

**Министерство Здравоохранения Республики Молдова  
Государственный Университет Медицины и Фармации  
„Николае Тестемицану”**

**Фармацевтический Факультет**

**Кафедра общей химии**

**Григорий Буду, Сильвия Мельник**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**методические разработки к лабораторным занятиям  
по количественному химическому анализу  
(для студентов II курса, фармацевтического факультета)**

**Кишинев 2015**

## Введение

В фармацевтических высших учебных заведениях курс аналитической химии среди общехимических дисциплин занимает ведущее место как основополагающий в системе теоретического обучения фармацевта-аналитика. Курс аналитической химии преследует цель создания у студентов прочной теоретической и практической подготовки, необходимой для изучения последующих профильных дисциплин: токсикологической и фармацевтической химий, технологии лекарств, физико-химических методов анализа и др.

Предметом аналитической химии как науки является теория и практика химического анализа, который подразделяется на качественный и количественный. Качественный химический анализ позволяет установить, из каких химических элементов состоит анализируемое вещество, и какие ионы, группы атомов или молекулы входят в его состав, в то время как количественный химический анализ устанавливает количественные соотношения составных частей данного соединения или смеси веществ.

В предлагаемом методическом пособии представлены два классических метода количественного химического анализа: гравиметрия и титриметрия (объёмные методы анализа). Из всего многообразия химических анализов эти методы наиболее широко применяются при исследовании фармацевтических препаратов. Физико-химические методы качественного и количественного анализа в данном практикуме не представлены, поскольку изучаются в рамках отдельного курса.

Методическое пособие включает план семинарских и практических занятий. К каждой теме даются задания для самостоятельной домашней подготовки с указанием литературы, методика выполнения лабораторной работы, а также в некоторых случаях модели билетов к контрольным работам.

Литература, необходимая для подготовки к семинарским занятиям указана под цифрами 1, 2, 3, в каждой работе сразу после вопросов для самоподготовки. Расшифровка этих ссылок указана в конце пособия, где даны также дополнительные источники литературы.

### Тематический план лабораторных работ по аналитической химии

№ не- дели	ТЕМА ЛАБОРАТОРНОГО ЗАНЯТИЯ (3 часа)
1	Гравиметрический анализ: определение массовой доли (%) общей золы в растительном лекарственном препарате и влаги в лекарственном сырье (или кристаллизационной воды в хлориде бария).
2	Гравиметрический анализ: определение массы сульфата натрия в анализируемом растворе (или массовой доли сульфата железа(II) в анализируемом образце соли железа), определение других солей.
3	Методы гравиметрического анализа. Решение задач. Контрольная работа (семинар).
4	Титриметрический анализ. Мерная посуда и работа с ней. Проверка вместимости мерной посуды.
5	Методы кислотно-основного титрования. Ацидиметрия. Приготовление и стандартизация титранта – рабочего раствора хлороводородной кислоты HCl.
6	Ацидиметрия. Определение оснований (NaOH, NH <sub>3</sub> и др.)
7	Ацидиметрия. Определение NaHCO <sub>3</sub> и Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> при их совместном присутствии в растворе. Определение NaOH и Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> при их совместном присутствии в растворе.
8	Алкалиметрия. Приготовление и стандартизация титранта – рабочего раствора NaOH (или KOH). Определение солей аммония.
9	Контрольная работа: "Методы кислотно-основного титрования".
10	Методы окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия. Приготовление и стандартизация титранта – рабочего раствора KMnO <sub>4</sub> . Определение массы сульфата железа(II) в анализируемом растворе (или массовой концентрации пероксида водорода в анализируемом растворе).
11	Йодометрия. Приготовление и стандартизация титранта – рабочего раствора тиосульфата натрия. Определение окислителей (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , KMnO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> и др.)
12	Йодометрия. Приготовление и стандартизация титранта – рабочего раствора йода. Определение восстановителей (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , аскорбиновой кислоты, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и др.).
13	Броматометрия. Определение восстановителей. Бромометрия. Определение стрептоцида или салициловой кислоты.
14	Контрольная работа: "Методы окислительно-восстановительного титрования".
15	Методы осадительного титрования. Приготовление и стандартизация рабочих растворов AgNO <sub>3</sub> (метод Мора), NH <sub>4</sub> SCN (метод Фольгарда). Определение массы KBr в анализируемом растворе тиоцианатометрическим методом.
16	Комплексометрия. Приготовление и стандартизация титранта – рабочего раствора комплексона III. Определение солей: CaCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> и др. (или Mg <sup>2+</sup> и Ca <sup>2+</sup> при их совместном присутствии в растворе).
17	Контрольная работа (семинар): "Методы осадительного и комплексометрического титрования".

