

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторные работы
для студентов 1-го курса
направления «Лечебное дело»
Института медицины и психологии
В. Зельмана

Новосибирск 2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук
Кафедра общей химии
Кафедра аналитической химии

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторные работы для студентов 1-го курса
направления «Лечебное дело»
Института медицины и психологии В. Зельмана

Методическое пособие

Новосибирск
2020

УДК 543 + 546
ББК Г1я73-1 + Г4я73-1
Н 526

Н 526 Неорганическая и аналитическая химия: лабораторные работы для студентов 1-го курса направления «Лечебное дело» Института медицины и психологии В. Зельмана : метод. пособие / сост. М. А. Ильин, И. В. Ельцов, Е. В. Лидер ; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2020. – 65 с.

Методическое пособие предназначено для студентов 1-го курса направления «Лечебное дело» Института медицины и психологии В. Зельмана, изучающих дисциплину «Неорганическая и аналитическая химия». Пособие содержит методики лабораторных работ по курсу неорганической и аналитической химии, а также краткое изложение теоретических основ химических методов разделения, идентификации и количественного определения.

**УДК 543 + 546
ББК Г1я73-1 + Г4я73-1**

Рекомендовано к печати кафедрой общей химии ФЕН НГУ (протокол № 2 от 01.02.2020 г.) и кафедрой аналитической химии ФЕН НГУ (протокол № 1 от 30.01.2020 г.).

© Новосибирский государственный университет, 2020
© М. А. Ильин, И. В. Ельцов, Е. В. Лидер, 2020

Оглавление

| | |
|--|----|
| Условия получения зачета по практикуму | 4 |
| Общие правила работы в лаборатории и техника безопасности | 5 |
| Оказание первой помощи в лаборатории..... | 6 |
| Основная химическая посуда, используемая в практикуме..... | 8 |
| Основные препаративные приемы работы | 12 |
| Ведение лабораторного журнала | 16 |
| Лабораторная работа № 1 «Приготовление растворов веществ и ионные равновесия» | 18 |
| Лабораторная работа № 2 «Галогены и халькогены» | 21 |
| Лабораторная работа № 3 «Элементы 15 и 14 групп»..... | 24 |
| Лабораторная работа № 4 «Синтез дигидрокарбоната меди(II)»..... | 26 |
| Лабораторная работа № 5 «Окислительно-восстановительные реакции в химии переходных элементов»..... | 27 |
| Лабораторная работа № 6 «Синтез хлорида гексаамминникеля(II)» | 29 |
| Титриметрические методы анализа..... | 31 |
| Расчеты в титриметрии..... | 32 |
| Техника работы с мерной посудой в титриметрии | 33 |
| Метод кислотно-основного титрования..... | 38 |
| Лабораторная работа № 7 «Определение концентрации соляной кислоты методом кислотно-основного титрования» | 40 |
| Гравиметрический анализ | 43 |
| Правила взвешивания на аналитических весах | 44 |
| Лабораторная работа № 8 «Гравиметрическое определение содержания никеля в комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ »..... | 46 |
| Окислительно-восстановительное титрование..... | 51 |
| Лабораторная работа № 9 «Дихроматометрическое определение содержания железа(II)» | 52 |
| Комплексонометрическое титрование | 55 |
| Лабораторная работа № 10 «Комплексонометрическое определение содержания никеля в комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ »..... | 57 |
| Лабораторная работа № 11 «Определение концентрации ацетилсалициловой кислоты в фармацевтических препаратах методом кислотно-основного титрования»..... | 60 |
| Список рекомендуемой литературы..... | 64 |

Условия получения зачета по практикуму

В рамках курса «Неорганическая и аналитическая химия» в течение семестра студенты выполняют 11 лабораторных работ, каждая из которых оценивается в 100 баллов (всего – 1100 баллов).

По неорганической химии (6 работ):

№ 1 «Приготовление растворов веществ и ионные равновесия»;

№ 2 «Галогены и халькогены»;

№ 3 «Элементы 15 и 14 групп»;

№ 4 «Синтез дигидроксокарбоната меди(II)»;

№ 5 «Окислительно-восстановительные реакции в химии переходных элементов»;

№ 6 «Синтез хлорида гексаамминникеля(II)».

По аналитической химии (5 работ):

№ 7 «Определение концентрации соляной кислоты методом кислотно-основного титрования»;

№ 8 «Гравиметрическое определение содержания никеля в комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ »;

№ 9 «Дихроматометрическое определение содержания железа(II)»;

№ 10 «Комплексонометрическое определение содержания никеля в комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ »;

№ 11 «Определение концентрации ацетилсалициловой кислоты в фармацевтических препаратах методом кислотно-основного титрования».

Для получения зачета студенту необходимо:

- выполнить ***все предусмотренные учебным планом*** лабораторные работы;
- набрать ***не менее 450 баллов*** (или 75 %) за лабораторные работы ***по неорганической химии*** и ***не менее 375 баллов*** (или 75 %) за лабораторные работы ***по аналитической химии***.

При невыполнении студентом без уважительной причины указанных условий получения зачета невозможно!

Общие правила работы в лаборатории и техника безопасности

Обычно характер мер предосторожности, обеспечивающих безопасность выполнения эксперимента, зависит от вида работы. Однако существуют правила, выполнение которых обязательно для каждого работающего в лаборатории. Эти правила необходимо выполнять не только в целях личной безопасности работающего, но и для обеспечения безопасности товарищей по работе.

- Студент в лаборатории должен находиться только в халате. Запрещено приходить в лабораторию в верхней одежде (куртках, пальто и т. д.), ее необходимо сдать в гардероб.

- Нельзя загромождать сумками лабораторные столы и проходы между ними. Сумки необходимо оставлять в специально отведенном месте.

- Запрещается самостоятельно проводить любые опыты, не предусмотренные работой. Нельзя выносить из лаборатории и вносить в нее любые вещества без разрешения преподавателя. Необходимые для работы реактивы выставляются лаборантом в вытяжном шкафу.

- Категорически запрещается прием пищи и напитков в лаборатории.

- При проведении синтеза нельзя оставлять установку без присмотра.

- При получении травм, а также при плохом самочувствии необходимо незамедлительно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

- После окончания работы в лаборатории необходимо вымыть руки с мылом.

- Во избежание ошибок следует внимательно читать надписи на этикетках используемых реактивов. При налипании растворов из склянок следует держать последние таким образом, чтобы этикетка была повернута вверх (во избежание ее загрязнения).

- Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. При необходимости идентифицировать вещество по запаху следует легким движением руки направить поток воздуха от отверстия сосуда к себе и осторожно понюхать, не вдыхая полной грудью.

- Запрещено высыпать или выливать неизрасходованные реактивы обратно в банку, из которой вещество было взято.

- Опасные вещества (концентрированные кислоты, соединения хрома, ртути и т. д.), а также продукты реакций с участием этих веществ необходимо сливать в соответствующие банки в вытяжном шкафу.

- Все работы с ядовитыми, едкими и пахучими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов производить только в вытяжном шкафу.

- При работе с едкими веществами (щелочами, кислотами и т. д.) необходимо использовать защитные очки и перчатки.

- Твердые реактивы необходимо брать шпателем, ложкой или пинцетом.

- При отборе жидкостей пипетками необходимо пользоваться специальными дозаторами или резиновыми грушами.

- При приготовлении разбавленных растворов следует приливать концентрированные растворы (особенно концентрированную серную кислоту) в воду, а не наоборот. Такое разбавление нельзя производить в толстостенном стеклянном сосуде (в том числе и в мерном цилиндре), а только в посуде из тонкостенного термостойкого стекла или в фарфоровой посуде.

- При нагревании вещества в пробирке ее следует закреплять в пробиркодержателе и держать наклонно отверстием в сторону от себя и от работающих рядом людей. При нагревании жидкостей в пробирке во избежание бурного вскипания рекомендуется пробирку осторожно нагревать на спиртовке сверху вниз.

- Работу с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) и горючими газами (например, с водородом) необходимо проводить в вытяжных шкафах вдали от открытого огня и приборов с открытым нагревательным элементом.

- После окончания работы необходимо навести порядок на рабочем месте, а посуду вымыть и убрать в индивидуальный ящик для хранения. Посуду и инструменты общего пользования вернуть на исходное место.

Оказание первой помощи в лаборатории

Термический ожог

При слабом термическом ожоге кожи (жжение и покраснение) на небольшой площади нужно быстро охладить обожженный участок руки, например, под струей холодной воды, а затем промокнуть сухой тканью (или фильтровальной бумагой) и смазать участок мазью от ожога.

При большой площади ожога или при большей степени тяжести травмы (появление волдырей) необходимо обнажить поверхность обожженного участка кожи и закрыть его стерильной повязкой, не очищая

его от остатков одежды и не повреждая пузырей. В этом случае следует *немедленно вызвать врача.*

Химический ожог

При химическом ожоге кожи необходимо промыть обожженный участок струей холодной воды. При попадании на кожу щелочей промывать струей воды нужно до тех пор, пока кожа перестанет быть «мылкой» на ощупь, а затем обработать 3 %-м раствором борной или уксусной кислот.

При ожогах кожи кислотами после промывания водой рекомендуется обработать пораженный участок 3 %-м раствором гидрокарбоната натрия (питьевой соды). В случае попадания на кожу концентрированной серной кислоты нужно сначала быстро удалить их с помощью хлопчатобумажной ткани, а затем провести стандартную обработку, рекомендуемую при ожогах кислотами.

При попадании химических реактивов в глаз необходимо многократно промыть его струей воды комнатной температуры. После этого следует прикрыть глаз стерильным бинтом и обратиться к врачу. *Нельзя применять для глаз какие-либо нейтрализующие жидкости!*

При попадании кислот или щелочей внутрь организма необходимо выпить большое количество воды. Затем при попадании кислоты выпить раствор питьевой соды, при попадании щелочи – раствор уксусной кислоты.

Отравление газами или ядовитыми парами

При отравлении газами или ядовитыми парами через дыхательные пути прежде всего следует вывести пострадавшего на свежий воздух (в холодное время года – в теплое проветренное помещение) и *немедленно вызвать врача.*

Порезы

При небольших порезах руки стеклом нужно промыть рану струей воды, предварительно удалив осколки стекла (удостовериться, что стекло полностью извлечено из ранки, можно легким прикосновением пальцем рядом с местом пореза – по отсутствию «колющей» боли). Затем нужно обработать края ранки антисептиком (например, 3 %-м раствором пероксида водорода) и закрыть стерильным пластырем или бинтом.

При больших повреждениях необходимо остановить кровотечение наложением кровоостанавливающего жгута на артерию (выше области повреждения, что будет видно по остановке кровотечения). Обязательно поместить под жгут записку с указанием времени наложения жгута!

В зимнее время года можно не снимать жгут в течение 1 ч, а в теплое время года – 1,5–2 ч, иначе может наступить необратимое омертвление обескровленной конечности. *Тотчас вызвать врача!*

Поражение электрическим током

При воздействии электрического тока может возникнуть термическое и механическое поражение тканей. Необходимо прекратить воздействие тока: выключить рубильник электрощитка. При освобождении пострадавшего от напряжения нельзя прикасаться к нему голыми руками – необходимо надеть сухие резиновые перчатки.

Основная химическая посуда, используемая в практикуме

Стандартная стеклянная посуда

Химическая посуда тонко- и толстостенная изготавливается из специального стекла разных марок. Изделия из тонкостенного стекла стойки к колебаниям температуры, поэтому в них обычно проводятся химические операции, требующие нагревания. Химическую посуду из толстостенного стекла нагревать нельзя. На рис. 1 представлена посуда, наиболее часто используемая для проведения экспериментов по неорганической химии.

Пробирки 1 обычно используют для проведения в них качественных реакций.

Стакан 2 используют для проведения химических реакций, для приготовления растворов и т. д.

Плоскодонная колба 3 применяется для приготовления растворов ориентировочной концентрации и их последующего хранения.

Коническая колба 4 используется в качестве составной части приборов для проведения различных синтезов, а также при титровании растворов.

Круглодонная колба 5 также используется в качестве составной части приборов для проведения различных синтезов.

Колба Бунзена 6 служит в качестве приемной колбы для фильтрата при фильтровании реакционных смесей под пониженным давлением.

Воронка химическая 7 предназначена для переливания жидкостей.

Стеклопористый фильтр 8 (фильтры или тигли Шотта) предназначен для отделения осадков фильтрованием при пониженном давлении. Для краткости их еще называют «стеклянным пористым фильтром» или просто «стеклофильтром».

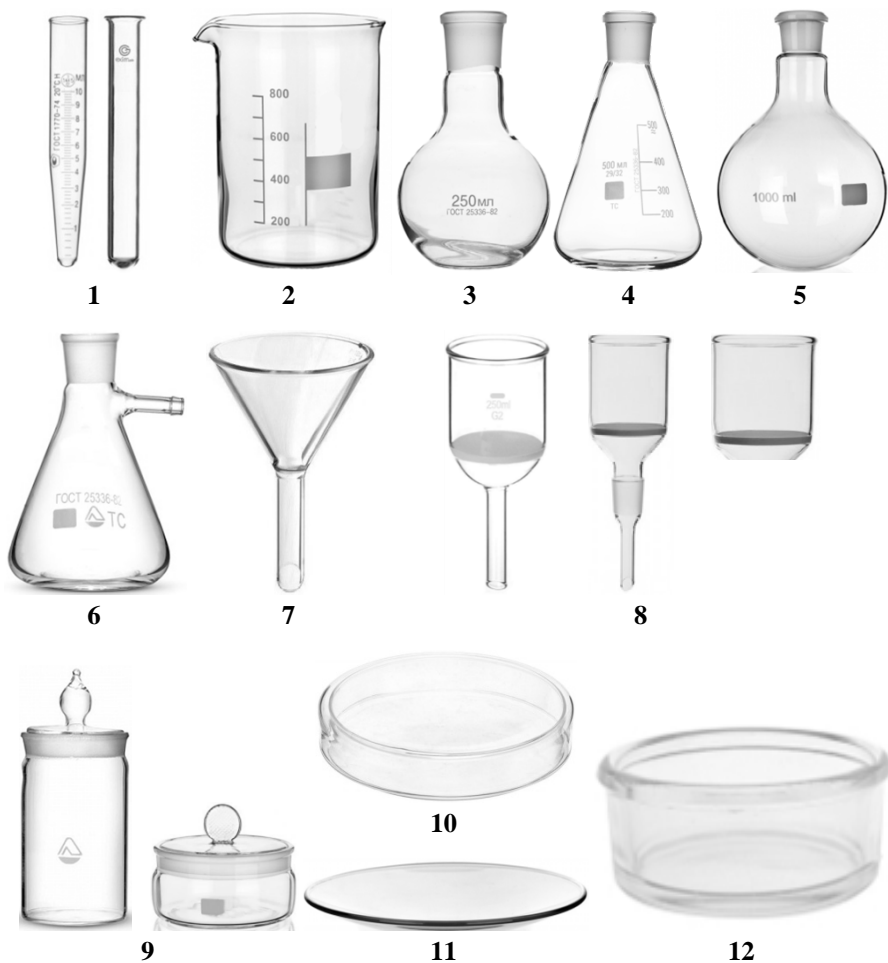


Рис. 1. Стекло́нная химическая посуда:

- 1 – пробирки; 2 – стакан; 3 – плоскодонная колба; 4 – коническая колба;
 5 – круглодонная колба; 6 – колба Бунзена; 7 – химическая воронка;
 8 – стеклянные пористые фильтры; 9 – бюксы; 10 – чашка Петри;
 11 – часовое стекло; 12– кристаллизатор

Бюксы 9 применяются для взвешивания и хранения небольших количеств веществ (в особенности, если вещества неустойчивы на воздухе).

