюсу (+); катод – к отрицательному (-).

При установке катода его подводят снизу и закрепляют в зажиме держателя так, чтобы анод проходил точно через центр сетчатого цилиндра и не касался его поверхности. Кончик спирали должен немного выступать из-под сетчатого катода.

## *Лабораторная работа 8*

### **ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ**

*Цель работы:* ознакомиться с электрогравиметрическими методами определения металлов, научиться собирать установку для электрогравиметрических методов определения, количественно определить содержание меди в растворе медного купороса.

*Приборы и реактивы:* аналитические весы; платиновые электроды; стакан вместимостью 250...300  $\text{cm}^3$ ; магнитная мешалка; источник постоянного тока; эксикатор; сушильный шкаф; цилиндр мерный вместимостью 10 и 25  $\text{cm}^3$ .

*Растворы:*  $\text{HNO}_3$  – 2 н.;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,1 н.;  $\text{CuSO}_4$  – 0,1 М.

### **Порядок выполнения**

Взвешивают на аналитических весах предварительно очищенный сетчатый платиновый электрод и записывают в журнал его массу ( $m_1$ ).

Разбавляют 100  $\text{cm}^3$  анализируемого раствора  $\text{CuSO}_4$  до 200  $\text{cm}^3$  и переносят в стакан. Прибавляют к нему 5  $\text{cm}^3$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3  $\text{cm}^3$  раствора  $\text{HNO}_3$ . Устанавливают стакан на магнитную мешалку и погружают в него магнит. Плавно опускают электроды в электролит так, чтобы они не соприкасались с дном и стенками стакана. Уровень жидкости должен быть на 1,0 – 1,5 см ниже верхнего края катода.

Включают ток и устанавливают на клеммах электродов напряжение 2,0...2,5 В.

Наиболее точные результаты получаются при медленном осаждении меди на холоде и без перемешивания раствора. Поэтому к нагреванию

анализируемого раствора прибегают после того, как основная масса меди выделится из электролита.

Температура нагретого электролита не должна превышать 50...70 °С. В процессе электролиза поддерживают напряжение 2,0 В и силу тока 0,5 А.

По мере осаждения меди раствор обесцвечивается, а катод окрашивается в оранжево-красный цвет. Выделившаяся медь должна плотно держаться на катоде. Электролиз ведут приблизительно 1 ч (до полного обесцвечивания раствора). Для проверки полноты осаждения меди в стакан прибавляют 20...25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и продолжают электролиз еще 10 мин. Если на свежеспущенной части катода не будет наблюдаться выделения меди, то электролиз считают законченным.

Отключают магнитную мешалку. Не выключая тока, поднимают электрододержатель, промывают электроды погружением (2–3 раза) в стакан с дистиллированной водой и только после этого выключают ток. Берут катод за его верхнюю часть на расстоянии 1 см от края и, отвернув винт зажима, снимают катод. Промывают электрод спиртом, сушат в течение непродолжительного времени в сушильном шкафу при 80 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах ( $m_2$ ).

По окончании определения погружают электроды в горячую разбавленную азотную кислоту для растворения меди. Промывают сначала водопроводной, потом дистиллированной водой и споласкивают спиртом. Высушивают в сушильном шкафу. Высушенный катод хранят в эксикаторе.

Содержание в растворе меди ( $m_{Cu}$ , г) равно  $m_2 - m_1$ , г.

Рассчитайте абсолютную, относительные ошибки и выход по току.

### Контрольные вопросы

1. Какие процессы протекают при электрогравиметрическом анализе?
2. Дайте определения понятия "электрохимический эквивалент" вещества.
3. Что такое выход по току?
4. Как влияет на потенциал электрода концентрация раствора?
5. Как изменяется потенциал цинкового электрода, опущенного в раствор ZnSO<sub>4</sub> в процессе электролиза?
6. Каков порядок выделения металлов при электролизе раствора, содержащего катионы нескольких металлов?
7. Как изменяется электрохимический эквивалент металлов в ряду периодической системы при переходе от I к III группе?
8. Для каких целей применяют электролиз на ртутном катоде?
9. Как можно ускорить электролиз?
10. Для каких целей проводят электролиз при контролируемом потенциале?

## 8. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Полярнографический метод анализа широко используют для индикации точки эквивалентности при титровании. Поскольку регистрируемым аналитическим сигналом при этом является ток, такое титрование называют амперометрическим. Амперометрическое титрование проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполаризатора – одного из участников химической реакции, и регистрируют изменение тока в ходе титрования. По кривой зависимости ток – объём титранта находят точку эквивалентности. Амперометрическое титрование возможно при использовании химической реакции, отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объёме раствора изменяется содержание полярнографически активного компонента, а следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича, предельный ток его электрохимического восстановления или окисления.

При амперометрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярнографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия химической реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе.

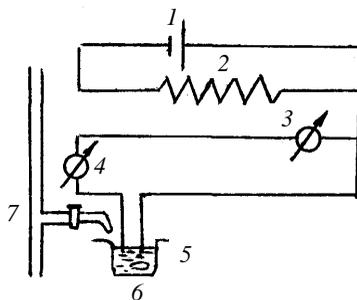
Перед выполнением амперометрического титрования необходимо на амперометрической установке зарегистрировать вольт-амперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки. Этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления и кислотно-основного взаимодействия. Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси – участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций  $10^{-6}$  М. Воспроизводимость результатов значительно лучше, чем в методе полярнографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярнографические максимумы. Метод прост и не требует сложной дорогостоящей аппаратуры (титрование может быть проведено на любой полярнографической установке).

Принципиальная схема амперометрической установки такая же, как полярнографической, но аппаратурное оформление её может быть существенно упрощено. Амперометрическая установка (рис. 8.1) может быть

собрана непосредственно на лабораторном столе из доступных и недорогих приборов.