## Лабораторная работа № 1

*Тема: ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОТГОНКИ*

### **I. Вопросы для самоподготовки**

1. Аналитические весы. Правила взвешивания на аналитических весах.
2. Сущность гравиметрических методов анализа, их классификация.
3. Гравиметрический метод выделения: сущность, примеры определений, решение задач.
4. Гравиметрический метод отгонки: сущность, примеры определений, решение задач.
5. Методика определения массовой доли (в %) кристаллизационной воды в хлориде бария  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ , влаги и общей золы в лекарственных препаратах.

### **Литература**

1. стр. 143;
2. стр. 91-94;
3. Конспект лекций.

### **II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА**

**Аппараты, материалы и реактивы:** сушильный шкаф, муфельная печь, весы технические, весы аналитические, разновесы, эксикатор, бюксы с притертой крышкой, тигли, ножницы, щипцы тигельные, хлорид кальция плавленный, лекарственный препарат растительного происхождения (цветы липы, ромашка или другие препараты, используемые в фармацевтической практике),  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ .

**Задание № 1** *Ознакомиться с устройством и принципом работы аналитических весов*

**Задание № 2** *Определить массовую долю влаги (в %) в растительном лекарственном сырье*

#### **Ход работы**

В сушильный шкаф, нагретый до  $105^{\circ}C$ , помещают чистый бюкс и высушивают его до постоянной массы. Записывают массу сухого пустого бюкса ( $m_1$ ). Взвешивают на технических весах около 2 г растительного сырья, переносят в бюкс и взвешивают на аналитических весах. Разница между массой бюкса с влажной навеской ( $m_2$ ) и массой пустого бюкса представляют собой массу навески  $a$  ( $m_2 - m_1$ ). Далее помещают бюкс с навеской и со снятой крышкой в сушильный шкаф и высушивают при  $105^{\circ}C$  до постоянной массы ( $m_3$ ). Массовую долю влаги рассчитывают по формуле:

$$\omega(H_2O) = \frac{m(H_2O) \cdot 100}{a} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

**Задание № 3** *Определить массовую долю общей золы (в %) в растительном лекарственном препарате в пересчете на сухое вещество*

## Ход работы

В предварительно прокаленный до постоянной массы ( $m_1$ ) фарфоровый тигель помещают навеску ( $\sim 1-3$  г) растительного лекарственного сырья и взвешивают на аналитических весах ( $m_2$ ). Сырьё в тигле осторожно обугливают на электроплитке или на слабом пламени газовой горелки, стараясь, чтобы пламя не касалось дна тигля. После полного обугливания сырья, тигель переносят в муфельную печь для сжигания угля и полного прокаливания остатка. Прокаливание ведут при  $550^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы, избегая сплавления золы и спекания её со стенками тигля. После окончания прокаливания тигель охлаждают, затем ставят в эксикатор, на дне которого находится безводный кальций хлорид, охлаждают и взвешивают. Если после охлаждения остаток ещё содержит частицы угля, то к нему прибавляют несколько капель 5% - ного раствора пероксида водорода, концентрированной азотной кислоты, выпаривают под тягой на водяной бане и вновь прокаливают до тех пор, пока остаток не примет равномерной окраски и не достигнет постоянной массы ( $m_3$ ).