Чашка Петри 10 может быть использована для высушивания на воздухе веществ и бумажных фильтров с осадками, а также для хранения устойчивых на воздухе синтезированных соединений.

Часовое стекло 11 универсально. Ими можно накрывать химические стаканы при проведении синтезов, на них можно помещать полученное при синтезе вещество для высушивания на воздухе или использовать в качестве тары при взвешивании небольших количеств неагрессивных веществ.

Кристаллизатор 12 применяют для охлаждения растворов водой, снегом или охлаждающими смесями.

Фарфоровая (керамическая) посуда

В химической лаборатории используется также керамическая посуда (рис. 2) ввиду ее относительно высокой механической прочности, термической устойчивости и низкой химической активности.

Выпарительную чашку 1 применяют для упаривания растворов.

Ступка с пестиком 2 служит для растирания твердых веществ. Ступка изготовлена из толстостенного фарфора (в отличие от выпарительных чашек) и *не предназначена для нагревания!*

Тигли 3 применяются для прокаливания веществ при высоких температурах. Они могут использоваться как с крышкой, так и без нее.

Воронка Бюхнера 4 используется для фильтрации осадков через бумажный фильтр при пониженном давлении.

Фарфоровый треугольник 5 необходим для установки на кольцо штатива химической воронки при фильтровании при атмосферном давлении или тигля при прокаливании веществ в пламени спиртовки.

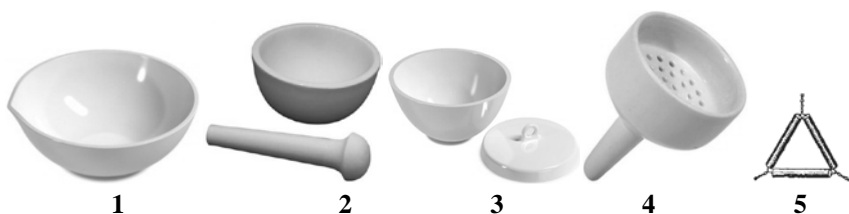


Рис. 2. Фарфоровая посуда:

- 1 – выпарительная чашка; 2 – ступка с пестиком; 3 – тигель с крышкой;
4 – воронка Бюхнера; 5 – фарфоровый треугольник

Мерная посуда

Для измерения объема жидкости и для приготовления растворов заданной концентрации используется мерная посуда различного назначения (рис. 3). Мерная посуда откалибрована для 20 °С и *ее нельзя нагревать*.

Мерный цилиндр 1 используется для измерения относительно больших объемов жидкости (1 мл – 2 л). Точность измерения при этом не очень велика, но обычно достаточна при проведении рутинных синтезов.

Бюретка со стеклянным краном 2 или с шариком 3 позволяет дозировать строго заданное количество жидкости с высокой точностью (0,1–0,05 мл), обычно используется при проведении титрования.

Градуированная пипетка 4 служит для отбора точного объема небольшого количества жидкости (0,1–20 мл).

Пипетка Мора 5 предназначена для отбора строго заданного точного объема жидкости (обычно 10–25 мл). Имеет кольцевую метку, по которой отмеряют точный заданный объем.

Мерная колба 6 используется для приготовления растворов точной концентрации. Имеет кольцевую метку, до которой доводят объем растворителя.

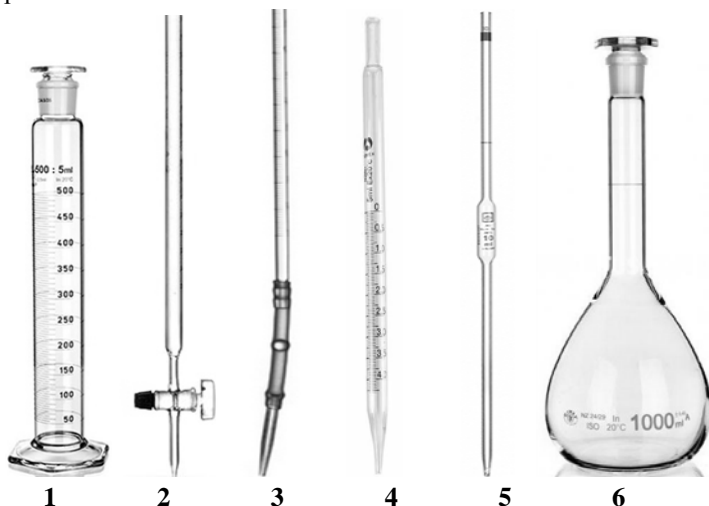


Рис. 3. Мерная посуда:

1 – мерный цилиндр; 2 – бюретка с краном; 3 – бюретка с шариком;
4 – градуированная пипетка; 5 – пипетка Мора; 6 – мерная колба

Основные препаративные приемы работы

Мытье посуды

Химическая посуда после проведения опыта должна быть тщательно вымыта. Вначале ее промывают водопроводной водой; если при этом механические загрязнения не удаляются, нужно применить моющие средства (обычные или специальные) и щетку-ерш. После того, как посуда тщательно вымыта водопроводной водой, ее споласкивают 2–3 раза небольшими порциями дистиллированной воды.

Определение pH раствора

Для определения pH раствора необходимо при помощи пипетки или стеклянной палочки нанести каплю раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги (*индикаторную бумагу в растворы не опускать!*). После чего сразу сравнить цвет получившегося влажного пятна с эталонной шкалой, нанесенной на тубе с индикаторной бумагой.

Перемешивание

Перемешивание небольших количеств веществ в течение короткого времени удобно проводить вручную путем осторожного взбалтывания (встряхивания) или с помощью стеклянной палочки.

Для перемешивания реакционных смесей в плоскодонных сосудах используют магнитные мешалки. В сосуд с реакционной смесью помещают небольшой стальной стержень («якорек»), запаянный в стеклянную или тефлоновую оболочку. Он приводится в движение с помощью магнита, который вращается в корпусе, выполненном в виде платформы для установки реакционного сосуда. На такой мешалке при необходимости можно также нагревать перемешиваемую реакционную смесь.

Нагревание

Для нагревания в лаборатории используются различные приборы в зависимости от типа нагреваемой посуды (пробирки, конические, плоскодонные или круглодонные колбы, выпарительные чашки, тигли и т. д.), а также от температуры нагревания.

При нагревании веществ в пробирках обычно используют спиртовку. Зажигать спиртовку можно только с помощью горячей спички или лучинки (*не от другой спиртовки!*). Чтобы погасить спиртовку, необходимо накрыть пламя фитиля колпачком (*колпачок должен всегда*

находиться под рукой!). Для наиболее эффективного обогрева пробирку следует помещать в верхнюю высокотемпературную часть пламени.

При нагревании пробирки необходимо закрепить ее в пробиркодержателе. Пробирка должна быть слегка наклонена и направлена в сторону от присутствующих при эксперименте. Прогревание жидкости в пробирке пламенем спиртовки ведется по направлению сверху вниз во избежание перегрева ее нижнего слоя и последующего выброса жидкости из нее.

Декантация

Простейшим способом отделения жидкости от нерастворимого вещества является декантация, т. е. сливание жидкости с отстоявшегося осадка. Для этого взвеси осадка и раствора дают отстояться, а затем очень осторожно, *не допуская перемешивания, аккуратно сливают верхнюю часть раствора.*

Зачастую операцию декантации *используют для промывки осадка от какой-либо растворимой в растворителе примеси.* Для этого к декантированному осадку добавляют растворитель (чаще всего дистиллированную воду) и перемешивают полученную смесь стеклянной палочкой. Осадку вновь дают осесть на дно и осторожно, не взмучивая осадок, сливают слой раствора по стеклянной палочке.

Фильтрация

Фильтрация применяют для разделения твердых и жидких компонентов смеси. При фильтрации раствор с осадком пропускают через мелкопористый материал (фильтр), который задерживает на своей поверхности твердые частицы. Жидкость, прошедшую через фильтр и освобожденную от находившихся в ней твердых частиц, называют *фильтратом* или *маточным раствором.*

Фильтрация при обычном (атмосферном) давлении

В качестве фильтров при обычном фильтровании в лаборатории наиболее часто используют фильтровальную бумагу разной пористости, которую определяют по цвету «ленты», обозначенной на упаковке. *Размер бумажного фильтра всегда должен быть таков, чтобы верхний край его не доходил до края воронки на ~5 мм.*

При обычном фильтровании воронку с фильтром укрепляют на кольце штатива или в фарфоровом треугольнике (рис. 4). Воронку устанавливают так, чтобы ее конец касался стенки сосуда, в который собирают фильтрат, на расстоянии 15–20 мм от его верхнего края. Смесь жидкости с осадком перемешивают стеклянной палочкой и, не давая осадку осесть на дно,

аккуратно наливают полученную взвесь в воронку по стеклянной палочке до уровня заполнения воронки на 2–3 мм ниже края фильтра.

Бумажные фильтры применяют в виде обычных (гладких) и складчатых.

• *Приготовление обычного (гладкого) фильтра (рис. 5, а)*

Чтобы приготовить гладкий фильтр из листа фильтрованной бумаги вырезают ножницами квадрат, размер которого зависит от размера воронки. Полученный квадратный лист складывают сначала вдвое, а затем вчетверо. Один из углов сложенного квадрата обрезают ножницами по дуге, отделяют пальцем один слой бумаги от трех остальных и расправляют. Получается конус. Приготовленный фильтр вкладывают в воронку так, чтобы он плотно прилегал к ее стенкам. Затем, слегка прижимая бумагу пальцем к стеклу воронки, смачивают фильтр небольшим количеством растворителя.

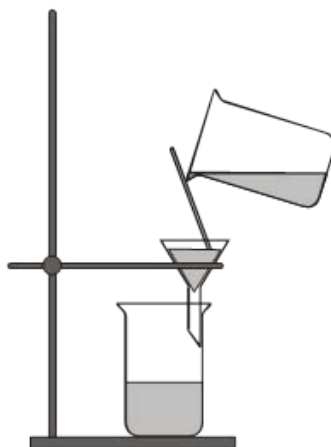


Рис. 4. Установка для обычного фильтрования

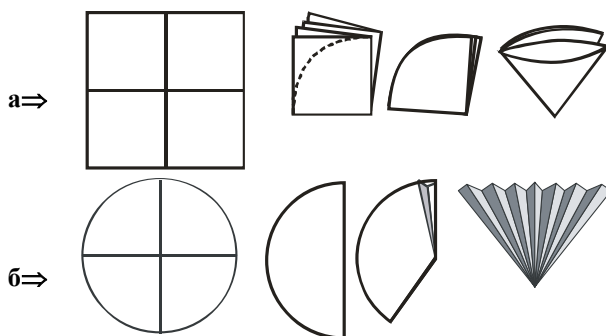


Рис. 4. Изготовление бумажного фильтра:
а – обычного (гладкого); б – складчатого

• *Приготовление складчатого фильтра (рис. 5, б)*

Складчатый фильтр отличается от простого большей скоростью фильтрования, поскольку у него большая фильтрующая поверхность. Для

изготовления складчатого фильтра квадратный лист фильтровальной бумаги складывают вчетверо и обрезают (так же как для приготовления гладкого фильтра). Гладкий фильтр раскрывают так, чтобы получился полукруг. Затем заготовку как можно чаще складывают по радиусу то в одну сторону, то в другую. Получается гармоника, которую расправляют так, чтобы образовался конус, который вставляют в воронку и смачивают небольшим количеством растворителя.

Фильтрация при пониженном давлении

Для ускорения процесса фильтрации его ведут при пониженном давлении. При таком способе фильтрации используют воронку Бюхнера или стеклянный пористый фильтр. В качестве приемника фильтрата обычно используют колбу Бунзена. Установку для фильтрации под уменьшенным давлением (рис. 6) подсоединяют к водоструйному насосу. Насос создает в сосуде разрежение, благодаря чему фильтрация протекает с большей скоростью.

Фильтрация под уменьшенным давлением производят следующим образом. Фильтрующую воронку (воронку Бюхнера или стеклянный пористый фильтр) присоединяют к колбе Бунзена. Если для фильтрации используют воронку Бюхнера, то на ее дно помещают бумажный фильтр размера несколько меньшего, чем дно воронки. Для того чтобы вырезать такой кружок, нужно взять листок фильтровальной бумаги, наложить его на воронку и слегка надавить сверху ладонью. На бумаге получается отпечаток нужного диаметра. Обрезав по внутреннему контуру фильтровальную бумагу, получаем фильтр. Фильтр помещают на дно воронки и *смачивают небольшим количеством воды.*

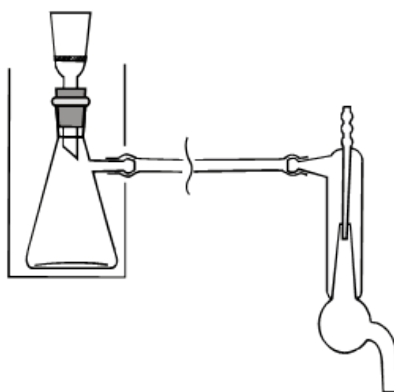


Рис. 6. Фильтрация под уменьшенным давлением

Взмученный осадок по стеклянной палочке переносят на фильтр, включают вакуумный насос и присоединяют его к колбе Бунзена. По мере уменьшения объема фильтруемой взвеси в фильтрующей воронке постепенно доливают раствор на фильтр, следя за тем, чтобы осадок

постоянно находился под слоем жидкости. В противном случае в нем образуются трещины, и дальнейшее фильтрование протекает неравномерно.

По окончании фильтрования *сначала отсоединяют насос от колбы Бунзена, а затем его выключают.*

Если для дальнейшей работы нужен осадок, а не фильтрат, то после окончания фильтрования его следует промыть. В качестве промывной жидкости можно использовать небольшое количество охлажденного растворителя, используемого для перекристаллизации, или растворитель, в котором осадок плохо растворяется. Для промывания *вначале отсоединяют насос от колбы Бунзена* (не перекрывая при этом поток воды в водоструйном насосе), затем приливают в воронку промывную жидкость. Аккуратно, не задев фильтрующий материал (бумажный фильтр – в случае воронки Бюхнера, или «вспененное стекло» – в случае стеклянного пористого фильтра), с помощью стеклянной палочки взмучивают осадок и вновь присоединяют насос.

По окончании фильтрования *сначала отсоединяют насос от колбы Бунзена, а затем его выключают.* Воронку вынимают из колбы, осадок переносят с помощью шпателя в подготовленную тару (бюкс, чашку Петри и др.).

Ведение лабораторного журнала

Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе следует заносить в рабочий журнал, являющийся документом, отражающим всю работу студента. На обложке или первой странице журнала должны быть написаны фамилия студента, его инициалы, номер группы и название практикума. Записи в журнале производят только ручкой, лаконично, аккуратно, непосредственно после проведения опыта. Категорически запрещается иметь черновики. Все расчеты должны производиться в журнале. Рекомендуется для рабочего журнала взять общую тетрадь. При оформлении работы необходимо занести в журнал: дату, тему лабораторной работы, номер опыта, порядок проведения опыта с указанием исходных веществ, наблюдаемые явления, уравнения протекающих реакций, ответы на поставленные вопросы.

Ниже приводится пример ведения лабораторного журнала.

| | |
|------------|---|
| 04.03.2020 | <p style="text-align: center;">Лабораторная работа №2 «Галогены и халькогены»</p> <p>...</p> <p><u>Опыт 25.</u> Налил в пробирку 0,5 мл 0,1 М р-ра KI (бесцветный), добавил 0,5 мл разб. р-ра H₂SO₄ (бесцветный) – изменений нет. Затем добавил 3 капли 3 %-го р-ра H₂O₂ (бесцветный) – р-р стал коричневым.</p> $2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + 2H_2O + K_2SO_4$ $(2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O)$ |
|------------|---|

При получении оценки за лабораторную работу учитывается:

- умение работы в практикуме;
- правильность и аккуратность ведения лабораторного журнала;
- способность студента теоретически объяснить результаты экспериментов (в том числе в устной беседе) и написать уравнения наблюдаемых реакций;
- точность полученного экспериментального результата (особенно важно для работ по аналитической химии).