В комплект установки должны входить: источник постоянного тока (сухой элемент, аккумулятор), вольтметр, микроамперметр постоянного тока чувствительностью  $10^{-6} \dots 10^{-9}$  А/деление, потенциометр или магазин переменного сопротивления примерно на 1 кОм, магнитная мешалка или электромотор, вращающий индикаторный электрод, электрохимическая ячейка, включающая сосуд для титрования (это может быть химический стакан небольшой вместимости), микробюретку и систему электродов.



**Рис. 8.1.** Схема амперометрической установки:

- 1 – источник напряжения; 2 – реохорд;
- 3 – вольтметр; 4 – микроамперметр;
- 5 – электрохимическая ячейка;
- 6 – якорь магнитной мешалки;
- 7 – микробюретка

## Лабораторная работа 9

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВОЛЬТ-АМПЕРОМЕТРИИ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

*Цель работы:* снятие вольт-амперной кривой раствора брома; привитие навыков работы на полярографе и амперометрической установке; использование реакций окисления-восстановления и осаждения для количественного определения различных веществ методом амперометрического титрования.

*Приборы и реактивы:* полярограф LP-7, баллон с азотом, платиновый электрод и насыщенный каломельный электрод, амперометрическая установка АУ-4М, электролизёр, микробюретка, стакан для титрования, мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

*Растворы:* Br<sub>2</sub> или бромид-броматной смеси 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; HCl – 4 моль/дм<sup>3</sup>; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – насыщенный раствор; K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – 0,034 моль/дм<sup>3</sup>.

**Опыт 1.** Снятие вольт-амперной кривой раствора брома.

#### Порядок выполнения

Перед выполнением работ на полярографе необходимо ознакомиться с описанием прибора и изучить инструкцию по его эксплуатации.

Для снятия вольт-амперной кривой брома в электролизёр, содержащий 3 см<sup>3</sup> 4 М раствора НСl, с помощью микропипетки добавляют 0,1 см<sup>3</sup> раствора брома и полярографируют.

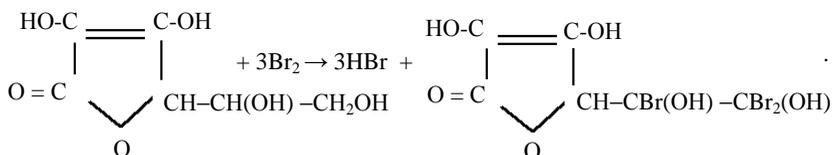
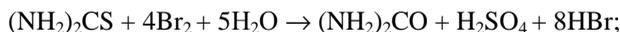
### Запись результатов опыта и расчёты

Полученную полярограмму обрабатывают графически и путём построения полулогарифмического графика рассчитывают потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) брома.

**Опыт 2.** Амперометрическое определение тиомочевины и аскорбиновой кислоты.

Реакции окисления бромом или раствором бромид-броматной смеси различных восстановителей используются для их количественного определения методом амперометрического титрования.

Определение тиомочевины и аскорбиновой кислоты этим методом основано на реакции их взаимодействия в кислой среде с бромом:



### Порядок выполнения

Заполняют микробюретку раствором бромид-броматной смеси. Исследуемый раствор переносят в мерную колбу и доводят объём до метки раствором НСl. Содержимое колбы тщательно перемешивают. Переносят в электролизёр (стакан для титрования) 40 см<sup>3</sup> полученного раствора. Опускают в раствор платиновый микроэлектрод и солевой мостик электрода сравнения. Подключают прибор в сеть. Включают магнитную мешалку. Устанавливают напряжение 0,3 В и титруют из микробюретки раствором бромид-броматной смеси, добавляя титрант порциями по 0,1 см<sup>3</sup> и отмечают показания гальванометра. Титрование повторяют 2 раза.

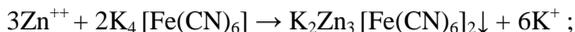
### Запись результатов опыта и расчёты

По полученным данным строят график зависимости силы тока, мА от объёма прибавленного титранта, по которому определяют объём бромид-броматной смеси или брома, соответствующий точке эквивалентности.

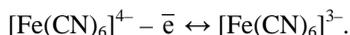
Содержание тиомочевины и аскорбиновой кислоты в растворе рассчитывают по формуле (2.3) табл. 2.1.

**Опыт 3.** Амперометрическое определение ионов  $\text{Cd}^{++}$  и  $\text{Zn}^{++}$ .

Для количественного определения ионов  $\text{Cd}^{++}$  и  $\text{Zn}^{++}$  используют реакцию осаждения



с регистрацией тока электрохимического окисления титранта на вращающемся платиновом аноде:



В качестве фонового электролита используют раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Катод – насыщенный каломельный элемент. Предельный ток окисления гексацианоферрата (II) достигается при +0,7 В.

### Порядок выполнения

Заполняют бюретку стандартным раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100  $\text{cm}^3$ , разбавляют раствором  $\text{K}_2\text{SO}_4$  до метки и тщательно перемешивают.

В стакан для титрования (электролизер) переносят 40  $\text{cm}^3$  полученного раствора. Опускают в раствор платиновый микроэлектрод и солевой мостик электрода сравнения. Устанавливают анодную поляризацию электрода, включают магнитную мешалку, устанавливают напряжение +0,8 В. Регулируют чувствительность гальванометра так, чтобы световой зайчик находился примерно на середине шкалы. Титруют раствор сульфата цинка (кадмия) раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , добавляя титрант порциями 0,1  $\text{cm}^3$ . После добавления каждой порции титранта отмечают показания гальванометра.

### Запись результатов опыта и расчёты

По полученным данным строят график зависимости  $I$  от  $V$ , по которому находят объём титранта, соответствующий точке эквивалентности.

Расчёт содержания ионов  $\text{Cd}^{++}$  и  $\text{Zn}^{++}$  в растворе проводят по формуле (2.3) табл. 2.1.