Массовую долю общей золы в абсолютно сухом сырье ( $\omega'$ ) вычисляют по формуле:

$$\omega'(\text{зола}) = \frac{\omega(\text{зола}) \cdot 100}{100 - \omega(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{зола}) \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot (100 - \omega(\text{H}_2\text{O}))},$$

где  $m(\text{зола}) = m_3 - m_1$ ;

$a = m_2 - m_1$  – масса навески сырья;

$\omega(\text{H}_2\text{O})$  – массовая доля воды (%) в лекарственном препарате (была найдена в предыдущем задании).

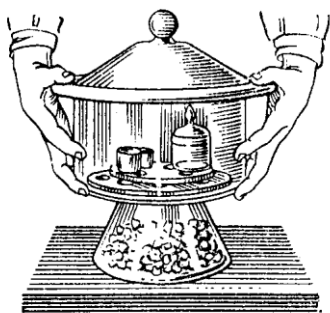
### Задание № 4 Определить массовую долю (в %) кристаллизационной воды в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## Ход работы

В сушильный шкаф помещают чистый бюкс и высушивают его при температуре  $105-125^{\circ}\text{C}$ , при этом не закрывают бюкс крышкой, а кладут ее сверху на ребро; если бюкс закрыть, то внутри него останется влага. Через 45-60 минут помещают бюкс (не закрывая его) с помощью тигельных щипцов в эксикатор и относят в весовую комнату. Спустя 15-20 минут, когда бюкс остынет до температуры аналитических весов, взвешивают его ( $m_1$ ) и записывают результат в лабораторный журнал.

Повторяют высушивание бюкса ещё 1-2 раза по 30 минут, для того чтобы довести его до постоянной массы. Высушивание заканчивают, когда результаты двух последних взвешиваний будут отличаться между собой не более чем на 0,0002 г. В подготовленный таким образом бюкс помещают 1,5 г свежеперекристаллизованного сухого барий хлорида  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , быстро закрывают его крышкой и взвешивают на аналитических весах ( $m_2$ ).

Открывают бюкс с навеской кристаллогидрата, кладут крышку на ребро, и помещают бюкс в сушильный шкаф. Первое высушивание соли выполняют 1,5-2 часа, строго следя, чтобы температура все время держалась в пределах  $120-125^{\circ}\text{C}$ . При более высокой температуре возможно частичное разложение и улетучивание соли, а при более



низкой не вся кристаллизационная вода будет удалена. Затем переносят бюкс и крышку в эксикатор, оставляют охлаждаться на 15-20 минут около весов, закрывают бюкс и взвешивают. Повторяют высушивание ещё 1-2 раза (по 30 минут), т.е. доводят бюкс с его содержимым до постоянной массы ( $m_3$ ).

Массовую долю кристаллизационной воды вычисляют по формуле:

$$\omega(H_2O) = \frac{m(H_2O) \cdot 100}{a(BaCl_2 \cdot 2H_2O)} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

После выполнения лабораторной работы, каждый студент пишет отчёт, который включает следующие разделы: тема, цель работы, сущность метода, краткое описание используемых приборов, описание методики выполнения, экспериментальные данные, расчеты и выводы.

## **Лабораторная работа № 2**

*Тема: ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ*

### **I. Вопросы для самоподготовки**

1. Сущность гравиметрического метода осаждения.
2. Вычисление результатов анализа в гравиметрическом методе осаждения.
3. Техника гравиметрического анализа методом осаждения
  - взятие точной навески анализируемого образца и ее растворение;
  - осаждение;
  - фильтрование и промывание осадка;
  - получение гравиметрической (весовой) формы;
4. Теоретические основы гравиметрического метода осаждения;
  - факторы, влияющие на качество осадка;
  - причины загрязнения осадков;
  - выбор осадителя;
  - требования, предъявляемые к осаждаемой форме;
  - условия осаждения кристаллических осадков;
  - условия осаждения аморфных осадков;
  - требования, предъявляемые к весовой (гравиметрической) форме.
5. Преимущества и недостатки гравиметрического метода анализа.