Лабораторная работа № 1

«Приготовление растворов веществ и ионные равновесия»

1. Приготовление раствора хлорида натрия из твердого NaCl

В медицинской практике в качестве изотонического раствора часто используют так называемый физраствор – 0,9 %-й раствор хлорида натрия в дистиллированной воде.

Рассчитать массу навески твердого хлорида натрия и объем дистиллированной воды, необходимые для приготовления 250 мл 0,9 %-го раствора NaCl (плотность полученного раствора принять $1,0 \text{ г/см}^3$).

Взвесить на кусочке кальки рассчитанную массу хлорида натрия с точностью до 0,01 г (*записать точно взятую навеску!*). Поместить навеску соли в мерную колбу на 250 мл и заполнить $\sim 1/3$ ее объема дистиллированной водой. Перемешивая содержимое колбы, добиться полного растворения соли. Довести объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой. Закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать ее содержимое, аккуратно переворачивая колбу 10–15 раз и придерживая при этом пробку. Если мерная колба с пришлифованной пробкой, ее во время перемешивания необходимо периодически приоткрывать.

Что происходит при растворении хлорида натрия в воде (уравнение реакции)? Подвергается ли гидролизу NaCl в водном растворе? Почему?

Доказать наличие хлорид-ионов в приготовленном растворе: налить в пробирку ~ 1 мл приготовленного раствора соли и добавить 2–3 капли раствора нитрата серебра(I).

Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

С помощью индикаторной бумаги измерить pH полученного раствора.

Каким должен быть pH? Почему наблюдается отличие экспериментального и теоретического значений?

2. Приготовление раствора соляной кислоты разбавлением концентрированного раствора

Концентрация соляной кислоты, поставляемой под маркой «концентрированная», определяется растворимостью газообразного хлороводорода в воде и обычно составляет 36 % по массе. Такой раствор имеет плотность $1,18 \text{ г/см}^3$ и при хранении в открытой посуде на воздухе «дымит», выпуская хлороводород в атмосферу. Из-за этого концентрация кислоты со временем падает.

Рассчитать молярную концентрацию концентрированной соляной кислоты.

С помощью ареометра (денсиметра) определить плотность полученного раствора (*работа выполняется в резиновых перчатках только в присутствии преподавателя или лаборанта!*). Для этого в мерный цилиндр объемом 50 мл налить ~30 мл раствора концентрированной соляной кислоты и аккуратно опустить ареометр с нужной шкалой измерения плотности. После того как колебания ареометра в растворе прекратятся, отметить по шкале точное значение плотности.

Руководствуясь справочной литературой, определить, какому значению концентрации соответствует данный раствор.

Рассчитать объем данной кислоты, необходимой для приготовления 100 мл 0,1 М раствора HCl (плотность требуемого раствора – 1,00 г/см³).

В мерную колбу объемом 100 мл налить ~1/3 ее объема дистиллированной воды и отмеренный градуированной мерной пипеткой (*для отбора пользоваться грушей или дозатором!*) рассчитанный объем концентрированной соляной кислоты. Перемешать раствор и довести объем дистиллированной водой до метки. Закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать ее содержимое, аккуратно переворачивая колбу 10–15 раз и придерживая при этом пробку. Если мерная колба с шлифованной пробкой, ее во время перемешивания необходимо периодически приоткрывать.

Является ли соляная кислота сильным электролитом? Каков должен быть pH полученного раствора?

С помощью индикаторной бумаги измерить pH раствора и сравнить экспериментальные и теоретические данные.

Какова биологическая роль соляной кислоты?

3. Смешивание растворов NaCl и HCl

Смешать в пробирке равные объемы (примерно по 3 мл) полученных растворов NaCl и HCl. С помощью индикаторной бумаги измерить pH полученного раствора.

Каково теоретическое значение pH данного раствора? Сравнить экспериментальные и теоретические данные. Есть ли отличия? Если они есть – объяснить причину. Каким будет pH раствора, если взять соотношение NaCl : HCl = 9 : 1?

Является ли данный раствор буферным? Как это проверить экспериментально?

4. Приготовление раствора ацетата натрия из твердого $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ацетат натрия имеет очень широкий спектр применения в химической и пищевой (консервант E262) промышленности и в быту («химические грелки»).

Рассчитать массу навески твердого $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и объем дистиллированной воды, необходимые для приготовления 100 мл ~0,8 %-го раствора ацетата натрия (плотность полученного раствора принять равной 1,00 г/см³). Рассчитать молярную концентрацию полученного раствора.

В стакане объемом 250 мл взвесить рассчитанную массу ацетата натрия с точностью до 0,01 г (*записать точно взятую навеску!*). С помощью мерного цилиндра объемом 10 мл отмерить рассчитанный объем дистиллированной воды с точностью до 0,1 мл и прилить его к навеске соли в стакане. Перемешивая содержимое стакана с помощью стеклянной палочки, добиться полного растворения соли.

С помощью индикаторной бумаги измерить рН полученного раствора.

Что происходит при растворении ацетата натрия в воде? Описать процесс соответствующими уравнениями реакций. Чему равно теоретическое значение рН данного раствора (константа кислотности уксусной кислоты при 25 °С $K_a = 1,7\cdot 10^{-5}$)? Сравнить экспериментальные и теоретические данные. Есть ли отличия? Если они есть – объяснить причину.

5. Смешивание растворов CH_3COONa и CH_3COOH

Смешать в пробирке равные объемы (по ~1 мл) полученного раствора CH_3COONa и 0,1 М уксусной кислоты. С помощью индикаторной бумаги измерить рН полученного раствора.

Каково теоретическое значение рН данного раствора? Сравнить экспериментальные и теоретические данные. Есть ли отличия? Если они есть – объяснить причину.

Является ли данный раствор буферным? Как это проверить экспериментально?

6. Осаждение гидроксида хрома(III) из раствора

В три пробирки налить по ~3 мл раствора хлорида хрома(III). В первые две пробирки добавить 2–3 капли 10 %-го раствора NaOH, а в третью – столько же концентрированного водного раствора аммиака.

Что наблюдается? Какова окраска продукта реакции? При каком pH будет осаждаться гидроксид хрома(III) из 0,1 М раствора CrCl_3 , если произведение растворимости $K_L = 6,3 \cdot 10^{-31}$.

В одну из пробирок с гидроксидом хрома(III), полученным осаждением щелочью, аккуратно по каплям прилить избыток концентрированной соляной кислоты, а в другую – избыток концентрированного раствора NaOH.

Что при этом происходит? Какова окраска продуктов реакций в каждой из пробирок? Ответ объяснить соответствующими уравнениями реакций.

Лабораторная работа № 2 **«Галогены и халькогены»**

Все опыты с галогенами и соединениями серы выполнять в вытяжном шкафу с полузакрытыми шторками! Сосуды, в которых проводились реакции, прежде чем вынести из-под тяги, промыть 3–4 раза водой в раковине вытяжного шкафа! Работать с концентрированными кислотами необходимо в резиновых перчатках и защитных очках!

Получение и свойства галогенов и их соединений

1. Поместить в пробирку немного (на кончике шпателя) перманганата калия и добавить 1–2 мл концентрированной соляной кислоты. Поднести к отверстию пробирки полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором иодида калия.

Как изменяется окраска полоски с KI при действии хлора (недостатка и избытка)? Написать уравнения всех реакций.

2. Налить в пробирку ~1 мл бромной воды и добавить по каплям раствор гидроксида натрия при перемешивании до исчезновения окраски раствора.

К образовавшемуся раствору прибавить 3–4 капли раствора серной кислоты.

Отметить все наблюдения. Как зависит состав продуктов реакции диспропорционирования брома в щелочной среде от температуры? Написать уравнения всех реакций.

3. Налить в пробирку ~1 мл дистиллированной воды и внести небольшой кристаллик иода.

Происходит ли заметное растворение иода в воде? В какой форме иод в основном находится в водном растворе?

Добавить в пробирку немного (на кончике шпателя) твердого иодида калия и перемешать раствор.

Отметить наблюдаемые отличия. Образованием каких веществ объясняется увеличение растворимости иода в растворе иодида калия? Написать уравнение реакции, поясняющее ваш ответ.

4. Внести в пробирку 1–2 капли раствора иода в иодиде калия (иодной воды, полученной в предыдущем опыте), добавить ~1 мл дистиллированной воды, а затем 1–2 капли раствора крахмала.

Что происходит? Образованием какого соединения обусловлено появление темно-синего окрашивания? К какому типу соединений относится образовавшееся темно-синее вещество?

5. В три пробирки поместить немного (на кончике шпателя) твердых галогенидов натрия или калия: в первую – хлорида, во вторую – бромид, в третью – иодида. В каждую из пробирок добавить по ~1 мл концентрированной серной кислоты. Первую пробирку подогреть в пламени спиртовки и поднести к ее отверстию влажную полоску универсальной индикаторной бумаги.

Отметить все наблюдения и написать уравнения реакций. Какой из галогенид-ионов является более сильным восстановителем? Какую кислоту необходимо использовать, чтобы получить чистые HBr и HI из твердых KBr и KI ?

Свойства серы и ее соединений

Демонстрационный эксперимент

6. В небольшой стакан объемом 25 мл поместить немного (на кончике шпателя) порошка серы и прилить 5–6 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Накрывать стакан часовым стеклом и прокипятить его содержимое на электроплитке в течение ~10 мин. Затем охладить раствор до комнатной температуры.

Подготовить полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором соли свинца(II). Налить в пробирку ~1 мл раствора, полученного после взаимодействия серы с раствором щелочи. *Осторожно* добавить по каплям (с помощью пипетки) при перемешивании ~1 мл концентрированной соляной кислоты и поднести к отверстию пробирки полоску подготовленной влажной «свинцовой» бумаги.

Описать происходящие явления и написать уравнения реакций.

7. В одну пробирку налить ~1 мл раствора соли хрома(III), во вторую – столько же раствора соли меди(II). В обе пробирки добавить по каплям ~1 мл раствора сульфида натрия.

Отметить все наблюдения и написать уравнения реакций.

8. Налить в пробирку ~1 мл концентрированной серной кислоты и поместить небольшой кусочек медной стружки. Осторожно нагреть пробирку в пламени спиртовки. Поднести к отверстию пробирки полоску влажной универсальной индикаторной бумаги.

Что наблюдается? Написать уравнение реакции. В чем различие взаимодействия разбавленной и концентрированной серной кислоты с металлами?

9. В пробирку налить ~1 мл раствора перманганата калия и подкислить его 3–4 каплями раствора серной кислоты. Затем к полученному раствору добавить по каплям ~1 мл раствора сульфита натрия.

Отметить наблюдаемые изменения. Какие свойства проявляет сульфит-ион в этой реакции? Написать уравнение реакции.

10. В пробирку поместить несколько кристаллов тиосульфата натрия и растворить их в ~1 мл воды. Добавить к полученному раствору равный объем разбавленного раствора серной кислоты.

Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

11. В одну пробирку налить ~1 мл бромной воды, во вторую – столько же йодной воды. В обе пробирки прилить по каплям раствор тиосульфата натрия до исчезновения исходной окраски растворов галогенов.

Какие продукты образуются в этих реакциях? Какие продукты образуются при окислении тиосульфата избытком хлорной воды? Привести уравнения всех необходимых реакций.

12. Налить в пробирку 3–4 капли сульфата хрома(III) и добавить по каплям при перемешивании концентрированный раствор гидроксида натрия до полного растворения первоначально образовавшегося осадка. К полученному раствору добавить 1–2 шпателя твердого пероксодисульфата калия. Пробирку осторожно нагреть в пламени спиртовки.

Описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций. Какие свойства проявляют ионы $S_2O_8^{2-}$ в окислительно-восстановительных реакциях?

Лабораторная работа № 3 «Элементы 15 и 14 групп»

Все опыты выполнять в вытяжном шкафу с полузакрытыми шторками! Работать с концентрированными кислотами необходимо в резиновых перчатках и защитных очках!

Свойства соединений азота

Демонстрационный эксперимент

1. В небольшом сухом стакане объемом 25 мл приготовить смесь, состоящую из ~0,5 г хлорида аммония и ~0,5 г гидроксида кальция. Перенести смесь в пробирку и нагреть ее в пламени спиртовки. Поднести к отверстию пробирки сначала полоску влажной универсальной индикаторной бумаги, а затем – стеклянную палочку, предварительно смоченную концентрированной соляной кислотой.

Описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций.

2. В одну пробирку налить 2–3 капли бромной воды, во вторую и третью – столько же иодной воды. В первую пробирку добавить по каплям при перемешивании концентрированный раствор аммиака до исчезновения первоначальной окраски брома. Во вторую пробирку прилить ~1 мл раствора сульфата гидразиния, в третью – столько же раствора хлорида гидроксиламиния.

Описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций. Какие свойства проявляют аммиак, соли гидразиния и гидроксиламиния в этих реакциях?

3. В одну пробирку налить ~1 мл раствора серной кислоты, во вторую – 2–3 капли раствора перманганата калия, подкисленного ~1 мл раствора серной кислоты, в третью – ~1 мл раствора иодида калия, подкисленного 2–3 каплями раствора серной кислоты. Во все три пробирки добавить по каплям при перемешивании по ~1 мл раствора нитрита калия или натрия.

Что происходит? Написать уравнения реакций. Какие свойства проявляет нитрит-ион в этих реакциях?

4. В две пробирки налить по ~1 мл концентрированной азотной кислоты. В первую пробирку поместить небольшую стружку металлической меди, во вторую – гранулу олова и осторожно нагреть ее в пламени спиртовки.

Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Как изменяется состав продуктов реакции азотной кислоты в зависимости от активности металла и концентрации азотной кислоты? Подтвердить ответ 3–4 примерами уравнений реакций.

Свойства соединений элементов 14 группы

5. В одну пробирку налить ~1 мл раствора карбоната натрия, в другую – столько же раствора силиката натрия. С помощью двух стеклянных палочек перенести по капле каждого раствора в пробирках на полоски универсальной индикаторной бумаги и *оценить рН*.

Объяснить изменение окраски индикатора, написав уравнения реакций гидролиза в ионном виде.

К растворам солей в обеих пробирках прилить по каплям при перемешивании по ~1 мл раствора соляной кислоты. Если в пробирке с раствором силиката натрия не наблюдается видимых изменений, оставить ее на 5–10 мин.

Описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций.

6. В четыре пробирки налить по ~1 мл растворов солей: в первую – хлорида алюминия(III), во вторую – хлорида бария, в третью – хлорида олова(II), в четвертую – хлорида олова(IV). К растворам солей во всех пробирках прилить по каплям при перемешивании равный объем раствора карбоната натрия.

Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

7. В три пробирки налить по ~1 мл растворов солей: в первую – хлорида олова(II), во вторую – нитрата свинца(II), в третью – хлорида олова(IV). В каждую пробирку прилить при перемешивании 2–3 капли разбавленного раствора гидроксида натрия. К образовавшимся осадкам добавить по каплям при перемешивании концентрированный раствор щелочи до полного их растворения.

Описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций. Каковы кислотно-основные свойства гидроксидов Sn(II), Pb(II) и Sn(IV)? В чем заключаются различия в составе и химической активности α - и β -оловянных кислот?

8. Налить в три пробирки по ~1 мл растворов солей: в первую – хлорида олова(II), во вторую – нитрата свинца(II), в третью – хлорида олова(IV). В каждую из пробирок добавить при перемешивании равный объем разбавленного раствора сульфида натрия.