### Контрольные вопросы

1. На чём основан качественный и количественный полярографический анализ?
2. Приведите уравнение Ильковича и охарактеризуйте входящие в него величины.

3. Опишите недостатки и достоинства применения ртутного капельного электрода.
4. Какие электроды не используются в вольт-амперометрическом методе? Их достоинства и недостатки.
5. Что такое деполяризатор и предельный диффузионный ток?
6. Какие вещества могут быть использованы в вольт-амперометрии в качестве фонового электролита?
7. Какие аналитические приёмы используются в количественной вольт-амперометрии?
8. Назовите области применения, достоинства и недостатки полярографии (вольт-амперометрии).
9. Начертите схему установки для амперометрического титрования.
10. В чём сущность амперометрического титрования?
11. Какой вид имеют кривые амперометрического титрования?
12. Назовите области применения, достоинства и недостатки метода амперометрического титрования.

## 9. ОПТИЧЕСКИЕ (СПЕКТРАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### Типы анализа

Оптические методы анализа основаны на использовании явлений испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами исследуемого вещества или взаимодействия этого излучения с веществом. Так как природа излучения зависит от качественного и количественного состава вещества, то это позволяет проводить его анализ.

По характеру взаимодействия излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и способу его измерения различают: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ.

В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК-областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...780 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо.

Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно закону Бугера – Ламберта – Бера.

При прохождении потока излучения через частично поглощающую среду интенсивность прошедшего потока  $I$  согласно закону Бугера – Ламберта – Бера равна

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda l c}, \quad (9.1)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего потока;  $\varepsilon_\lambda$  – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны;  $l$  – толщина поглощающего слоя;  $c$  – концентрация поглощающего вещества, моль/дм<sup>3</sup>.

Или в логарифмической форме:

$$\begin{aligned} \lg I &= \lg I_0 - \varepsilon_\lambda l c; \\ \lg (I_0 / I) &= A = \varepsilon_\lambda l c. \end{aligned} \quad (9.2)$$

Величину  $\lg (I_0 / I)$  в (9.2), характеризующую поглощающую способность вещества в растворе, называют *оптической плотностью*. В аналитической практике, стремясь подчеркнуть сущность процесса, лежащего в основе фотометрического определения, а именно поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона аналитической формой, эту величину называют *поглощением* или *светопоглощением* и обозначают буквой  $A$ . Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя  $A$  зависит от длины волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

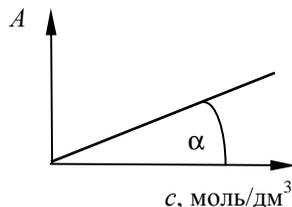
Значение поглощения  $A$  может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу *пропускания*  $T$  (%):

$$T = (I / I_0) \cdot 100. \quad (9.3)$$

Поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле

$$A = \lg (1 / T) \cdot 100 = 2 - \lg T. \quad (9.4)$$

На практике зависимость  $A$  от концентрации определяемого вещества при постоянной  $l$  и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика.



**Рис. 9.1.** Градуировочный график

## **Описание фотоэлектроколориметров и подготовка их к работе**

Колориметры фотоэлектрические концентрационные КФК-2МП и КФК-3 предназначены для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности прозрачных жидких растворов и твёрдых образцов, а также для определения концентрации веществ в растворах после предварительной градуировки приборов потребителем.

Спектральный диапазон работы КФК-2МП 315...980 нм, а КФК-3 315...990 нм. Источник излучения – галогенные лампы; приёмник излучения – фотодиоды ФД-24 К и ФД-288 Б.

Принцип действия колориметров этого типа основан на сравнении светового потока, прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока, прошедшего через исследуемую среду.

Световые потоки фотоприёмниками преобразуются в электрические сигналы, которые обрабатываются микро-ЭВМ колориметра и представляются на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, концентрации.

Измерение концентрации исследуемого раствора возможно при соблюдении основного закона светопоглощения, т.е. при линейной зависимости оптической плотности от концентрации.

При работе на фотоэлектроколориметрах следует соблюдать указания по их эксплуатации.

Запрещается приступать к работе на колориметре без предварительного ознакомления с его работой, конструкцией и назначением всех органов управления.

Измерения на колориметре следует проводить при температуре окружающего воздуха 10...35 °С, при влажности воздуха 50...80%.

Вблизи колориметра не должны находиться мощные источники электрических, магнитных полей, мощные источники света и нагревательные устройства.

Не допускается попадания прямых солнечных лучей на колориметр.

Установку длин волн необходимо выполнять подводкой со стороны коротких волн к более длинным.

Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться спиртоэфирной смесью.

При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхности.

Жидкость наливается в кюветы до метки на боковой стенке кюветы.

При установке в кюветодержатель кювету с жидкостью не наклонять.

Закрывать кюветы крышками.

После смены светофильтра, а также после нахождения колориметра при открытой крышке кюветного отделения более 5 мин, измерение начинают после 5-минутной выдержки фотоприёмника при закрытой крышке кюветного отделения.

После окончания работы прибор обязательно выключить.

### **Выбор кюветы**

Предварительный выбор кювет проводится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (тёмный), следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной (1...3 мм). В случае слабо окрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большей рабочей длиной (30...100 мм).

В предварительно подобранную кювету налить раствор и измерить его оптическую плотность, введя в ход лучей соответствующий для данного раствора светофильтр.

При измерении ряда растворов кювету заполнить раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3...0,5, выбрать данную кювету для работы с этим раствором. В том случае, когда это условие не выполняется, следует испробовать другую кювету. Если величина измеренной оптической плотности больше 0,5...0,6, берут кювету меньшей рабочей длины, если величина оптической плотности меньше 0,3...0,2, следует выбрать кювету с большей рабочей длиной.

### **Выбор светофильтра**

Наличие в колориметре узла светофильтров и набор кювет позволяет подобрать такое их сочетание, при котором погрешность в определении концентрации будет наименьшей.