### **Литература**

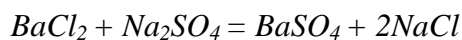
1. стр. 95-100, 143-156,
2. стр. 95-102;
3. Конспект лекций.

## **II ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА**

**Аппараты, материалы и реактивы:** сушильный шкаф, муфельная печь, весы технические, весы аналитические, разновесы, эксикатор, бюксы с притертой крышкой, тигли, ножницы, щипцы тигельные, обеззоленная фильтровальная бумага (синяя и красная лента),  $BaCl_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $\alpha$  – диметилглиоксим.

### Задание № 1 Определить массу сульфата натрия в анализируемом растворе

**Сущность метода:** Методика определения основывается на реакции сульфат ионов с ионами бария, сопровождающейся образованием трудно растворимого микрокристаллического осадка сульфата бария

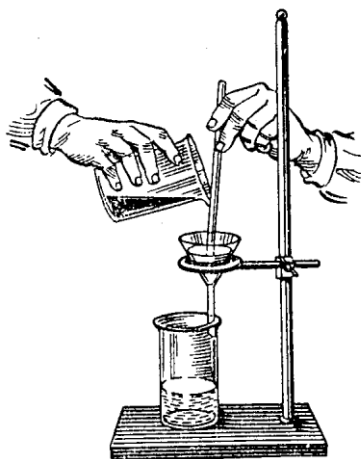


Осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают, взвешивают и рассчитывают массу сульфата натрия в анализируемом образце. Весовая форма (гравиметрическая) в данном случае совпадает с осаждаемой формой.

Анализируемый раствор, содержит столько  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , что из него можно получить примерно 0,4 - 0,5 г осадка  $\text{BaSO}_4$ . Исходя из этого, рассчитайте объём раствора осадителя с  $c(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2) = 0,5$  моль/л, необходимый для полного осаждения сульфат ионов. Не забывайте, что на практике используют полуторный избыток осадителя, то есть рассчитанный объём необходимо умножить на 1,5.

### Ход работы

Исследуемый раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  количественно переносят в стакан на 200-250 мл, добавляют к нему примерно 80-100 мл дистиллированной воды и нагревают почти до кипения (70 - 80°C). В другой стакан отмеряют 5-6 мл раствора хлорида бария с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л, разбавляют раствор дистиллированной водой до 50 мл и нагревают до 70 - 80°C. Горячий раствор хлорида бария медленно, по каплям, приливают к горячему раствору сульфата натрия, непрерывно помешивая стеклянной палочкой, не касаясь ею дна и стенок стакана (2/3 раствора  $\text{BaCl}_2$  приливают в течении 8-10 минут, а оставшуюся часть можно приливать быстрее). Стакан с осадком, для «созревания» оставляют на водяной бане, или в сушильном шкафу при 60-70°C на 2 часа (стеклянная палочка остается в стакане). После того как осадок отстоится, проверяют полноту осаждения, для чего к прозрачному раствору над осадком прибавляют еще 1-2 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ .



Если полнота осаждения достигнута, жидкость над осадком фильтруют по палочке через плотный беззольный фильтр с синей лентой, наполняя его не более чем на 2/3 объёма. Осадок в стакане промывают методом декантации, для чего к нему приливают порциями по 5-10 мл горячую подкисленную  $\text{HCl}$  соляной кислотой воду, взмучивают и после отстаивания жидкость над осадком сливают по палочке на фильтр. Промывание осадка проводят 4-5 раз, именно в стакане осадок легче всего отмыть от примесей. Затем осадок переносят на фильтр, прилив к нему 10-15 мл горячей дистиллированной воды, взмучивая и сливая полученную взвесь по палочке на фильтр. Частицы сульфата бария, плотно приставшие к стенкам стакана, снимают небольшими кусочками фильтровальной бумаги (беззольного фильтра) при помощи стеклянной палочки. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы в промывной жидкости (реакция с  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$ ). Воронку с осадком помещают в сушильный шкаф и высушивают при 105-110°C. После высушивания, осадок с фильтром переносят в прокаленный до постоянной массы тигель ( $m_1$ ). Фильтр озольют на газовой горелке (избегая его воспламенения) и прокаливают 40-45 минут в муфельной печи при 600 - 800°C. Охлажденный в эксикаторе тигель взвешивают и

вновь прокаливают 20-25 минут при той же температуре, охлаждают и взвешивают, доводят тигель до постоянной массы ( $m_2$ ).