Отметить цвет образовавшихся осадков и написать уравнения реакций. Какие из образовавшихся сульфидов должны растворяться в

избытке растворов: а) сульфида натрия; б) полисульфида натрия? Написать уравнения реакций в случае возможности их протекания.

9. Налить в пробирку 2–3 капли бромной воды и добавить по каплям при перемешивании раствор хлорида олова(II) до обесцвечивания.

Написать уравнение реакции. Какие свойства наиболее характерны для соединений Sn(II) в окислительно-восстановительных реакциях?

10. В одну пробирку поместить немного (на кончике шпателя) оксида свинца(IV), в другую – столько же свинцового сурика (оксида свинца(II,IV)). В каждую из пробирок прилить по ~1 мл концентрированной соляной кислоты, осторожно перемешать и нагреть в пламени спиртовки.

Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Какие свойства наиболее характерны для соединений Pb(IV) в окислительно-восстановительных реакциях?

Лабораторная работа № 4 **«Синтез дигидроксокарбоната меди(II)»**

Получение дигидроксокарбоната меди(II), $Cu_2(OH)_2CO_3$

В фарфоровой ступке *тонко измельчить* ~6,5 г медного купороса. Взять навески 6,3 г предварительно растертого в ступке $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 4,9 г гидрокарбоната натрия. Пересыпать навески веществ в *сухой* стакан объемом 25–50 мл и *тщательно перемешать* сухой стеклянной палочкой.

В стакан объемом 100–150 мл налить 50 мл воды, поместить в него «якорек» и накрыть часовым стеклом. Нагреть воду в стакане до 60–70 °С.

Периодически снимая часовое стекло, при перемешивании и нагревании на магнитной мешалке добавлять *небольшими порциями* с помощью *стеклянного (почему не стального?)* шпателя приготовленную ранее смесь сульфата меди и гидрокарбоната натрия. Каждую последующую порцию смеси вносить *после того, как прекратится бурное вспенивание*. После добавления последней порции смеси выключить нагревание, а содержимое стакана перемешивать еще в течение ~5 мин. Извлечь из стакана «якорек» и охладить его содержимое до комнатной температуры. Дать отстояться взвеси и аккуратно слить раствор над осадком.

Полученный осадок промыть *методом декантации*. Для этого к осадку добавить 20–30 мл предварительно нагретой до ~60 °С воды, перемешать

содержимое стакана стеклянной палочкой, дать отстояться и аккуратно слить раствор с осадка.

Отфильтровать осадок на воронке Бюхнера (фильтр «синяя или зеленая лента»), осторожно промыть ~10 мл этанола и просушить током воздуха в течение ~5 мин. Перенести полученное вещество вместе с бумажным фильтром в тарированную чашку Петри и оставить сушиться до следующего занятия. На следующем занятии высушенный продукт аккуратно перенести в ту же тарированную чашку Петри, взвесить и вычислить массу полученного вещества.

Написать уравнение реакции и рассчитать выход продукта.

К какому классу солей относится полученное вещество?

Описать, что будет происходить с полученным дигидрокарбонатом меди(II): а) при нагревании его в сухой пробирке; б) при добавлении к нему раствора соляной кислоты. Написать уравнения реакций.

Общая характеристика дигидрокарбоната меди(II)

Дигидрокарбонат меди(II) – светло-зеленый мелкозернистый аморфный порошок, при комнатной температуре нерастворимый в воде. В природе встречается в виде минерала «малахит». В сухом состоянии устойчив до 150 °С, при нагревании выше 180 °С разлагается с образованием оксида меди(II).

Лабораторная работа № 5 **«Окислительно-восстановительные реакции** **в химии переходных элементов»**

Хром

1. Налить в пробирку ~1 мл раствора дихромата калия и добавить равный объем 10 %-го раствора серной кислоты. К полученному раствору прилить по каплям раствор сульфита натрия до полного изменения окраски.

Что происходит? Написать уравнение реакции.

Какие продукты восстановления Cr(VI) образуются в нейтральной и сильнощелочной средах? Подтвердить ответ уравнениями реакций.

**Демонстрационный
эксперимент**

2. На асбестовую пластину поместить 3–4 шпателя дихромата аммония в форме небольшой горки. В пламени спиртовки сильно разогреть конец

стеклянной палочки. *Быстро* внести ее в центр полученной горки и *поддержать некоторое время* (~1 мин) до наблюдения признаков устойчивого протекания реакции.

Отметить особенности протекания реакции. Написать уравнение реакции.

Марганец

3. В три пробирки налить по ~1 мл раствора перманганата калия. В первую пробирку добавить ~1 мл 10 %-го раствора серной кислоты, во вторую – столько же разбавленного раствора гидроксида натрия, в третью – ~1 мл дистиллированной воды. В каждую из трех пробирок прибавить по каплям раствор сульфита натрия до полного изменения окраски исходного раствора.

Отметить изменение окраски в каждой пробирке и написать уравнения всех реакций. На основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов определить, в какой среде перманганат-ион проявляет более высокую окислительную способность.

Демонстрационный эксперимент

4. Поместить в сухую пробирку ~1 г твердого перманганата калия. Укрепить пробирку в штативе под небольшим наклоном и осторожно нагреть ее содержимое в пламени спиртовки. Спустя ~1 мин после начала разложения внести в пробирку тлеющую лучинку.

Что наблюдается? Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции.

После охлаждения содержимого пробирки до комнатной температуры высыпать полученный твердый остаток в стакан (объемом 250 мл) с ~100 мл дистиллированной воды и перемешать его содержимое стеклянной палочкой.

Что находится в осадке? Каков цвет полученного раствора? В какой среде устойчив манганат(VI)-ион?

5. В пробирку поместить немного оксида марганца(IV), добавить ~1 мл концентрированной соляной кислоты и нагреть пробирку на пламени спиртовки.

Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет оксид марганца(IV) в этой реакции?

6. Налить в пробирку ~1 мл раствора перманганата калия, затем постепенно добавлять раствор сульфата марганца(II) до исчезновения фиолетовой окраски. *Описать наблюдаемые явления и написать уравнение реакции.*

Железо

7. Поместить в пробирку немного (~1/3 шпателя) соли Мора и растворить ее в ~1 мл дистиллированной воды. Прилить в пробирку равный объем 10 %-го раствора серной кислоты и добавить 1–2 капли раствора перманганата калия.

Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Какие свойства катионов железа(II) проявляются в этой реакции?

8. К ~1 мл раствора хлорида железа(III) в пробирке добавить равный объем раствора иодида калия.

Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Какие свойства катионов железа(III) проявляются в этой реакции?

Медь

9. Налить в пробирку ~1 мл раствора сульфата меди(II) и добавить гранулу металлического цинка.

Что происходит? Написать уравнение реакции. Какие еще металлы можно получить подобным образом при взаимодействии цинка с растворами солей?

10. Налить в пробирку ~1 мл раствора сульфата меди(II) и добавить при перемешивании равный объем разбавленного раствора гидроксида натрия. К полученной смеси добавить немного (~1/3 шпателя) глюкоза и аккуратно перемешать. Реакционную смесь осторожно нагреть в пламени спиртовки.

Описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций.

Какие продукты образуются при взаимодействии раствора сульфата меди(II) с раствором иодида калия? Написать уравнение реакции.

Лабораторная работа № 6

«Синтез хлорида гексаамминникеля(II)»

Эту работу каждый студент выполняет индивидуально!

Полученный продукт необходимо сохранить каждому студенту в бюксе для выполнения лабораторных работ № 8 и 10!

Получение хлорида гексаамминникеля(II), $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

В стакан объемом 50 мл поместить 5 г гексагидрата хлорида никеля(II) и прилить ~7 мл воды. При перемешивании стеклянной палочкой добавить к полученному раствору 10 мл концентрированного раствора аммиака порциями по ~1 мл до полного растворения первоначально выпавшего

осадка. Полученный раствор профильтровать через бумажный фильтр («красная лента») в стакан объемом 100 мл.

В стакане объемом 50 мл приготовить аммиачный раствор хлорида аммония. Для этого к 15 мл концентрированного раствора аммиака добавить равный объем насыщенного при комнатной температуре раствора хлорида аммония (растворимость NH_4Cl при 25 °С составляет 39,3 г / 100 г воды).

Добавить к ранее полученному прозрачному раствору комплекса 30 мл аммиачного раствора NH_4Cl и выдержать раствор при комнатной температуре в течение ~10 мин. Отфильтровать осадок на воронке Бюхнера (фильтр «желтая лента»). Промыть его сначала ~5 мл концентрированного раствора аммиака, а затем – ~10 мл этанола, просушить током воздуха в течение ~5 мин. Перенести полученное вещество вместе с бумажным фильтром в тарированную чашку Петри и оставить сушиться до следующего занятия.

На следующем занятии продукт аккуратно перенести с бумажного фильтра в бюкс, взвесить и вычислить массу полученного вещества.

Написать уравнение реакции и рассчитать выход продукта.

Для полученного комплексного соединения: а) указать координационное число центрального атома; б) привести структурную формулу и геометрию внутренней сферы; в) написать уравнение реакции диссоциации в водном растворе; г) привести выражение для суммарной константы β_6 .

Изучение некоторых свойств полученного вещества

1. Небольшое количество полученного вещества (на кончике шпателя) поместить в сухую пробирку и нагреть в пламени спиртовки.

Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

2. Поместить в две пробирки немного (на кончике шпателя) полученного вещества и добавить по ~1 мл воды. К раствору в первой пробирке добавить равный объем разбавленного раствора сульфида натрия, во второй – 1–2 капли раствора нитрата серебра.

Отметить все наблюдения и написать уравнения реакций.

Общая характеристика хлорида гексаамминникеля(II)

Хлорид гексаамминникеля(II) – сине-фиолетовые кристаллы, хорошо растворимые в воде, нерастворимые в этаноле. В разбавленном водном растворе устойчив в присутствии избытка раствора NH_3 , разлагается горячей водой. При нагревании в твердом виде разлагается при температуре выше 177 °С.

Титриметрические методы анализа

Титриметрический анализ – метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора реактива точно известной концентрации (*титранта*), расходуемого для реакции с определяемым (*титруемым*) веществом. **Титрование** – процесс определения концентрации исследуемого вещества путем добавления раствора титранта к раствору титруемого вещества по каплям.

Титриметрический анализ может быть основан на различных типах химических реакций:

- кислотно-основное титрование – реакции нейтрализации;
- комплексометрическое титрование – реакции образования комплексных соединений с комплексом (обычно ЭДТА);
- окислительно-восстановительное титрование – окислительно-восстановительные реакции.

По способу выполнения чаще всего используют прямое и обратное титрование.

При *прямом титровании* к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциями раствор титранта.

При *обратном титровании* к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток реагента и затем титрантом оттитровывают его остаток, не вступивший в реакцию.

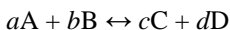
Точка эквивалентности – это точка на кривой титрования, в которой количество затраченного титранта эквивалентно количеству реагирующего с ним вещества. Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора, эта точка называется **конечной точкой титрования** (не следует путать с точкой эквивалентности). По количеству затраченного на титрование титранта рассчитывают результаты анализа. **Индикаторами** называются вещества, цвет которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода [H^+] (в кислотно-основном титровании), концентрации ионов металла [M^{n+}] (в комплексометрическом титровании) и значения окислительно-восстановительного потенциала E титруемой или титрующей системы (в окислительно-восстановительном титровании).

Для титриметрического определения необходимо знать концентрацию титранта. Титрант с известной концентрацией называют **стандартным раствором**. Первичный стандартный раствор готовят растворением

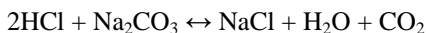
точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. Вторичный стандарт получают следующим образом: готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, и определяют его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту.

Расчеты в титриметрии

В титриметрии принято измерять концентрации в единицах нормальности и вести расчеты, используя понятия *эквивалента* и *фактора эквивалентности*, поскольку взаимодействие эквивалентов между собой происходит в соотношении 1:1. Между условными частицами в соединении существуют определенные соотношения, называемые стехиометрическими. Например, в молекуле NaCl один атом натрия связан с одним атомом хлора, в молекуле H₂CO₃ два протона связаны с одной частицей CO₃²⁻. Между реагирующими частицами также устанавливаются стехиометрические отношения, например, в реакции



a условных частиц вещества А реагируют с b условными частицами вещества В. Следовательно, одна частица А эквивалентна b/a частицам вещества В. Отношение b/a называют *фактором эквивалентности вещества В* и обозначают $f_{\text{эке}}(B)$, а условную частицу В, стехиометричную в данной реакции частице А, – b/aB . Например, в реакции



$f_{\text{эке}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$, а *эквивалентом* является условная частица $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ [1].

Молярной массой эквивалента вещества В называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества В:

$$M_{\text{эке}}(B) = f_{\text{эке}}(B) \cdot M(B)$$

Нормальной концентрацией $N(B)$, или **молярной концентрацией эквивалента** $c(f_{\text{эке}}(B) \cdot B)$, называют отношение количества эквивалента вещества В в растворе к объему раствора:

$$N(B) = c(f_{\text{эке}}(B) \cdot B) = \frac{n_{\text{эке}}(B)}{V},$$

где $n_{\text{эке}}(B)$ – число молей эквивалента вещества В в растворе; V – объем раствора.

Если раствор вещества B был приготовлен по навеске, то его нормальную концентрацию рассчитывают по формуле

$$N(B) = c(f_{\text{экв}}(B) \cdot B) = \frac{m_{\text{нав}}(B)}{M_{\text{экв}}(B) \cdot V} = \frac{m_{\text{нав}}(B)}{f_{\text{экв}}(B) \cdot M(B) \cdot V}.$$

Так как фактор эквивалентности по определению величина меньшая или равная единице, то *нормальная концентрация всегда больше или равна молярной концентрации вещества.*

Нормальную концентрацию веществ записывают в таком виде, чтобы сразу было видно, какова стехиометрия протекающей реакции: $c(f_{\text{экв}}(B) \cdot B) = 0,10$ моль/л, или $N(B) = 0,10$ моль/л, $f_{\text{экв}}(B) = b/a$.

Расчет массы или концентрации определяемого компонента в титриметрии базируется на *законе эквивалентов*, который гласит о том, что *в точке эквивалентности количество молей эквивалента титруемого вещества (n_1) равно количеству молей эквивалента титранта (n_2): $n_1 = n_2$.*

Если титрование ведется *по методу пипетирования*, то закон эквивалентов можно представить в виде:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2,$$

где N_1 , V_1 – нормальная концентрация и объем анализируемого раствора, N_2 , V_2 – нормальная концентрация и объем титранта.

Если титрование ведется *по методу отдельных навесок*, то закон эквивалентов принимает вид:

$$\frac{m_{\text{нав}}}{M_{\text{экв}}} = NV,$$

где $m_{\text{нав}}$ – масса навески анализируемого вещества или первичного стандарта; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента титруемого вещества, N и V – нормальная концентрация и объем титранта.

Техника работы с мерной посудой в титриметрии

Мерные колбы представляют собой круглые плоскодонные стеклянные сосуды с длинным узким горлом с кольцевой меткой. Узкое горло обеспечивает более точное измерение объема жидкости по положению мениска около кольцевой метки.

Мерные колбы рассчитаны на объемы 5, 10, 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 и 2000 см³. Мерные колбы нужны для приготовления раствора строго

определенного объема с погрешностью 0,5 % и менее. Они бывают различного исполнения: калиброваны на вливание и выливание жидкости. В практикуме вы будете работать с колбами, калиброванными на вливание. Такие колбы рассчитаны на вмещение указанного на них объема жидкости, о чем свидетельствует отметка в виде буквы «Н».