Провести выбор светофильтра следующим образом. Налить раствор в кювету и определить оптическую плотность для всех светофильтров колориметра. По полученным данным построить кривую, откладывая по горизонтальной оси длины волн, соответствующие максимуму коэффициента пропускания светофильтров, а по вертикальной оси – соответствующие значения оптической плотности раствора. Отметить тот участок кривой, для которого выполняются следующие условия:

- оптическая плотность имеет максимальную величину;
- ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси, т.е. оптическая плотность мало зависит от длины волны.

Светофильтр для работы выбрать так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму оптической плотности светофильтра, приходилась на отмеченный выше участок спектральной кривой исследуемого раствора.

## **Измерение оптической плотности на фотометре КФК-3**

Установить в дальнее гнездо кюветодержателя кювету с растворителем или контрольным раствором, а в ближнее гнездо – кювету с исследуемым раствором. В световой пучок установить кювету с растворителем поворотом ручки влево до упора.

Установить длину волны, значение которой высвечивается на верхнем цифровом табло.

При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу "Г". На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится этот символ. Нажать клавишу "Е". Слева от мигающей запятой высветится этот символ, а справа – значение оптической плотности " $0,000 \pm 0,002$ ", означающее, что начальный отсчёт оптической плотности установлен на фотометре правильно.

Если отсчёты " $0,000 \pm 0,002$ " установились с большим отклонением, нажать на клавиши "Г" и "Е" повторно, соблюдая небольшую паузу (3...5 с).

Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу "НУЛЬ", закрыть крышку и нажать клавишу "Е".

Затем в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором (правое положение ручки). Отсчёт на световом табло справа от мигающей запятой соответствует оптической плотности исследуемого раствора.

Повторить операции три раза и вычислить среднее значение оптической плотности.

## **Измерение концентрации вещества в растворе**

Следует выполнить следующие операции: выбрать длину волны, выбрать кюветы, построить градуировочный график для данного вещества, измерить концентрации вещества в растворе.

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить ряд стандартных растворов данного вещества с концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе.

Измерить оптические плотности всех растворов и построить градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной – соответствующие им значения оптической плотности.

Следует убедиться в том, что зависимость концентрации от оптической плотности – линейная, т.е. выражается на графике прямой линией.

Исследуемый раствор налить в кюветы той же рабочей длины, с которой производилась градуировка, установить соответствующую длину волны  $\lambda$  и измерить оптическую плотность раствора.

## ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

*Цель работы:* применение теоретических знаний по молекулярной спектроскопии для освоения методик работы на фотоэлектроколориметре. Использование основного закона поглощения для экспериментального определения содержания меди, железа, фосфора в растворах.

*Приборы и реактивы:* фотоколориметр КФК-3, КФК-2МП; колбы мерные вместимостью 50, 100, 500 см<sup>3</sup>, 1 дм<sup>3</sup>; пипетки вместимостью 1,0; 5,0; 10,0; 25,0 см<sup>3</sup>; CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O; FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O; CH<sub>3</sub>COOH; CH<sub>3</sub>COONa; сульфосалициловая кислота.

*Растворы:* рабочий раствор соли меди, содержащий 1 мг меди в 1 см<sup>3</sup>; 3,9310 г CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (х.ч.) растворяют в 25 см<sup>3</sup> 2 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и доводят объём раствора до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой; раствор аммиака (ω = 5 %).

Рабочий раствор FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O, содержащий 0,1 мг железа в 1 см<sup>3</sup>. Навеску 0,8636 г соли (х.ч.) растворяют в 25 см<sup>3</sup> 2 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, доводят объём раствора до 1 дм<sup>3</sup>; сульфосалициловая кислота (х.ч.) 0,01 М раствор; ацетатный буферный раствор, pH = 4,0.

### О п ы т 1. Определение содержания меди.

Метод основан на образовании аммиачного комплекса меди, обладающего интенсивной сине-фиолетовой окраской. Определению меди мешают кобальт и никель, образующие окрашенные аммиакаты, а также железо, алюминий и свинец, образующие малорастворимые гидроксиды. Для устранения мешающего влияния этих ионов применяют маскирующие комплексообразователи.

### Порядок выполнения

1. *Приготовление стандартных растворов.* Для приготовления шести стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят рабочий раствор соли меди, содержащий 5; 10; 15; 20; 25 и 30 мг меди. Добавляют в каждую колбу 20 см<sup>3</sup> раствора аммиака и доводят объём каждого раствора до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям.

2. *Выбор кюветы.* Выбор кюветы производится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор окрашен интенсивно, то следует пользоваться кюветами  $l = 10 \dots 30$  мм. В случае слабой окраски растворов следует пользоваться кюветами  $l = 30 \dots 50$  мм.

3. *Выбор светофильтра.* Кювету ( $l = 30$  мм) с раствором № 1 помещают в дальнее гнездо кюветодержателя. Другую кювету ( $l = 30$  мм) с

раствором № 6 помещают в ближнее гнездо кюветодержателя. Фотометрируют растворы со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты всех измерений в виде таблицы.

Порядок измерения оптической плотности на фотометрах:

КФК-3:

- 1) при закрытой крышке повернуть ручку до упора влево;
- 2) нажать клавишу «Г»;
- 3) нажать клавишу «Е»;
- 4) при открытой крышке нажать клавишу «нуль»;
- 5) при закрытой крышке нажать клавишу «Е»;
- 6) повернуть ручку до упора вправо;
- 7) снять показания оптической плотности.

КФК-2МП:

- 1) при открытой крышке нажать клавишу «пуск»;
- 2) перевести ручку в положение «1» при закрытой крышке;
- 3) нажать клавишу «К(1)» и перевести ручку в положение «2»;
- 4) нажать клавишу «Г(2)»;
- 5) нажать клавишу «Д(5)»;
- 6) снять показания.

Для работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшей оптической плотности исследуемого раствора.