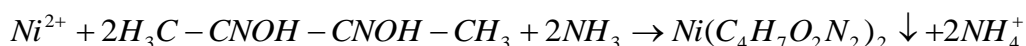
$$m(\text{BaSO}_4) = m_2 - m_1 \quad - \text{масса гравиметрической формы}$$

Содержание  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (в г) рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m(\text{BaSO}_4) \cdot F = m(\text{BaSO}_4) \cdot \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)}$$

### **Задание № 2** *Определить массу катионов никеля в анализируемом растворе сульфата никеля*

**Сущность метода:** Катион  $\text{Ni}^{2+}$  образует с  $\alpha$ -диметилглиоксимом (реактив Чугаева) в нейтральной либо слабощелочной среде характерный осадок красного цвета, слабо растворимый в воде и хорошо растворимый в кислой среде и органических растворителях.



Осадок, после фильтрования через специальные стеклянные фильтры, промывается и высушивается при  $120^\circ\text{C}$ , затем взвешивается.

### **Ход работы**

Исследуемый раствор соли никеля, содержащий примерно 0,06-0,08 г  $\text{Ni}^{2+}$ , количественно переносят в стакан на 200-250 мл, добавляют к нему 80-100 мл дистиллированной воды и нагревают. Затем приливают избыток 1% раствора диметилглиоксима (примерно в 5 раз больше количества, необходимого для осаждения), а также прибавляют по каплям раствор аммиака до появления сильного устойчивого запаха аммиака. Горячий раствор с осадком сразу фильтруют через стеклянный фильтр G4 (предварительно взвешенный ( $m_1$ )). Полученный осадок промывают горячей водой и высушивают в сушильном шкафу при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы ( $m_2$ ).

Расчеты проводят по формулам:

$$m(\text{гравиметрической формы}) = m(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2) = m_2 - m_1$$

$$\text{и } m(\text{Ni}) = m(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2) \cdot \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2)}$$

## **Лабораторная работа № 3**

**Тема: МЕТОДЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА, ОШИБКИ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ (КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА)**

### **I. Вопросы для самоподготовки**



1. Гравиметрический метод выделения (сущность, примеры определений, расчеты результатов анализа).
2. Гравиметрический метод отгонки (сущность, примеры определений, расчеты результатов анализа).
3. Гравиметрический метод осаждения:
  - Сущность и основные этапы: отбор средней пробы и ее растворение, выбор осадителя, осаждение, фильтрование и промывание осадка, получение весовой формы, расчет результатов определения;
  - Требования, предъявляемые к осаждаемой и гравиметрической формам;
  - Причины загрязнения осадков;
  - Условия осаждения аморфных и кристаллических осадков;
  - Применение гравиметрических методов анализа для определения лекарственных веществ.
4. Ошибки в количественном анализе (классификация, достоверность и точность результатов анализа, статистическая обработка результатов анализа).

II. Решите задачи: № 10.1 – 10.35.

III. Найдите ответы на следующие тесты: № 12.1 – 12.26; 13.1 – 13.20.

### Модель билета к контрольной работе «Гравиметрические методы анализа»

1. Ошибки количественного анализа, их классификация и особенности.
2. Гравиметрический метод осаждения:
  - а) сущность метода, требования, предъявляемые к гравиметрической форме;
  - б) условия осаждения кристаллических осадков.

#### Задача:

Из навески сульфата цинка массой 1,1350 г было получено: 0,5298 г  $Zn_2P_2O_7$  и 0,9052 г  $BaSO_4$ . Рассчитайте массовые доли (%)  $ZnSO_4$  и  $K_2SO_4$  в техническом образце.