При доведении уровня жидкости до метки метка должна слиться в одну линию. Для этого она должна находиться на уровне глаз аналитика. Указанный объем достигнут, когда нижний край мениска касается линии метки. Мениск – искривление свободной поверхности жидкости вследствие ее соприкосновения с поверхностью твердого тела или (реже) другой жидкости. Образуется в каналах и порах, около стенок сосудов, у края тел, помещенных в жидкость.

Мерные колбы моют с использованием моющих средств, тщательно промывают водопроводной водой, а после это ополаскивают три раза дистиллированной водой. Колба считается чистой, если:

- 1) отсутствуют видимые загрязнения на стенках;
- 2) отсутствуют отдельные капли на горле выше метки.

В противном случае мытье колбы повторяют.

Колбы со шлифом закрывают притертыми стеклянными или пластиковыми пробками. Колбы с гладким горлом закрывают резиновыми пробками.

Правила работы

Колбу берут за верхнюю часть горла, избегая прикосновений руками к ее выпуклой части. От тепла, сообщаемого руками стенкам колбы, емкость колбы и, следовательно, объем вмещаемой ею жидкости увеличиваются.

Для растворения в мерной колбе твердого вещества его помещают в колбу, которую заполняют растворителем не более чем на 1/2 или 2/3. Затем содержимое колбы взбалтывают плавными круговыми движениями до полного растворения вещества. Лишь после этого добавляют в колбу новые количества растворителя. Последние 1–2 мл растворителя добавляют по каплям. При добавлении последних капель жидкости глаза экспериментатора и метка колбы должны находиться на одном уровне. После доведения раствора до метки колбу закрывают хорошо пригнанной пробкой, раствор тщательно перемешивают, переворачивая колбу вверх дном и обратно.

Пипетки Мора представляют собой длинные узкие стеклянные трубки, расширенные в средней части; один конец трубки оттянут; трубка снабжена кольцевой меткой. Некоторые пипетки имеют цилиндрическую форму. Узкая трубка пипетки обеспечивает более точное измерение объема жидкости по положению мениска около кольцевой метки. Пипетки служат для отмеривания небольших объемов растворов и перенесения определенного объема раствора из одного сосуда в другой.

Правила работы

Во время работы с пипеткой избегают прикосновения рукой к ее средней части. От тепла, сообщаемого рукой стеклу, емкость пипетки и, следовательно, объем вмещаемой ею жидкости увеличиваются.

При работе пипетку берут за верхнюю часть большим и средним пальцами правой руки и глубоко (почти до самого дна) погружают нижний конец пипетки в раствор. Всасывают жидкость в пипетку так, чтобы уровень в ней поднялся на 2–3 см выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем, чтобы жидкость не выливалась из пипетки. Избыток жидкости медленно сливают из пипетки, приоткрыв слегка верхнее ее отверстие. Когда нижняя полоса мениска коснется метки, отверстие пипетки плотно закрывают, усилив нажим указательного пальца на верхнее отверстие, и переносят содержимое пипетки в колбу для титрования. При этом пипетку держат так, чтобы метка находилась на уровне глаза.

Поскольку нагревать мерную посуду нельзя, то перед отбором аликвот раствора необходимо дважды ополоснуть ее этим раствором по следующей схеме:

- 1) протереть пипетку снаружи фильтровальной бумагой;
- 2) жидкость из пипетки выдуть грушей, а последние капли убрать, приложив кончик пипетки к фильтровальной бумаге;
- 3) опустить пипетку в раствор и набрать его примерно до половины объема пипетки;
- 4) быстро и плотно закрыть верхнее отверстие пипетки указательным пальцем (влажный палец плотнее закрывает отверстие), чтобы как можно меньше раствора вылилось из пипетки, и извлечь пипетку из раствора;
- 5) расположить пипетку горизонтально и вращать вокруг продольной оси, чтобы раствор мог полностью смочить стенки;
- 6) после этого вылить раствор из пипетки в слив, повторить промывание еще раз.

Во время сливания жидкости пипетку держат в вертикальном положении. Выливать содержимое пипетки в другой сосуд необходимо медленно, давая всей жидкости равномерно стечь. При быстром сливании раствора его значительная часть, особенно в случае вязких растворов, может остаться на стенках пипетки. К концу сливания в пипетке все же остается некоторая часть жидкости, поэтому по окончании сливания нижним концом пипетки на мгновение прикасаются к внутренней стенке или дну сосуда, в который сливают раствор.

Пипетки, промытые дистиллированной водой, хранят в специальных штативах. Во избежание попадания пыли в пипетку верхнее отверстие закрывают бумажным колпачком.

Бюретки представляют собой узкие, градуированные по длине цилиндрические стеклянные трубки. Один конец бюретки сужен и снабжен краном или резиновой трубкой, соединенной с капилляром, позволяющим выливать из бюретки раствор. Резиновая трубка зажимается снаружи металлическим зажимом или закрывается изнутри стеклянным шариком. При надавливании на зажим указательным и большим пальцами или при оттягивании резиновой трубки в том месте, где помещается шарик, из бюретки выливается жидкость.

Обычно бюретки градуируют на миллилитры и доли миллилитра. Для отсчета объемов растворов, расходуемых на титрование, на бюретке нанесены деления и цифры. Нулевое деление помещено в верхней части бюретки.

В макрометодe применяют бюретки емкостью 25–50 мл. Такие бюретки градуируют с точностью до 0,1 мл. Расстояние между двумя соседними делениями делят на глаз. Это дает возможность проводить отсчет с точностью до сотых долей миллилитра. Объемы бесцветных растворов отсчитывают по нижней части мениска, окрашенных – по верхней части. Результаты отсчета записывают в лабораторный журнал с двумя десятичными знаками. Отсчет ведется сверху вниз:

- 1) записывают, сколько миллилитров затрачено на титрование;
- 2) отсчитывают количество промежуточных делений (каждое +0,1 мл);
- 3) пространство между двумя штрихами разбивают по крайней мере на четыре части: пополам (+0,05 мл) и еще пополам (выше 0,05 мл: + 0,02 мл, ниже 0,05 мл: + 0,08 мл).

Наполняют бюретки с помощью абсолютно чистой и сухой маленькой стеклянной воронки. После употребления воронку немедленно вынимают,

чтобы оставшиеся в ней капли не помешали правильно определить объем. Есть специальные автоматически заполняемые бюретки, снабженные внутренним капилляром, позволяющим устанавливать мениск раствора на уровне нулевого деления.

Правила работы

Бюретку укрепляют в штативе в строго вертикальном положении. Перед каждым новым титрованием ее заполняют до верхнего (нулевого) деления, предварительно заполнив титрованным раствором нижний оттянутый конец бюретки или крана.

В момент отсчета показаний бюретки глаза экспериментатора должны находиться на уровне мениска.

Отсчет проводят по нижней части вогнутого или верхней части выгнутого мениска. Всякий раз установка уровня раствора на нулевое деление должна соответствовать способу отсчета уровня оставшегося в бюретке раствора.

Выливать жидкость из бюретки следует медленно, давая возможность всей жидкости стечь со стенок бюретки, что имеет особое значение при титровании неводными растворами. Под конец титрования раствор выливают по каплям. Титрование нужно выполнять несколько раз. За окончательный результат принимают среднюю величину, вычисляемую на основании ряда параллельных определений. Объем расходуемого на титрование стандартного раствора не должен превышать емкость бюретки.

По окончании титрования остающийся в бюретке раствор сливают. После этого бюретку дважды ополаскивают дистиллированной водой, а затем, заполнив ее доверху водой, закрывают верхний конец бюретки пробкой.

Перед употреблением сливают дистиллированную воду до сужения бюретки. Затем бюретку дважды ополаскивают тем раствором, которым будут титровать. Лишь после этого бюретку заполняют стандартным раствором.

Нужно следить, чтобы в носике пипетки не образовывались пузырьки воздуха, поскольку они могут внести ошибку в определение объема, затраченного на титрование. Если в носике бюретки образовались пузырьки воздуха, то их удаление проводят следующим образом:

- 1) загибают носик вверх кончиком, чтобы пузырь всплыл;
- 2) нажимают на шарик, чтобы раствор вытеснил воздух.

Метод кислотно-основного титрования

В основе метода кислотно-основного титрования в водных растворах лежит реакция

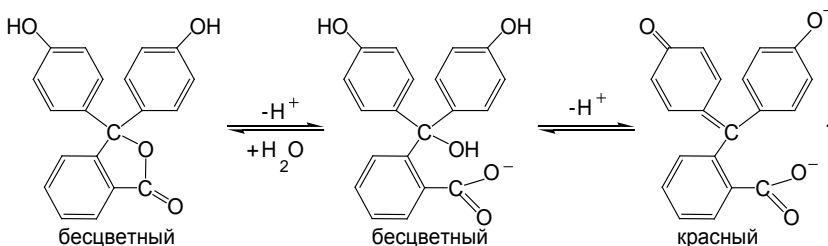


В процессе титрования изменяется pH раствора, поэтому этим методом проводят определение кислот, оснований и некоторых солей слабых кислот и слабых оснований. В качестве титрантов обычно используют сильные кислоты и основания.

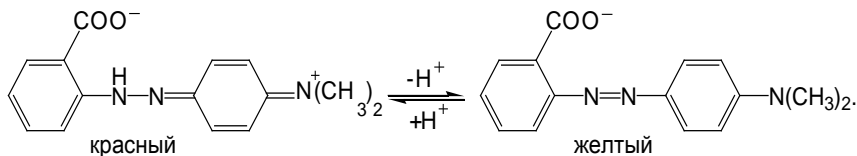
Определение конечной точки основано на резком изменении pH, наблюдаемом вблизи точки эквивалентности. Если титрант и титруемое вещество являются сильной кислотой и сильным основанием, то в точке эквивалентности $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ и при 25°C значение $\text{pH} = 7,00$. Конечную точку титрования устанавливают с помощью кислотно-основных индикаторов. Кислотно-основные индикаторы – это органические красители, у которых протонированная и депротонированная формы различаются по окраске. Середина области перехода окраски индикатора (при этом $\text{pH} = \text{pK}_{a \text{ инд}}$) называется показателем индикатора pT и фактически совпадает с конечной точкой титрования.

Для определения конечной точки титрования подбирают такой индикатор, у которого величина pT максимально близко к значению pH титруемого раствора в точке эквивалентности.

Одним из наиболее распространенных индикаторов является фенолфталеин. Он бесцветен в умеренно кислых средах и окрашен в щелочной среде. Интервал перехода окраски фенолфталеина лежит в области значений $\text{pH} = 8,2-10,0$, следовательно, для него значение показателя титрования $\text{pT} = 9,1$. Структурные изменения фенолфталеина в растворе представлены на схеме:



Одним из широко применяемых двухцветных индикаторов является метиловый красный. Интервал перехода окраски метилового красного лежит в области значений $\text{pH} = 4,2-6,2$, следовательно, для него значение показателя титрования $\text{pT} = 5,0$. Структурные изменения, которые претерпевает метиловый красный в растворе, представлены ниже:



В методе кислотно-основного титрования в качестве титранта часто применяют раствор гидроксида натрия. Гидроксид натрия сильно поглощает углекислый газ из воздуха, при этом образуется карбонат натрия $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Поэтому гидроксид натрия не может быть первичным стандартом.

В качестве первичного стандарта для установления концентрации раствора гидроксида натрия можно использовать раствор сильной кислоты (например, соляной, азотной, серной), приготовленный из соответствующего стандарт-титра. **Стандарт-титр** любой из перечисленных кислот представляет собой стеклянную ампулу, в которую помещено такое количество концентрированной кислоты, которое необходимо для приготовления 1000 мл 0,1000 N раствора данной кислоты. При титровании 0,10 M раствора сильной кислоты 0,10 M раствором сильного основания интервал резкого изменения pH составляет 4,3 / 9,7, поэтому для регистрации конечной точки можно использовать как метиловый красный ($\text{pT} = 5,0$), так и фенолфталеин ($\text{pT} = 9,0$).

Также в качестве первичного стандарта для определения концентрации раствора гидроксида натрия используют янтарную кислоту $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Это двухосновная кислота, причем константы ее ионизации близки: $K_{a1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $K_{a2} = 2,3 \cdot 10^{-6}$, следовательно, оба протона кислоты будут титроваться одновременно. Так как точка эквивалентности при титровании 0,10 N раствора янтарной кислоты 0,10 N раствором гидроксида натрия находится при $\text{pH} \sim 9,0$, а скачок титрования, рассчитанный при допустимой погрешности титрования $\pm 0,1\%$, составляет 1,4 единицы pH (от 8,3 до 9,7), то для фиксации конечной точки подходящим индикатором является фенолфталеин ($\text{pT} = 9,1$). Фактор эквивалентности янтарной кислоты равен $\frac{1}{2}$,

эквивалентом является половина молекулы янтарной кислоты, молярная масса эквивалента равна половине молярной массы янтарной кислоты.

Лабораторная работа № 7
«Определение концентрации соляной кислоты
методом кислотно-основного титрования»

Необходимые реагенты и посуда

1. Конические колбы для титрования объемом 250 мл – 3 шт.
2. Бюретка на 25,00 мл – 1 шт.
3. Мерная колба объемом 250,0 мл.
4. Пипетка Мора объемом 20,00 мл – 1 шт.
5. Стаканы (250 мл, 25 мл), бутылка вместимостью ~ 1 л.
6. Гидроксид натрия, концентрированный раствор (плотность указана).
7. Стандарт-титр (фиксанал) соляной или серной кислоты.
8. Метилловый красный, 0,10 %-й раствор в 60 %-м этаноле.

Биологическая роль и значение в медицине: соляная кислота – естественная составная часть желудочного сока человека. При клиническом анализе желудочного содержимого важнейшее значение имеет содержание кислот. Обычно определяют общую кислотность и свободную соляную кислоту. Кислотность желудочного сока определяется количеством миллилитров 0,10 N раствора щелочи, которое нужно, чтобы нейтрализовать 100 мл профильтрованного желудочного содержимого. Растворы соляной кислоты 0,3–0,5 % обычно в смеси с ферментом пепсином назначают внутрь больным с недостаточной кислотностью. Концентрированная соляная кислота – едкое вещество, при попадании на кожу вызывает сильные химические ожоги. Особенно опасно попадание кислоты в глаза.

Для выполнения работы необходимо приготовить 0,5 л ~ 0,10 M раствора гидроксида натрия, используя концентрированный раствор NaOH указанной плотности, объем которого рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{NaOH конц}} [\text{мл}] = \frac{V_{\text{NaOH}} [\text{мл}] C_{\text{NaOH}} [\text{моль / л}]}{C_{\text{NaOH конц}} [\text{моль / л}]},$$

Приготовление раствора гидроксида натрия

В бутылку емкостью 1 л наливают не более 200 мл воды, а затем рассчитанное количество щелочи, отмеренное мерным цилиндром,

и доводят объем раствора водой до $\sim 0,5$ л. Полученный раствор тщательно перемешивают, переворачивая бутылку 10–12 раз, удерживая пробку. На бутылку наносят надпись с указанием вещества, его примерной концентрации и фамилии студента.

Приготовление стандартного раствора соляной кислоты

Для приготовления раствора соляной кислоты из стандарт-титра нужно разбить чистую сухую ампулу с двух сторон над специальной воронкой с пробивным устройством, перенести содержимое ампулы в мерную колбу объемом 1000 мл, разбавить водой до метки и тщательно (10–12 раз) перемешать. Мерную колбу с раствором обязательно подписать: 0,1000 N HCl, дата приготовления раствора.

Стандартный раствор соляной кислоты используют для установления точной концентрации раствора гидроксида натрия по методу пипетирования.