$\lambda$ , нм	400	440	490	540	590	640
$A$						

4. *Построение градуировочного графика.* С выбранным светофильтром фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторяют два раза. Результаты измерений по средним величинам заносят в таблицу. По этим данным строят график зависимости  $A = f(c)$ , где  $c$  – содержание меди в растворе, мг/см<sup>3</sup> или моль/дм<sup>3</sup>.

№ раствора	1	2	3	4	5	6	7(к.р-р)
$A$							

### Контрольная задача

Анализируемый раствор, содержащий  $\text{Cu}^{2+}$ -ионы, помещают в мерную колбу (100 см<sup>3</sup>), добавляют 20 см<sup>3</sup> раствора аммиака, доводят до метки и фотометрируют. По градуировочному графику определяют содержание  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов в контрольном растворе.

Определяют абсолютную и относительную погрешности опыта.

## **Опыт 2.** Определение содержания железа.

Метод основан на реакции образования окрашенного комплекса Fe(III) с сульфосалициловой кислотой.

### **Порядок выполнения**

1. *Приготовление стандартных растворов.* Готовят пять стандартных растворов, содержащих 100, 200, 300, 400, 500 мкг железа в 50 см<sup>3</sup>. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> переносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора соли железа(III), добавляют по 30 см<sup>3</sup> 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты и 5 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора. Объём каждого раствора доводят до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой и через 10 мин приступают к измерениям. Фотометрирование проводят по отношению к раствору сравнения № 1.

2. *Выбор* светофильтра, кюветы и построение градуировочного графика производят по методикам, описанным в опыте 1.

### **Контрольная задача**

К анализируемому раствору, содержащему соль Fe(III), приливают 30 см<sup>3</sup> раствора сульфосалициловой кислоты и 5,0 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора. Потом доводят объём раствора до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Приготовленный раствор фотометрируют с выбранным светофильтром через 10 мин относительно раствора сравнения. Измерение повторяют пять раз и по средним значениям поглощения, пользуясь графиком, находят содержание Fe(III) в анализируемом растворе.

Расчёт содержания железа(III) можно произвести по градуировочному графику.

### **Контрольные вопросы**

1. Что называется коэффициентом пропускания и оптической плотностью? В каких пределах изменяются эти величины?

2. Каким уравнением выражается основной закон светопоглощения Бугера – Ламберта – Бера?

3. Каким уравнением выражается закон аддитивности?

4. Какие факторы могут привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации раствора?

5. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения  $\epsilon$ ? От каких факторов он зависит?

6. Какие факторы необходимо учитывать при выборе толщины светопоглощающего слоя (кюветы)?

7. Как определяют концентрацию вещества фотометрическим методом, используя среднее значение молярного коэффициента поглощения?

8. Как определяют концентрацию вещества фотометрическим методом с помощью одного стандартного раствора? Указать недостатки и достоинства этого метода.

9. В чём сущность метода градуировочного графика и каковы его особенности?

10. Вывести формулу для расчёта концентрации определяемого вещества методом добавок.

11. Как выбрать длину волны (светофильтр) для фотометрических определений?

12. Какой интервал значений  $A$  рекомендуется при фотоколориметрических определениях?

13. Привести примеры использования в фотометрическом анализе реакций: а) комплексообразования; б) окисления-восстановления.

## 10. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографические методы занимают видное место для разделения, анализа и исследования свойств химических соединений. Отличительными особенностями хроматографических методов анализа являются: высокая эффективность, простота эксперимента, селективность, экспрессность, возможность автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Особая ценность этих методов заключается в том, что с помощью хроматографии возможно разделение соединений с близкими свойствами.

В 1903 г. русский ботаник М.С. Цвет опубликовал работу "О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу", положившей начало хроматографии.

Сущность метода по Цвету: *"При фильтрации смешанного раствора через слой адсорбента пигменты... рассматриваются в виде отдельных различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступны качественному определению. Такой расцветенный препарат я называю хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим..."*

Так как Цвет пропускал исследуемый раствор через столб адсорбента, находящегося в стеклянной трубке, этот метод был назван колоночной хроматографией.

Хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы (ПФ), содержащей компоненты разделяемой смеси, относительно неподвижной фазы (НФ). ПФ может быть жидкость (раствор анализи-

руемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ); НФ – твёрдое вещество или жидкость, адсорбированная на твёрдом веществе, которая называется носителем. При движении ПФ вдоль неподвижной компоненты смеси сорбируется на НФ.

Каждый компонент сорбируется в соответствии со сродством к материалу НФ. Поэтому НФ называют сорбентом. Захваченные сорбентом молекулы могут перейти в ПФ и продвигаться с ней дальше, затем снова могут сорбироваться. Таким образом, происходит распределение молекул каждого компонента между двумя фазами. Чем больше сродство компонента к НФ, тем сильнее он сорбируется и дальше задерживается на сорбенте, тем медленнее он продвигается с ПФ. Так как компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль сорбента произойдёт разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинулись дальше и т.д. Таким образом, в хроматографическом процессе сочетаются термодинамический (установление равновесия между фазами) и кинетический (движение компонентов с разной скоростью) аспекты.

*Сущность хроматографии* – разделяемые вещества перемещаются через слой НФ вместе с ПФ с разной скоростью вследствие различной сорбируемости.