Стандартизация раствора NaOH по стандартному раствору HCl

Предварительно бюретку ополаскивают два-три раза малыми порциями приготовленного раствора NaOH. Заполняют бюретку раствором щелочи до нулевой отметки и закрывают ее пробкой, открывать бюретку нужно только непосредственно перед началом титрования и закрывать всякий раз по окончании процесса. Вымытую до химической чистоты пипетку для отбора аликвот промывают небольшим объемом стандартного раствора HCl.

Отбирают аликвоту (20,00 мл) стандартного раствора соляной кислоты в коническую колбу для титрования и добавляют 2–3 капли метилового красного и титруют раствором щелочи сначала быстро (первые 10 мл), а под конец по каплям до перехода окраски индикатора из красной в лимонно-желтую. Ближе к концу титрования внутренние стенки колбы омывают небольшим количеством воды из промывалки.

При титровании удобно пользоваться раствором «свидетеля»: для его приготовления в коническую колбу для титрования наливают ~ 40 – 50 мл дистиллированной воды, 2 капли метилового красного и 1–2 капли 0,1 M раствора гидроксида натрия.

Для процесса стандартизации титрование повторяют до получения не менее трех сходящихся результатов, в которых разница между максимальным и минимальным значениями объемов титранта, пошедшего на титрование аликвот HCl, не превышает 0,10 мл.

Для трех сходящихся результатов титрования рассчитывают значения нормальной концентрации раствора гидроксида натрия по формуле:

$$N^{(i)}_{NaOH} [\text{МОЛЬ} / \text{Л}] = \frac{V_{HCl} [\text{МЛ}] N_{HCl} [\text{МОЛЬ} / \text{Л}]}{V^{(i)}_{NaOH} [\text{МЛ}]},$$

где V_{HCl} – объем пипетки, с помощью которой отбирали аликвоты соляной кислоты; V_{NaOH} – объем гидроксида натрия, израсходованного на титрование кислоты. Затем находят среднее значение нормальной концентрации раствора гидроксида натрия \bar{N}_{NaOH} .

Определение количества соляной кислоты

Для выполнения задачи чистую мерную колбу объемом 250,0 мл подписывают и отдают преподавателю. Полученный раствор соляной кислоты доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Хорошо отмытую пипетку объемом 20,00 мл ополаскивают анализируемым раствором соляной кислоты. В колбы для титрования отбирают аликвоты анализируемого раствора кислоты, добавляют 2–3 капли метилового красного и титруют стандартным раствором гидроксида натрия. До 12–15 мл титрование проводят быстро, непрерывно перемешивая раствор, а под конец титрант добавляют по каплям до перехода цвета индикатора из красного в лимонно-желтый.

По каждому из пяти-шести сходящихся определений вычисляют массу соляной кислоты (г) в анализируемом растворе.

$$N^{(i)}_{HCl} [\text{МОЛЬ} / \text{Л}] = \frac{V^{(i)}_{NaOH} [\text{МЛ}] N_{NaOH} [\text{МОЛЬ} / \text{Л}]}{V_{HCl} [\text{МЛ}]}$$

$$m^{(i)}_{HCl} [г] = N^{(i)}_{HCl} [\text{МОЛЬ} / \text{Л}] \cdot V_{колбы} [Л] \cdot M_{HCl} [г / \text{МОЛЬ}]$$

Представление результата анализа

Результат анализа представляют в виде $\bar{m} \pm \Delta m$, где \bar{m} – среднее значение массы соляной кислоты в анализируемом растворе; Δm – доверительный интервал определяемой величины ($P_{довер} = 0,95$). Для расчета результатов можно воспользоваться справочными данными.

Гравиметрический анализ

Гравиметрия – один из самых точных методов определения больших количеств веществ. В основе метода лежат законы сохранения массы и постоянства состава вещества. В ходе гравиметрического анализа определяемый компонент, как правило, селективно переводят в малорастворимую форму, затем осадок отделяют, высушивают либо прокаливают и точно взвешивают. Таким образом, гравиметрия – не только один из самых точных, но и один из самых трудоемких методов анализа.

Биологическая роль и значение в медицине: гравиметрический метод применяется при анализе фармацевтических препаратов на содержание летучих компонентов, влаги, остаточной золы. Этим методом определяют содержание основного компонента в ряде лекарственных препаратов кальция (хлорид, лактат, глюконат и др.), железа (сульфат, глицерофосфат), кобальта (цианокобаламин), сульфатах натрия, магния, хинина, атропина, канамицина, 8-оксихинолина, гидробромиде тиамин, гидрохлориде хинина и т. д.

Успешное проведение гравиметрического анализа зависит от правильности выполнения целого ряда важных операций, перечисленных ниже.

1. **Подготовка** раствора (создать оптимальные условия для осаждения: концентрация, рН, объем раствора, температура).

2. **Осаждение** соединения, содержащего определяемый компонент (его называют *осаждаемой формой*).

2.1. Проводят из *разбавленных* растворов.

2.2. Раствор осадителя добавляют *медленно* при интенсивном перемешивании.

2.3. Проводят из *горячих* растворов.

2.4. Осадитель добавляют в *небольшом избытке*.

2.5. Проверяют раствор на *полноту осаждения*.

3. **Старение** осадка (происходит растворение мелких кристаллов и рост крупных кристаллов – *оствальдовское созревание*, улучшается кристаллическая структура и увеличивается степень чистоты осадка).

4. **Фильтрование** (для отделения осадка от маточного раствора).

5. **Промывание** осадка (для удаления маточного раствора и адсорбированных примесей).

6. **Высушивание** (для удаления воды при $\sim 110\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$) или прокаливание (при высоких температурах для перевода осадка в другую химическую форму – *гравиметрическую или весовую форму*).

7. **Взвешивание** осадка.

8. **Расчет** содержания определяемого компонента.

В гравиметрическом анализе используется линейная зависимость между массой весовой формы и массой определяемого вещества с коэффициентом пропорциональности, который представляет собой **гравиметрический фактор F** (безразмерная величина):

$$m_{\text{опр. в-ва}} = F \cdot m_{\text{вес. ф.}}$$

Представим схему определения вещества A в виде весовой формы A_xB_y :



где a и b – целые числа, уравнивающие число атомов A в левой и правой частях схемы, $a = b \cdot x$. Тогда гравиметрический фактор вычисляют по формуле

$$F = \frac{a \cdot M_A}{b \cdot M_{A_xB_y}}$$

При расчете гравиметрического фактора атомные и молярные массы должны быть взяты со всеми значащими цифрами, а вычисленный гравиметрический фактор округлен до числа, содержащего четыре значащие цифры.

Правила взвешивания на аналитических весах

1. На плиту, на которой установлены весы, нельзя облакачиваться. Помещать на нее можно только лабораторный журнал и посуду, в которую будут перенесены взвешенные навески, – колбы, стаканчики, бюксы. Для всего остального в весовой комнате есть столы.

2. Перед взвешиванием нужно проверить, чтобы весы стояли ровно. Для этого весы имеют встроенный уровень. Нужно убедиться, что пузырек воздуха находится строго по центру.

3. Во время взвешивания и калибровки дверцы весов должны быть закрыты.

4. Перед взвешиванием на электронных весах необходимо проверить установку нуля. Если весы показывают не «0,0000 г», то нажимают клавишу

«0/T» (tare, тарирование) и ждут, когда на электронном табло появится надпись «0,0000 g».

5. Нагрузка на чашку весов не должна превышать предельную массу: для механических весов, имеющихся в практикуме, – 250 г, для электронных – от 50 г до 210 г (зависит от модели). Если есть подозрения, что масса взвешиваемого предмета больше вышеуказанных значений, то его необходимо предварительно взвесить на технических весах.

6. Взвешиваемые вещества должны находиться в чистой, сухой таре, летучие и гигроскопичные вещества нужно взвешивать в хорошо закрытых бюксах.

7. Взвешиваемый предмет следует класть по центру чашки.

8. Нельзя взвешивать теплые предметы: температура взвешиваемого предмета и температура воздуха в весовой комнате должны быть одинаковыми.

9. При необходимости изменить массу навески нужно сначала снять ее с чашки, добавить (или убрать) вещество, потом снова взвесить.

10. Соблюдайте чистоту. Если вы рассыпали вещество внутри весов, то с чашки весов его лучше аккуратно сдуть, а со дна аккуратно убрать кисточкой, которая есть в весовой.

11. Массу определяют с точностью до десятичных долей грамма и сразу записывают в лабораторный журнал.

При переписывании числа в журнал необходимо следить за правильностью расположения цифр, не переставлять цифры местами. Например, 0,1026 г вместо 0,1206 г.

12. При неисправности весов следует обращаться к инженеру или преподавателю.

13. Если требуется взять точную навеску, поступают следующим образом:

1) сначала взвешивают кальку;

2) затем, не тарируя кальку, взвешивают кальку с навеской и записывают массу;

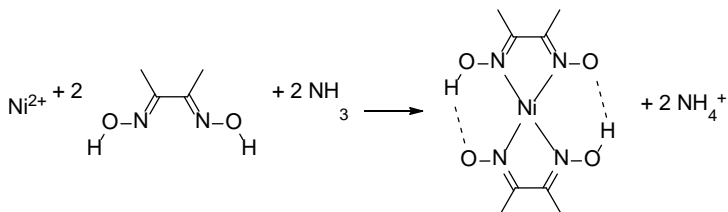
3) после перенесения навески в колбу кальку аккуратно возвращают на весы и записывают массу.

Поскольку на кальке могут остаться частицы вещества, то масса вещества в колбе – это разность массы кальки с веществом (п. 2) и массы кальки после перенесения вещества в колбу (п. 3).

При приготовлении растворов по навеске требуется знать массу вещества, которое вы пересыпали в колбу, а не мимо. Поэтому не нужно пытаться пересыпать в колбу всю навеску с калки без остатка, поскольку при этом часть навески может просыпаться мимо колбы. Ваша цель – перенести в колбу основную часть вещества и точно взвесить массу калки с остатками вещества.

Лабораторная работа № 8 «Гравиметрическое определение содержания никеля в комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ »

Лучшим гравиметрическим методом определения никеля является осаждение никеля(II) с диметилглиоксимом. Диметилглиоксим (H_2D) – слабая кислота ($K_{a1} = 2,6 \cdot 10^{-11}$), поэтому в кислых растворах он находится в недепротонированной форме и его реакция с никелем не протекает. Щелочные растворы способствуют депротонированию диметилглиоксима и его координации к иону Ni^{2+} с последующим образованием красного осадка диметилглиоксимата никеля(II):



Количественное осаждение достигается при $\text{pH} = 5 - 10$ в присутствии небольшого избытка диметилглиоксима (как правило, около 30 %). Суть методики заключается в прибавлении диметилглиоксима к кислому раствору никеля(II) с последующим постепенным подщелачиванием раствора аммиаком при перемешивании. Это приводит к медленному и контролируемому образованию осадка. Медленное осаждение необходимо для получения осадка относительно хорошего качества. Этой же цели служит так называемое старение осадка при повышенной температуре (т. е. выдерживание осадка в контакте с горячим маточным раствором в течение какого-то времени), поскольку оно ведет к постоянной перекристаллизации частиц осадка и укрупнению кристаллов комплекса за счет растворения мелких кристаллов. После старения осадок отфильтровывают, высушивают и взвешивают. Исходя

из массы диметилглиоксимата никеля, рассчитывают массу никеля, содержащегося в исходном растворе.

Необходимые реагенты и оборудование

1. Комплекс никеля – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, синтезированный в работе № 6.
2. 1 %-й раствор (м/В) диметилглиоксима в этиловом спирте.
3. Раствор соляной кислоты 0,1 М.
4. Раствор соляной кислоты 1:1.
5. Раствор аммиака 1:1.
6. Тигли Шотта с пористостью 16 и 40 – 2 шт.
7. Стаканы (объемом 250 мл) – 4 шт.

Определение содержания никеля(II) в комплексе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ проводят по двум параллельным навескам. Массу навесок комплекса необходимо рассчитать исходя из того, что в определяемом растворе должно находиться до 0,035 г никеля(II).

$$m_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2}[\text{г}] = \frac{m_{\text{Ni}}[\text{г}]}{M_{\text{Ni}}[\text{г} / \text{моль}]} \cdot M_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2}[\text{г} / \text{моль}]$$

Перед выполнением работы следует также рассчитать объем раствора диметилглиоксима, необходимый для осаждения никеля(II), исходя из того, что масса никеля в растворе не превышает 0,035 г., и для количественного осаждения никеля необходим 30 %-й избыток диметилглиоксима.

$$V_{\text{H}_2\text{D}}[\text{мл}] = \frac{2 \cdot \frac{m_{\text{Ni}}[\text{г}]}{M_{\text{Ni}}[\text{г} / \text{моль}]} \cdot M_{\text{H}_2\text{D}}[\text{г} / \text{моль}] \cdot 1,3}{\omega_{\text{H}_2\text{D}}[\text{г} / \text{мл}]}$$

Подготовка фильтрующих тиглей Шотта

Для отфильтровывания осадка диметилглиоксимата никеля используют тигли Шотта. Эти тигли имеют пористое стеклянное дно, задерживающее частицы осадка и пропускающее маточный раствор. Для вычисления массы осадка необходимо предварительно довести тигли Шотта до постоянной массы. Пару тиглей (пористость 16 и пористость 40) выдерживают 40 мин при 120 °С в сушильном шкафу, извлекают, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе (не менее 20–25 мин) и взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002$ г. Затем их снова помещают в сушильный шкаф (120 °С) и выдерживают там 20 мин. После извлечения из шкафа и охлаждения тигли повторно взвешивают.

Тигли доведены до постоянной массы, если масса каждого тигля во втором взвешивании не отличается от массы по данным первого взвешивания более чем на 0,0002–0,0003 г.

Определение никеля в синтезированном $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

На разных стадиях выполнения задачи будет необходима горячая дистиллированная вода (не менее 500 мл). Ее подогревают на плитке почти до кипения в термически стойких стаканах.

В два химических стакана помещают по одной навеске комплекса никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, навески взвешивают на кальке на аналитических весах. Взвешивание проводят следующим образом: из массы кальки с навеской вычитают массу кальки после высыпания вещества в стакан, так как часть навески может остаться на поверхности кальки. Не следует тратить время на взятие абсолютно одинаковых навесок.

В стаканы с навесками комплекса никеля помещают стеклянные палочки. К навескам комплекса добавляют по 20 мл 0,1 М соляной кислоты, при этом образуется раствор голубого цвета, затем к полученному раствору добавляют 10 капель HCl 1:1, при этом раствор приобретает светло-зеленый цвет. К каждому из полученных растворов прибавляют раствор HCl (1:1, 5–6 капель), аккуратно перемешивают и приливают по палочке раствор диметилглиоксима (на этой стадии мы должны иметь прозрачный раствор; если вдруг в нем образовались красные частицы осадка диметилглиоксимата никеля, необходимо прибавить еще 1–2 капли раствора HCl 1:1). Стаканы с растворами закрывают листом фильтровальной бумаги, нагревают на водяной бане до 80 °С – на ощупь стаканы с растворами должны быть горячими, на стенках стаканов должны образоваться капли конденсата. После этого к нагретым растворам никеля(II) (с водяной бани не снимать) прибавляют раствор аммиака (1:1) (при аккуратном перемешивании) до тех пор, пока растворы не приобретут крепкий аммиачный (не спиртовый) запах.

Рекомендуется прибавлять первые капли раствора аммиака медленно при постоянном аккуратном перемешивании растворов никеля(II). Обычно для полного осаждения диметилглиоксимата никеля необходимо не менее 10 полных пипеток раствора аммиака, меньшее количество аммиака может привести к неполному осаждению никеля(II).

По завершении осаждения к полученным растворам с осадком по палочке прибавляют горячую дистиллированную воду до объема 100 мл, прибавляют полную пипетку раствора аммиака, закрывают листом

фильтровальной бумаги и оставляют в таком состоянии на час (для старения осадка). По истечении этого времени осадок становится более компактным и собирается на дне стакана или всплывает, после чего его можно отфильтровать. Перед отфильтровыванием осадка к растворам вновь прибавляют аммиак (по одной полной пипетке). Тигли Шотта укрепляют в отверстиях резиновой пробки, подходящей по диаметру к используемой для приема маточного раствора колбе Бунзена, и подсоединяют шланг водоструйного насоса. Перед отфильтровыванием осадка рекомендуется проверить, насколько быстро через тигель проходит вода при включенном водоструйном насосе – если процесс идет медленно, необходимо использовать более плотную пробку.

Фильтрация проходит при пониженном давлении в колбе Бунзена. Хотя колбы Бунзена являются толстостенными и специально предназначены для такого фильтрации, для большей безопасности во время фильтрации необходимо надевать на колбу специальную сетку.

После этого приступают непосредственно к отфильтровыванию осадка. Включают водоструйный насос, из стакана с осадком извлекают палочку и держат ее над тиглем. Содержимое стакана переносят на тигель, не теряя ни капли (тигель не заполнять более чем на 2/3). Частицы осадка, оставшиеся в стакане, смывают со стенок *небольшими порциями* горячей воды из промывалки. Стакан во время этой процедуры наклоняют носиком вперед, чтобы минимизировать расползание осадка по задней стенке стакана, палочку фиксируют указательным пальцем той же руки, которой держат стакан, упирая нижний конец палочки в стык стенок и дна стакана, жидкость собирают в этом углублении между стенками и дном стакана, после чего ее с плавающими в ней частицами осадка переносят на тигель (по палочке). Во избежание расползания осадка по стенкам стакана рекомендуется минимизировать объем воды, используемый для смывания осадка. Эту процедуру повторяют несколько раз до полного перенесения осадка в тигель.

Важно не дать осадку присохнуть к стенкам стакана – это может привести к незначительному перенесению его в тигель и занижению результата определения.

После количественного перенесения осадка в тигель его промывают два раза *небольшими порциями* воды, уменьшают ток воды в водоструйном насосе, *аккуратно* извлекают тигель с осадком и высушивают его в сушильном шкафу при 120 °С в течение часа. После

охлаждения до комнатной температуры в эксикаторе (не менее 20 мин) тигли с осадком взвешивают. Для доведения их до постоянной массы повторяют процедуру высушивания (достаточно 20 мин), охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Тигли с осадком доведены до постоянной массы, если масса каждого тигля во втором взвешивании не отличается от массы по данным первого взвешивания более чем на 0,0002–0,0003 г.

Зная массы тиглей с осадком и пустых тиглей, вычисляют массу диметилглиоксимата никеля в каждом из тиглей, пересчитывают ее в массу никеля и рассчитывают ее среднее значение.

Гравиметрический фактор $F = 0,2031$.

Представление результата анализа

Все полученные данные вносят в таблицу. Результат анализа представляют в виде двух значений массы никеля и процентного содержания в образце комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$: по одному для каждого из параллельных измерений.

| | | |
|---|--|--|
| Пористость тиглей | 16 | 40 |
| Масса тиглей (I взвешивание), г | $m_{16}(\text{I})$ | $m_{40}(\text{I})$ |
| Масса тиглей (II взвешивание), г | $m_{16}(\text{II})$ | $m_{40}(\text{II})$ |
| Разница между массами, г | $m_{16}(\text{I}) - m_{16}(\text{II}) \leq 0,0002$ | $m_{40}(\text{I}) - m_{40}(\text{II}) \leq 0,0002$ |
| Масса тиглей с осадком (I взвешивание), г | $m_{16+\text{ос}}(\text{I})$ | $m_{40+\text{ос}}(\text{I})$ |
| Масса тиглей с осадком (II взвешивание), г | $m_{16+\text{ос}}(\text{II})$ | $m_{40+\text{ос}}(\text{II})$ |
| Разница между массами, г | $m_{16+\text{ос}}(\text{I}) - m_{16+\text{ос}}(\text{II}) \leq 0,0002$ | $m_{40+\text{ос}}(\text{I}) - m_{40+\text{ос}}(\text{II}) \leq 0,0002$ |
| Масса осадка, г | $m_{\text{ос}} = m_{16+\text{ос}}(\text{II}) - m_{16}(\text{II})$ | $m_{\text{ос}} = m_{40+\text{ос}}(\text{II}) - m_{40}(\text{II})$ |
| Масса никеля, г | $m_{\text{Ni}} = m_{\text{ос}} \cdot F$ | $m_{\text{Ni}} = m_{\text{ос}} \cdot F$ |
| Содержание никеля в комплексе, % | $\omega_{\text{Ni}}[\%] = \frac{m_{\text{Ni}}[\text{г}]}{m_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2}} \cdot 100\%$ | $\omega_{\text{Ni}}[\%] = \frac{m_{\text{Ni}}[\text{г}]}{m_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2}} \cdot 100\%$ |

Полученное содержание никеля в комплексе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ сравнивают с теоретически рассчитанным, исходя из формулы соединения.

Окислительно-восстановительное титрование

Окислительно-восстановительное титрование (редокс-метрия) – метод определения окислителей или восстановителей, основанный на использовании окислительно-восстановительных реакций, протекающих между определяемым веществом и титрантом.

Для обнаружения конечной точки титрования используют:

1) исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества;

2) окислительно-восстановительные индикаторы.

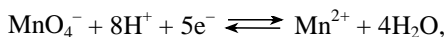
Окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы – это в основном органические соединения, способные к окислению или восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску.

Расчеты в окислительно-восстановительном титровании основываются на законе эквивалентов. Для того чтобы найти фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента применительно к данному типу реакций, нужно для каждого участника окислительно-восстановительного превращения написать *полуреакцию*.

Эквивалент окислителя или восстановителя – такая частица вещества, которая в данной полуреакции принимает или отдает один электрон.

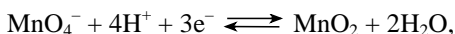
Фактор эквивалентности окислителя или восстановителя равен обратной величине от числа электронов, принимающих участие в полуреакции.

Например, при перманганатометрических определениях в сильноокислой среде



где фактор эквивалентности титранта $f_{\text{эКВ}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$ и эквивалентом является $1/5$ молекулы KMnO_4 , $M_{\text{эКВ}}(1/5 \text{ KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) / 5 = 31,6068 \text{ г/моль}$.

При титровании перманганатом калия в слабоокислой или нейтральной среде:



где фактор эквивалентности титранта $f_{\text{э.кв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$ и эквивалентом является условная частица $1/3$ молекулы KMnO_4 , $M_{\text{э.кв.}}(1/3 \text{ KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) / 3 = 52,6780 \text{ г/моль}$.

В настоящей работе предлагается осуществить дихроматометрическое определение железа(II).

Лабораторная работа № 9

«Дихроматометрическое определение содержания железа(II)»

Дихромат калия в кислой среде является сильным окислителем и может быть использован для прямого определения многих восстановителей. Дихромат калия находит широкое применение, так как его растворы устойчивы и инертны по отношению к соляной кислоте.

Промышленность выпускает дихромат калия в виде высокочистого вещества. Прокаленный дихромат калия и его растворы устойчивы при хранении, поэтому подобные растворы используют в качестве первичных стандартов.

В титриметрии применяют только одну полуреакцию восстановления дихромата:

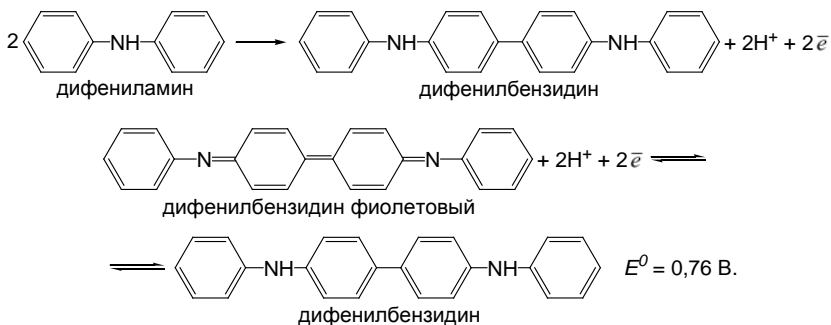


Формальный потенциал полуреакции зависит от применяемой кислоты: в 1 М HCl он равен 1,00 В, в 1 М H_2SO_4 – 1,03 В.

Конечную точку титрования в дихроматометрии фиксируют с помощью окислительно-восстановительных индикаторов.

Определение железа(II) является важнейшим примером применения дихроматометрии. Титрование проводят в сернокислой среде с дифениламином в качестве индикатора. Следует отметить, что умеренные количества соляной кислоты не влияют на правильность результатов титрования.

Дифениламин является одним из окислительно-восстановительных индикаторов. Окисление индикатора обычно происходит медленно. В присутствии сильного окислителя бесцветный дифениламин сначала необратимо превращается в бесцветный дифенилбензидин, который затем обратимо окисляется до фиолетового продукта – дифенилбензидина фиолетового:



Окислительно-восстановительный потенциал индикатора меньше потенциала системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в точке эквивалентности. Поэтому переход окраски дифениламина происходит слишком рано. По этой причине при определении железа в титруемый раствор вводят фосфорную кислоту. Фосфорная кислота связывает Fe^{3+} в бесцветный комплекс $[\text{FeH}_2\text{PO}_4]^{2+}$, что понижает формальный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, и уменьшает величину потенциала титруемой системы в точке эквивалентности. В результате интервал перехода окраски дифениламина попадает в интервал резкого изменения потенциала титруемой системы, рассчитанный с погрешностью $\pm 0,1\%$, что позволяет правильно фиксировать конечную точку титрования.

Необходимые реагенты

1. Конические колбы для титрования на 250 мл – 3 шт.
2. Бюретка на 25 мл – 1 шт.
3. Мерные колбы объемом 100,0 мл и 250,0 мл.
4. Пипетка Мора объемом 20,00 мл.
5. Дихромат калия, первичный стандарт.
6. Серная кислота, раствор (1:4).
7. Фосфорная кислота, концентрированная.
8. Дифениламин, 1 %-й раствор в концентрированной серной кислоте.

Приготовление стандартного раствора дихромата калия

Массу навески дихромата калия рассчитывают исходя из того, что необходимо приготовить 250,0 мл $\sim 0,10 \text{ N}$ раствора (молярная масса дихромата калия – 294,22 г/моль).

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [г] = \frac{1}{6} M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [г / \text{моль}] \cdot N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [\text{моль} / \text{л}] \cdot V_{\text{колбы}} [\text{л}]$$

Взвешивают необходимое количество дихромата калия на аналитических весах, аккуратно через воронку пересыпают с калки в мерную колбу объемом 250,0 мл, пустую калку взвешивают повторно. По разности масс вычисляют точную массу дихромата калия и по этой величине рассчитывают точную концентрацию приготовленного раствора:

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [\text{моль} / \text{л}] = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} [\text{г}]}{V_{\text{колбы}} [\text{л}] \cdot M_{\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)} [\text{г} / \text{моль}]}$$

Дихромат калия смывают с воронки в мерную колбу водой из промывалки, после чего воронку ополаскивают и вынимают из колбы. Добавляют в колбу воды примерно до 2/3 объема и полностью растворяют вещество, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями. Когда вещество растворится, доливают воду до метки и полученный раствор перемешивают.

Определение железа(II)

В мерную колбу объемом 100,0 мл получают раствор соли железа, доводят его до метки водой и перемешивают.

В колбу для титрования отбирают 20,00 мл анализируемого раствора железа(II), прибавляют 10 мл раствора серной кислоты (1:4), 5 мл фосфорной кислоты и 2–3 капли дифениламина.

Заполняют бюретку стандартным раствором дихромата калия и титруют полученные растворы при хорошем перемешивании до появления сине-фиолетовой окраски. Вблизи точки эквивалентности титруют медленно, с интервалом между каплями в 10 с.

Из трех сходящихся результатов титрования вычисляют концентрацию анализируемого раствора железа, а затем массу железа в анализируемом растворе

$$m_{\text{Fe}} [\text{г}] = N_{\text{Fe}} [\text{моль} / \text{л}] \cdot M_{\text{Fe}} [\text{г} / \text{моль}] \cdot V_{\text{колбы}} [\text{л}]$$

Представление результата анализа

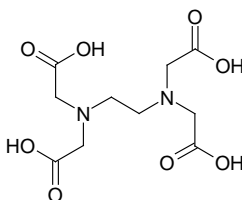
Результат анализа представляют в виде $\bar{m} \pm \Delta m$, где \bar{m} – среднее значение массы меди в растворе, Δm – доверительный интервал определяемой величины ($P_{\text{доп}} = 0,95$). Для расчета результатов можно воспользоваться справочными данными.

Комплексонометрическое титрование

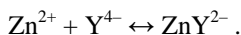
Комплексонометрическое титрование – метод, основанный на использовании реакций образования комплексонов – комплексных соединений катионов металлов с комплексонами. Для определения конечной точки титрования используют металлохромные индикаторы или органические вещества, образующие окрашенные комплексы с катионами определяемых металлов.

В процессе комплексонометрического титрования в растворе протекает реакция связывания катионов металла в комплексонат.

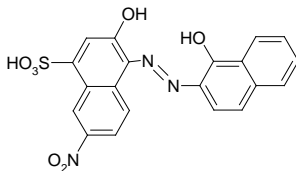
Комплексонометрически определяют содержание в лекарственных препаратах магния, кальция, свинца, висмута, алюминия. Чаще всего в качестве титранта применяют раствор этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) – двунариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$).



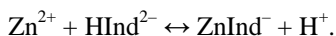
В данной работе определение основано на взаимодействии раствора ЭДТА (Y^{4-}) со стандартным раствором цинка при pH ~ 10 по уравнению реакции:



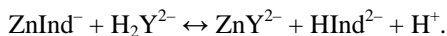
Для определения конечной точки титрования применяется металлохромный индикатор эриохром черный-Т. Эриохром черный-Т – металлохромный индикатор из группы азокрасителей, который представляет собой трехосновную кислоту H_3Ind и образует окрашенные внутрикомплексные соединения с катионами более 20 металлов.



В интервале рН 8–10 эриохром черный-Т существует в растворе в виде формы HInd^{2-} и имеет синюю окраску. Комплекс цинка с эриохромом черным-Т в этом диапазоне рН окрашен в винно-красный цвет.

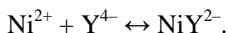


При титровании раствора цинка с эриохромом черным-Т раствором ЭДТА вблизи точки эквивалентности комплексы ZnInd^{-} разрушаются, образуются более прочные комплексы цинка с ЭДТА, а высвободившийся индикатор HInd^{2-} окрашивает раствор в синий цвет.



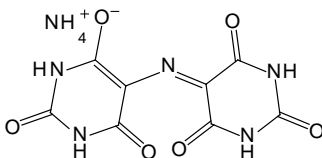
вино-красный синий

Определение содержания никеля в анализируемом растворе основано на взаимодействии ионов никеля с ЭДТА в слабощелочной среде (рН ~ 8-9) по уравнению реакции:



Титрование можно проводить в слабощелочной аммиачной среде. Для определения конечной точки титрования применяется металлохромный индикатор мурексид.

Мурексид – это аммониевая соль 5,5'-нитрилобарбитуровой кислоты.



Мурексид образует протонированные комплексы разного состава, имеющие различную окраску, вследствие чего может играть роль металлохромного индикатора при различных значениях рН. В водных растворах мурексид быстро разрушается, поэтому его применяют в виде смеси с NaCl (1:100).