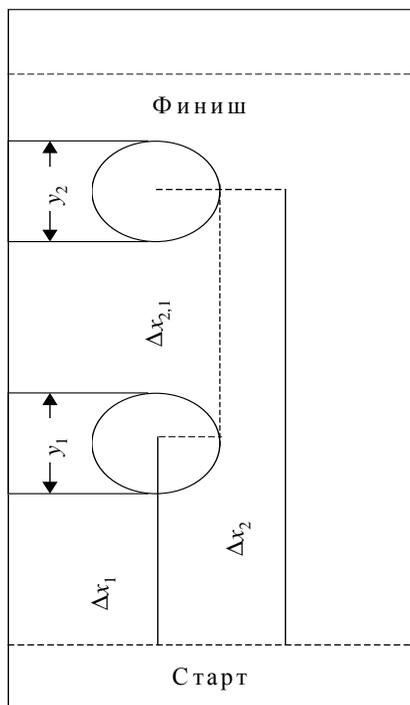
## *Лабораторная работа 11*

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

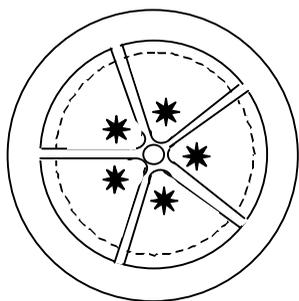
*Цель работы:* усвоение теоретического материала по хроматографическому определению различных органических веществ. Закрепление экспериментальных навыков по разделению веществ методом распределительной хроматографии.

**О п ы т 1.** Определение красителя кислотного фиолетового С в чернилах "Радуга-2".

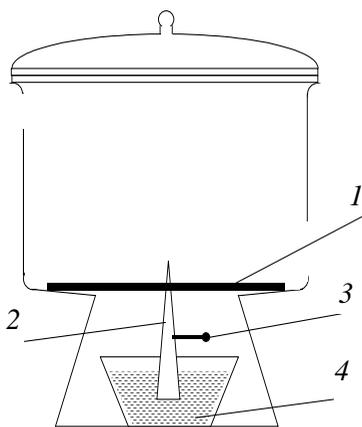
Разделение фиолетовых чернил "Радуга-2" на красители кислотный ярко-красный и кислотный фиолетовый С основано на различии их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами. Кислотный фиолетовый С продвигается вместе с фронтом растворителя. После высушивания хроматограммы зону красителя кислотного фиолетового С вырезают, экстрагируют и определяют его содержание фотометрически по собственной окраске.



a)



б)



в)

Рис. 10.1. Хроматограмма на бумаге

*Приборы и реактивы:* эксикатор; водяная баня; микрошприц вместимостью 10 мкдм<sup>3</sup>; пинцет; шаблон; хроматографическая бумага марки "Средняя", кружок диаметром 12 см<sup>3</sup>; фотоэлектроколоримет; мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>; воронка; стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>; фильтровальная бумага (8 × 8 см); подвижный растворитель: н-бутанол, уксусная кислота, вода (5 : 5 : 4); анализируемый раствор: фиолетовые чернила "Радуга-2", раствор, разбавленный в соотношении 1:3.

### Порядок выполнения

Внимание! Бумагу следует брать только за внешний круг.

На круг хроматографической бумаги (рис. 10.1, б) накладывают шаблон и простым карандашом очерчивают линию финиша. В два противоположных сектора с помощью микрошприца в 2–3 приёма в одну и ту же точку на линии старта (рис. 10.1, а) наносят по 4 мкдм<sup>3</sup> раствора чернил. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна не должен превышать 3 мм, и пятно ни в коем случае не должно касаться границ секторов. Чем меньше пятно, тем лучше разделение.

Из квадрата обычной фильтровальной бумаги сворачивают конус, с помощью канцелярской булавки скрепляют его и ровно отрезают широкую часть конуса. Вершину конуса вставляют снизу в центральное отверстие круга. Подготовленный круг помещают в эксикатор таким образом, чтобы край круга лежал на внутреннем выступе эксикатора строго горизонтально, а основание конуса при этом было погружено в подвижный растворитель, помещённый на дно эксикатора (рис. 10.1, в).

Движение растворителя и зон компонентов происходит от центра к периферии. Развитие хроматограммы останавливают, когда фронт растворителя достигнет очерченной линии финиша.

Хроматограмму извлекают из эксикатора пинцетом и помещают для высушивания в бокс под тягу.

### Запись результатов опыта и расчёты

После высушивания хроматограммы определяют  $R_f$ , т.е. отношение скорости (или расстояния) движения фронтов пятна и растворителя для красителей.

Критерий разделения рассчитывают по формуле

$$R = 2\Delta x_{2,1} / (y_1 + y_2).$$

Зону красителей кислотного фиолетового С из одного сектора аккуратно вырезают ножницами, отступив от границы пятна на 2 мм. Вырезанную часть хроматограммы помещают в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> кипящей дистиллированной воды и нагревают на водя-

ной бане 10 мин. Раствор с помощью воронки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, оставляя бумагу в стакане. Снова обрабатывают бумагу кипящей водой и греют на бане 10 мин. Затем бумагу в стакане дважды промывают горячей водой, выливая промывные воды в мерную колбу, и после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Процесс извлечения заканчивают, когда бумага станет бесцветной или почти бесцветной, так как краситель может необратимо адсорбироваться волокнами бумаги. Оптическую плотность раствора кислотного фиолетового С ( $A_x$ ) измеряют на фотоколориметре по отношению к воде с использованием красного светофильтра в кюветках с  $l = 30$  мм. Используя градуировочный график  $A_x = f(c_{\text{красит}})$ , определяют содержание красителя в чернилах (в мкг). Оставшуюся часть хроматограммы приклеивают в лабораторный журнал.

**О п ы т 2.** Определение синтетических пиретроидов (децис) в воде водоёмов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Метод основан на определении синтетических пиретроидов с использованием ТСХ после извлечения препаратов из анализируемой пробы органическими растворителями. Хлорсодержащие пестициды определению не мешают. Диапазон определяемых концентраций 0,001...0,004 мг/дм<sup>3</sup>.

*Приборы и реактивы:* камера хроматографическая; микропипетки вместимостью 0,1...0,2 см<sup>3</sup>; пульверизатор стеклянный; делительные воронки вместимостью 100, 250 см<sup>3</sup>; мерные цилиндры вместимостью 50, 250 см<sup>3</sup>; водяная баня; колбы конические вместимостью 50, 250 см<sup>3</sup>; воронки; пластинки "Силуфол" УФ<sub>254</sub>.