В процессе титрования раствора комплекса никеля с мурексидом в слабощелочной среде (рН ~ 8) раствором ЭДТА наблюдается переход окраски раствора от желтой (цвет комплекса никеля с мурексидом) в фиолетовую (цвет свободного индикатора).

Лабораторная работа № 10
«Комплексонометрическое определение содержания никеля
в комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ »

Необходимые реагенты и посуда

1. Конические колбы для титрования на 250 мл – 3 шт.
2. Бюретка на 25 мл – 1 шт.
3. Мерные колбы объемом 1000,0 мл и 250,0 мл.
4. Пипетка Мора объемом 20,00 мл – 1 шт.
5. Стаканы (на 250 мл, 25 мл), бутылка вместимостью ~ 1 л.
6. Буфер аммиачный (рН ~ 10).
7. Аммиак, раствор (1:1).
8. Эриохром черной-Т, тщательно растертая смесь с хлоридом натрия (1:100).
9. Мурексид, тщательно растертая смесь с хлоридом натрия (1:100).
10. ЭДТА, ~ 0,05 М раствор.
11. Цинк металлический.
12. Соляная кислота, раствор (1:1).
13. Соляная кислота, 0,1 М

Приготовление стандартного раствора цинка

Раствор цинка готовят на всю группу. Рассчитывают массу навески металлического цинка ($M_{\text{Zn}} = 65,38 \text{ г/моль}$), необходимую для приготовления 1000,0 мл раствора хлорида цинка с концентрацией ~ 0,01 М.

$$m_{\text{Zn}}[\text{г}] = C_{\text{Zn}}[\text{моль/л}] \cdot V_{\text{колбы}}[\text{л}] \cdot M_{\text{Zn}}[\text{г/моль}]$$

Взвешивают необходимое количество гранул цинка на аналитических весах и помещают в коническую колбу для титрования, добавляют ~ 10 мл соляной кислоты (1:1) и ставят растворяться на плитку при слабом нагревании (в вытяжном шкафу!). Во избежание выброса раствора и быстрого испарения легколетучей кислоты колбу накрывают воронкой и следят за количеством кислоты в процессе растворения цинка. В случае быстрого испарения соляной кислоты до полного растворения гранул цинка добавляют еще ~ 5 мл HCl (1:1). После полного растворения цинка и получения «влажной соли» колбу охлаждают до комнатной температуры, после чего содержимое количественно переносят через воронку в мерную колбу объемом 1000,0 мл. Коническую колбу три-четыре раза ополаскивают дистиллированной водой, сливая все в мерную

колбу, после чего раствор в мерной колбе доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Исходя из массы навески металлического цинка, рассчитывают точную концентрацию приготовленного стандартного раствора.

Стандартизация раствора ЭДТА

Для работы в бутылку получают 150 мл раствора ЭДТА с приблизительной концентрацией 0,05 моль/л, добавляют 450 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Заполняют раствором ЭДТА бюретку.

В конические колбы для титрования с помощью пипетки Мора отбирают аликвоты стандартного раствора цинка (20,00 мл), добавляют к пробам 10 мл аммиачного буфера с $pH = 10$ и небольшое количество индикатора эриохрома черного Т (на кончике шпателя) до получения фиолетовой окраски – очень интенсивная окраска не рекомендуется, так как при этом затрудняется наблюдение перехода окраски в конечной точке титрования. Далее титруют раствором ЭДТА до перехода окраски в синюю (без примеси фиолетового), при этом последние капли титранта следует добавлять медленно, хорошо перемешивая раствор. Синяя окраска раствора обусловлена цветом свободного индикатора, который образовался в результате разрушения фиолетового комплекса индикатора с цинком. По показаниям бюретки определяют объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование.

Для облегчения определения конечной точки титрования можно приготовить раствор-свидетель, добавив к 50 мл дистиллированной воды аммиачного буфера и индикатор.

Для каждого из трех сходящихся результатов титрования (относительная погрешность не более 0,3 %) рассчитывают концентрацию раствора ЭДТА, а затем ее среднее значение (четыре значащие цифры).

$$C^{(i)}_{ЭДТА} [\text{моль} / \text{л}] = \frac{V_{Zn} [\text{мл}] C_{Zn} [\text{моль} / \text{л}]}{V^{(i)}_{ЭДТА} [\text{мл}]}$$

Определение содержания никеля

Массу навески комплекса никеля необходимо рассчитать исходя из того, что необходимо приготовить 250,0 мл $\sim 0,01$ М раствора никеля(II).

$$m_{[Ni(NH_3)_6]Cl_2} [г] = M_{[Ni(NH_3)_6]Cl_2} [г / \text{моль}] \cdot C_{Ni} [\text{моль} / \text{л}] \cdot V_{\text{колбы}} [л]$$

В мерную колбу объемом 250,0 мл помещают навеску комплекса никеля $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, навеску взвешивают на кальке на аналитических

весах. Взвешивание проводят следующим образом: из массы кальки с навеской вычитают массу кальки после высыпания вещества в колбу, так как часть навески может остаться на поверхности кальки. Наливают в колбу ~ 150 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 М, перемешивают до полного растворения комплекса, после чего доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

С помощью пипетки Мора на 20,00 мл в конические колбы для титрования отбирают аликвоты анализируемого раствора никеля и добавляют небольшое количество индикатора мурексида (на кончике шпателя) до образования желтого раствора. Полученный раствор начинают титровать стандартным раствором ЭДТА. После добавления 10–12 мл титранта к титруемому раствору добавляют 2–3 пипетки раствора аммиака 1:1. Титруют далее раствором ЭДТА до перехода окраски из желтой в фиолетовую. По показаниям бюретки определяют объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование.

По сходящимся результатам трех титрований (относительная погрешность не более 0,3 %) рассчитывают массу никеля в анализируемом растворе.

$$C^{(i)}_{Ni} [\text{моль / л}] = \frac{V^{(i)}_{ЭДТА} [\text{мл}] \cdot \bar{C}_{ЭДТА} [\text{моль / л}]}{V_{Ni} [\text{мл}]}$$

$$m^{(i)}_{Ni} [\text{г}] = C^{(i)}_{Ni} [\text{моль / л}] \cdot V_{колбы} [\text{л}] \cdot M_{Ni} [\text{г / моль}]$$

Представление результата анализа

Исходя из массы никеля в растворе и массы навески комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ рассчитывают процентное содержание никеля. Результат анализа представляют в виде $\bar{\omega} \pm \Delta\omega$, где $\bar{\omega}$ – среднее значение содержания никеля в комплексе; $\Delta\omega$ – доверительный интервал определяемой величины ($P_{дог} = 0,95$). Для расчета результатов можно воспользоваться справочными данными.

Полученное содержание сравнивают с содержанием, полученным в работе № 8, и с теоретически рассчитанным для формулы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Лабораторная работа № 11
«Определение концентрации ацетилсалициловой кислоты
в фармацевтических препаратах
методом кислотно-основного титрования»

Необходимые реагенты и посуда

1. Конические колбы для титрования на 250 мл – 3 шт.
2. Бюретка на 25,00 мл – 1 шт.
3. Пипетка Мора объемом 20,00 мл – 1 шт.
4. Стаканы (250 мл, 25 мл), бутылка вместимостью ~ 1 л.
5. Бюкс.
6. Гидроксид натрия, ~ 0,10 N раствор.
7. Янтарная кислота, первичный стандарт.
8. Фенолфталеин, 0,10 %-й раствор в 60 %-м этаноле.
9. Аспирин, фармацевтический препарат в таблетках.
10. Этанол.

Биологическая роль и значение в медицине: ацетилсалициловая кислота оказывает противовоспалительное, жаропонижающее и болеутоляющее действие, и ее широко применяют при лихорадочных состояниях, головной боли, невралгиях и др. и в качестве противоревматического средства.

Противовоспалительное действие ацетилсалициловой кислоты (и других салицилатов) объясняется ее влиянием на процессы, протекающие в очаге воспаления: уменьшением проницаемости капилляров, понижением активности гиалуронидазы, ограничением энергетического обеспечения воспалительного процесса путем торможения образования АТФ и др. В механизме противовоспалительного действия имеет значение ингибирование биосинтеза простагландинов.

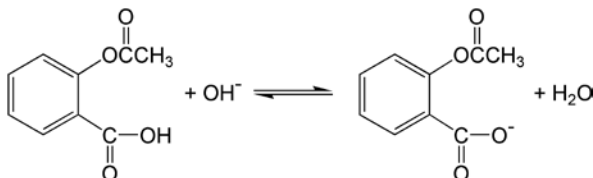
Жаропонижающее действие связано также с влиянием на гипоталамические центры терморегуляции. Анальгезирующий эффект обусловлен влиянием на центры болевой чувствительности, а также способностью салицилатов уменьшать альгогенное действие брадикинина. Кроворазжижающее действие аспирина позволяет применять его для снижения внутричерепного давления при головных болях.

Раствор гидроксида натрия в данной работе стандартизуют по методу отдельных навесок. Первичным стандартом является янтарная кислота. Из закона эквивалентов рассчитывают навеску янтарной кислоты, чтобы

на ее титрование расходовалось ~ 20 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией ~ 0,10 N.

$$m_{\text{янт.к.}} [\text{г}] = \frac{N_{\text{NaOH}} [\text{моль / л}] \cdot V_{\text{NaOH}} [\text{мл}] \cdot \frac{1}{2} M_{\text{янт.к.}} [\text{г / моль}]}{1000}$$

Объектом анализа в задаче является ацетилсалициловая кислота (аспирин), которая является слабой кислотой ($pK_a = 3,7$), поэтому ее содержание можно определить прямым титрованием сильным основанием с фенолфталеином в качестве индикатора:



Приготовление раствора гидроксида натрия

Для выполнения работы необходимо приготовить 0,5 л ~ 0,10 M раствора гидроксида натрия, используя концентрированный раствор NaOH указанной плотности, объем которого рассчитывают по формуле

$$V_{\text{NaOH}_{\text{конц}}} [\text{мл}] = \frac{V_{\text{NaOH}} [\text{мл}] C_{\text{NaOH}} [\text{моль / л}]}{C_{\text{NaOH}_{\text{конц}}} [\text{моль / л}]}$$

В бутылку емкостью 1 л наливают не более 200 мл воды, а затем рассчитанное количество щелочи, отмеренное мерным цилиндром, и доводят объем раствора водой до ~ 0,5 л. Полученный раствор тщательно перемешивают, переворачивая бутылку 10–12 раз, удерживая пробку. На бутылку наносят надпись с указанием вещества, его примерной концентрации и фамилии студента.

Стандартизация раствора NaOH по навескам янтарной кислоты

Янтарную кислоту получают в чистый сухой подписанный бюкс. В три конические колбы для титрования помещают по одной навеске янтарной кислоты, взвешенной на кальке на аналитических весах. Взвешивание проводят следующим образом: из массы кальки с навеской вычитают массу кальки после высыпания вещества в колбу для титрования, так как часть навески может остаться на поверхности кальки. Не следует тратить время на взятие абсолютно одинаковых навесок.

Навеску янтарной кислоты растворяют в 20 мл дистиллированной воды, смывая мелкие кристаллы, попавшие на стенки колбы, добавляют 1–2 капли фенолфталеина и титруют полученный раствор раствором гидроксида натрия. Титрование заканчивают, когда окраска раствора становится бледно-розовой и сохраняется в течение 30 секунд.

Для каждого из трех параллельных определений рассчитывают нормальную концентрацию раствора гидроксида натрия по формуле

$$N^{(i)}_{\text{NaOH}} [\text{МОЛЬ} / \text{Л}] = \frac{m^{(i)}_{(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2} [\text{г}] \cdot 1000}{M_{\left(\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\right)} [\text{г} / \text{МОЛЬ}] \cdot V^{(i)}_{\text{NaOH}} [\text{МЛ}]}$$

Затем вычисляют среднее значение нормальной концентрации гидроксида натрия. Раствор можно считать стандартизованным, если для трех последовательных результатов титрования разница между крайними значениями концентрации, отнесенная к среднему значению, не превышает 0,5 %.

Определение содержания ацетилсалициловой кислоты

Получают у преподавателя бюкс с таблетками ацетилсалициловой кислоты (4 таблетки по 0,5 г), тщательно измельчают в ступке и переносят обратно в бюкс.

Навеску анализируемого аспирина массой 0,35–0,40 г, взятую на аналитических весах, растворяют в 10 мл этанола (из-за наполнителя, содержащегося в таблетках, полностью образец не растворяется), добавляют 1–2 капли фенолфталеина и титруют стандартным раствором гидроксида натрия. Титрование заканчивают, когда окраска раствора становится бледно-розовой и сохраняется в течение 30 секунд. Титрование повторяют до получения четырех сходящихся результатов.

Для каждого из 4 сходящихся параллельных определений вычисляют значение объема титранта, далее рассчитывают массу ацетилсалициловой кислоты (г), содержащейся в навеске.

$$m_{\text{аспирина}} [\text{г}] = \frac{N_{\text{NaOH}} [\text{МОЛЬ} / \text{Л}] \cdot V_{\text{NaOH}} [\text{МЛ}] \cdot M_{\text{аспирина}} [\text{г} / \text{МОЛЬ}]}{1000}$$

Представление результата анализа

Исходя из массы аспирина и массы навески фармацевтического препарата, рассчитывают процентное содержание ацетилсалициловой кислоты в таблетках. Результат анализа представляют в виде $\bar{\omega} \pm \Delta\omega$, где

$\bar{\omega}$ – среднее значение содержания ацетилсалициловой кислоты в препарате; $\Delta\omega$ – доверительный интервал определяемой величины ($P_{довер} = 0,95$). Для расчета результатов можно воспользоваться справочными данными.

Список рекомендуемой литературы

1. Аналитическая химия : в 2 т. / Г. Кристиан; пер. с англ. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2008.
2. Основы аналитической химии : учеб. для вузов: в 2 кн. / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др.; под ред. Ю. А. Золотова. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Высш. шк., 2000. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения 351 с.
3. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : учеб пособие : в 2 т. / Р. Кельнер; пер. с англ. М. : Мир, 2013.
4. *Лайтинен Г. А., Харрис В. Е.* Химический анализ / под ред. Ю. А. Клячко. М. : Химия, 1979. 624 с.
5. *Лавренова Л. Г., Миронов И. В., Федотова Т. Д. и др.* Основы аналитической химии. Новосибирск : НГУ, 2005. 206 с.
6. Химические методы анализа: практикум по аналитической химии / сост. Е. А. Притчина, Л. Г. Лавренова, Т. Д. Федотова; Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск : РИЦ НГУ, 2014. 201 с.
7. *Селезнев К. А.* Аналитическая химия. М. : Высш. шк., 1963. 287 с.
8. Практикум по аналитической химии : учеб. пособие для вузов / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина; под ред. В. П. Васильева. М. : Химия, 2000. 328 с.
9. Справочные данные для расчетов в аналитической химии : учеб.-метод. пособие / сост. И. В. Миронов, Л. Г. Лавренова, Е. А. Притчина, Е. И. Берус. 4-е изд., перераб. и доп. Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск : РИЦ НГУ, 2014. 145 с.
10. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М. : Альянс, 2013. 448 с.

Учебное издание

Ильин Максим Анатольевич,
Ельцов Илья Владимирович,
Лидер Елизавета Викторовна

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторные работы для студентов 1-го курса
направления «Лечебное дело»
Института медицины и психологии В. Зельмана

Методическое пособие

Верстка *Е. В. Лидер*
Дизайн обложки *Е. В. Неклюдовой*
Подготовка к печати *Д. И. Ковалёва*

Подписано в печать 06.02.2020 г.
Формат 60×84 1/16. Уч.-изд. л. 4,1. Усл. печ. л. 3,8.
Тираж 120 экз. Заказ № 13
Издательско-полиграфический центр НГУ.
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