*Для экстракции:* хлорид натрия, сульфат натрия безводный свежeproкалённый, хлороформ, н-гексан, бензол, ацетон, этанол.

*Проявляющие реактивы:*

№ 1 – 0,5 г нитрата серебра растворяют в 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прибавляют 7 см<sup>3</sup> раствора аммиака ( $\omega = 25$  %) и доводят объём раствора до 100 см<sup>3</sup> ацетоном.

№ 2 – фосфорно-молибденовая кислота в этиловом спирте ( $\omega = 10$  %).

*Стандартные растворы:*

№ 1 – основной стандартный раствор дециса в гексане 500 мкг/см<sup>3</sup>.

№ 2 – стандартный раствор дециса в гексане или бензоле 10 мкг/см<sup>3</sup>.

### Порядок работы

Пробу воды (500 см<sup>3</sup>) помещают в делительную воронку, добавляют 10 г NaCl, хорошо перемешивают и трижды экстрагируют хлороформом порциями по 50 см<sup>3</sup>. Пропускают экстракт через слой сульфата натрия и упаривают до объёма 0,3...0,5 см<sup>3</sup> при температуре водяной бани не выше

50 °С, а затем досуха на воздухе. Остаток экстракта в колбе растворяют в 1 см<sup>3</sup> гексана. Упаривают до 0,2...0,3 см<sup>3</sup> и количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол", помещают в камеру со смесью растворителей гексан-ацетон (4 : 1). После развития хроматограммы и высушивания на воздухе пластинку обрабатывают одним из проявляющих реагентов.

При обработке раствором нитрата серебра после облучения УФ-светом в течение пяти минут перетроицы проявляются в виде серо-чёрных пятен. Нижний предел определения дециса – 5 мкг. При обработке раствором фосфорно-молибденовой кислоты в этиловом спирте нижний предел определения составляет 3...10 мкг.

Величина  $R_f$  при использовании в качестве подвижного растворителя смеси гексана с ацетоном (4 : 1) для дециса равна 0,45.

Стандартный раствор дециса количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол" и помещают в камеру со смесью растворителей гексан-ацетон (4 : 1). После развития хроматограммы и высушивания на воздухе обрабатывают проявляющим реагентом. Сравнивают размер и интенсивность пятен исследуемой пробы и стандартного раствора.

### Запись результатов опыта и расчёты

Содержание препарата в пробе рассчитывают по формуле

$$X = A / m.$$

где  $X$  – содержание дециса в пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;  $A$  – количество препарата, найденное путём сравнения размера или интенсивности пятен пробы и стандартного раствора, мкг;  $m$  – навеска анализируемой пробы, мг.

### Контрольные вопросы

1. На чём основан качественный хроматографический анализ?
2. Что такое критерий селективности и критерий разделения?
3. Опишите принципиальную схему газового хроматографа.
4. Охарактеризуйте основные параметры хроматограммы.
5. Классификация хроматографических методов: а) по природе НФ и ПФ; б) по механизму.
6. Что такое сорбенты и каким требованиям они должны удовлетворять?
7. Уравнение Ленгмюра.
8. Изотермы адсорбции.
9. Приведите основные этапы развития хроматографических методов анализа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем учебном пособии, посвящённом вопросам аналитического контроля качества важнейших природных и промышленных объектов (воды, почвы, металлов, сплавов и прочих), собраны методики анализа, позволяющие дать ответ на вопросы о том, что представляют собой классические химические и современные инструментальные методы анализа и какими их этих методов нужно воспользоваться в каждом отдельном случае с учётом оснащённости лаборатории оборудованием.

В учебном пособии использован единый подход изложения материала. Выполнению лабораторной работы предшествует теоретическое обоснование темы, её практическое значение и решение задач. Всё это способствует приобретению навыков по проведению химического эксперимента (взвешивание на аналитических весах, растворение навески, приготовление и стандартизация растворов, титрование, статобработка экспериментальных данных и т.д.), а также освоение теоретического материала.

В процессе экспериментального исследования студент приобретает компетенции выбора методов анализа различных природных и промышленных объектов, приборов контроля, что является важным в профессии инженера-эколога.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крешков, А.П. Основы аналитической химии / А.П. Крешков. – М. : Химия, 1976. – Кн. 1 – 3.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия / В.П. Васильев. – М. : Высшая школа, 1989. – Т. 1, 2.
3. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М. : Химия, 1990. – Кн. 1, 2.
4. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М. : Химия, 1987. – 245 с.
5. Булатов, М.И. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л. : Химия, 1986. – 378 с.
6. Задачник по аналитической химии / Н.Ф. Клещев и др. – М. : Химия, 1993. – 221 с.
7. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / В.П. Васильев и др. – М. : Высшая школа, 1976. – 216 с.
8. Основы аналитической химии : в 2 кн. / Ю.А. Золотов и др. – М., 1999.
9. Лебедева, М.И. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа / М.И. Лебедева, Б.И. Исаева. – Тамбов : ТИХМ, 1996. – 105 с.
10. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М. : Высшая школа, 1991. – 256 с.
11. Лурье, Н.Н. Справочник по аналитической химии / Н.Н. Лурье. – М. : Химия, 1971. – 453 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### III. Производство растворимости (ПР) важнейших малорастворимых веществ при 25 °С

Формула вещества	ПР	pПР=-lgПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Al(OH) <sub>3</sub> (Al <sup>3+</sup> , 3OH <sup>-</sup> )	$1 \cdot 10^{-32}$	32,0
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
Bi(OH) <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-32}$	31,5
CaCO <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
CaF <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
CaHPO <sub>4</sub>	$2,7 \cdot 10^{-7}$	6,57
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$	3
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaSO <sub>4</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
Cr(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,00
Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,5
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3
HgS (чёрный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
Mg(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-11}$	10,92
MnS	$7,0 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ni(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,89
PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
Pb(OH) <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-20}$	19,98
PbS	$1 \cdot 10^{-7}$	7,0
PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
Zn(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15

## 2П. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	Формула расчёта $K_{\text{нест}}$	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$	$9 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$	$8 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$5 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$4 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}]^-}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}]^-^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}$	$1 \cdot 10^{-27}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}]^-^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$	$1 \cdot 10^{-27}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}]^-^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}$	$1 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}]^2}{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}]^-^4}{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{CN}]^-^4}{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}]^-^4}{[\text{CdCl}_4^{2-}]}$	$9 \cdot 10^{-3}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$\frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{I}]^-^4}{[\text{CdI}_4^{2-}]}$	$5 \cdot 10^{-7}$

**3П. Стандартные электродные потенциалы некоторых  
окислительно-восстановительных систем газ (г),  
жидкость (ж), твёрдое вещество (тв)**

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	$E^0, \text{В}$
$\text{K}^+$	$\text{K(тв)}$	$\text{K}^+ + e^- \leftrightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ba(тв)}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,90
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Sr(тв)}$	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sr}$	-2,89
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca(тв)}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+$	$\text{Na(тв)}$	$\text{Na}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$\text{Al} + 6\text{F}^-$	$[\text{AlF}_6]^{3-} + 3e^- \leftrightarrow \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,13
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg(тв)}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,34
$\text{Be}^{2+}$	$\text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Be}$	-1,70
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al(тв)}$	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,67
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn(тв)}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,05
$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{S(тв)}$	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0,90
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr(тв)}$	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,86
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2(\text{г})$	$\text{NO}_3^- + e^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,85
$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn(тв)}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr(тв)}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,71
$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{AsO}_2^-$	$\text{AsO}_4^{3-} + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	$E^0$ , В
$2SO_3^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$2SO_3^{2-} + 4e^- + 3H_2O \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0,58
$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + e^- \leftrightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,56
S	$S^{2-}$	$S + 2e^- \leftrightarrow S^{2-}$	-0,48
$Fe^{2+}$	Fe(ТВ)	$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0,44
$Cd^{2+}$	Cd(ТВ)	$Cd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cd$	-0,40
$Co^{2+}$	Co(ТВ)	$Co^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Co$	-0,28
$Ni^{2+}$	Ni(ТВ)	$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$	-0,25
$NO_2^-$	$NH_3$	$NO_2^- + 6e^- + 6H_2O \leftrightarrow NH_4OH + 7OH^-$	-0,16
$NO_3^-$	NO	$NO_3^- + 3e^- + 2H_2O \leftrightarrow NO + 4OH^-$	-0,14
$Sn^{2+}$	Sn(ТВ)	$Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn$	-0,14
$Pb^{2+}$	Pb(ТВ)	$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb$	-0,13
$2H^+$	$H_2$	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0,00
$NO_3^-$	$NO_2^-$	$NO_3^- + 2e^- + H_2O \leftrightarrow NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
S(ТВ)	$H_2S$	$S + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow H_2S$	+0,14
$Sn^{4+}$	$Sn^{2+}$	$Sn^{4+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$Co(OH)_3$	$Co(OH)_2$	$Co(OH)_3 + 2e^- \leftrightarrow Co(OH)_2 + OH^-$	+0,20
$SO_4^{2-}$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ \leftrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,20
$Hg_2Cl_2$	2Hg(ТВ)	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0,27
$Cu^{2+}$	Cu(ТВ)	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	+0,34
$[Ag(NH_3)_2]^+$	Ag(ТВ)	$[Ag(NH_3)_2]^+ + e^- \leftrightarrow Ag + 2NH_3$	+0,37

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	$E^0, \text{В}$
$\text{Co}^{3+}$	$\text{Co(ТВ)}$	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}$	+0,43
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{S(ТВ)}$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{Ni(OH)}_3$	$\text{Ni(OH)}_2$	$\text{Ni(OH)}_3 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	+0,49
$\text{BrO}_3^-$	$\text{Br}_2$	$2\text{BrO}_3^- + 10\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,51
$\text{ClO}_4^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_4^- + 8\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,51
$\text{I}_2$	$2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0,53
$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54
$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_2(\text{ТВ})$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
$\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_2(\text{ТВ})$	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,58
$\text{BrO}_3^-$	$\text{Br}^-$	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,60
$\text{HgCl}_2$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$2\text{HgCl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	+0,62
$\text{PbO}_2$	$\text{Pb(ТВ)}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,67
$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag(ТВ)}$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_3^- + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg(ж)}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,86
$\text{HNO}_2$	$\text{NH}_4^+$	$\text{HNO}_2 + 6\text{e}^- + 7\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	$E^0$ , В
$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^- + 8e^- + 10\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}(\text{г})$	$\text{NO}_3^- + 3e^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NO}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2$	$\text{NO}(\text{г})$	$\text{HNO}_2 + e^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{Br}_2(\text{ж})$	$2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{IO}_3^-$	$\text{I}^-$	$\text{IO}_3^- + 4e^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2(\text{тв})$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 2e^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
$\text{ClO}_4^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_4^- + 8e^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,34
$\text{HBrO}$	$\text{Br}^-$	$\text{HBrO} + 2e^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,35
$\text{Cl}_2(\text{г})$	$2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{Au}^{3+}$	$\text{Au}(\text{тв})$	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1,42
$\text{BrO}_3^-$	$\text{Br}^-$	$\text{BrO}_3^- + 6e^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{ClO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_3^- + 6e^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{PbO}_2(\text{тв})$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 2e^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{HClO}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HClO} + 2e^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{MnO}_4^-$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52



Учебное издание

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна,  
ЯКУНИНА Ирина Владимировна

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Редактор З.Г. Чернова  
Инженер по компьютерному макетированию И.В. Евсеева

Подписано в печать 25.11.2011  
Формат 60×84/16. 4,65 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 471

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО "ТГТУ"  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14