#### Тесты с одним правильным ответом:

1. Из анализируемого раствора было получено 0,1625 г осадка  $ZnNH_4PO_4$  ( $M_r = 178,38$ ). Масса (г)  $ZnSO_4$  ( $M_r = 161,43$ ) в исследуемом растворе равна:
 

А. 0,1796;	D. 0,1471;
В. 0,9047;	Е. 1,0000.
С. 1,1053;	
2. Гравиметрический фактор при определении сахарина  $C_7H_5NO_3S$  ( $M_r = 183$ ) в виде гравиметрической формы  $BaSO_4$  ( $M_r = 233,43$ ) равен:
 

А. 1,2756;	D. 7,2947;
В. 0,7840;	Е. 0,1749.
С. 0,1371;	

#### Тесты с несколькими правильными ответами:

1. Целями количественного химического анализа являются:
  - А. определение качественного состава анализируемого вещества;

- В. определение массовых отношений компонентов в анализируемой системе;  
С. обнаружение компонентов в анализируемой системе;  
D. определение массовой доли вещества в анализируемой системе;  
E. определение титра анализируемого раствора.
2. В гравиметрическом анализе кристаллические осадки промывают:
- A.  $H_2O$ ;  
B.  $H_2O$  + электролит - коагулянт;  
C. разбавленным раствором осадителя;
- D. раствором  $NH_4NO_3$ ;  
E. кристаллические осадки не промывают при фильтровании.

### Литература

1. Глава 7 (стр. 122 - 143), глава 8 (стр. 143 - 169).
2. Глава 10 (стр. 91-102), глава 12 (стр. 144-147), глава 13 (стр. 165-168).
3. Конспект лекций

## Лабораторная работа № 4

*Тема: МЕРНАЯ ПОСУДА, ПРОВЕРКА ВМЕСТИМОСТИ МЕРНОЙ ПОСУДЫ*

**Цель занятия:** ознакомление с различной измерительной посудой, применяемой в титриметрии, принципы работы с ней; научиться проверять вместимость мерной посуды; усвоение техники титрования и расчетов результатов анализа.

### I. Мерная посуда, применяемая в титриметрии – микролекция

*План лекции:*

1. Измерение объёмов жидкостей;
2. Мерная посуда для измерения приблизительного объёма жидкости (цилиндры, градуированные колбы, стаканы);
3. Мерная посуда для измерения точного объёма жидкости (пипетки, бюретки, мерные колбы);
4. Посуда, предназначенная для измерения объёмов на заполнение (цилиндры, мерные стаканы, мерные колбы) и на выливание (пипетки, бюретки);
5. Правила работы с мерной посудой, ошибки при измерении объёмов жидкостей;
6. Проверка вместимости мерной посуды (калибровка);
7. Основные принципы объёмного метода анализа (титриметрии).

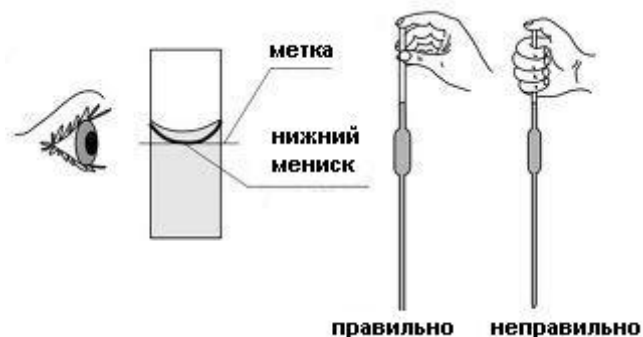
## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### Задание № 1 Работа с пипетками и проверка их вместимости

**Сущность метода:** Истинная емкость всякого измерительного сосуда, может несколько отличаться от номинальной (указанной на сосуде). Поэтому, для того чтобы исключить всякие случайности, аналитику необходимо предварительно проверить емкость той мерной посуды, с которой ему придётся работать. При калибровании и проверке измерительных сосудов о емкости их судят

по массе вмещаемой ими (или выливаемой из них) воды. Рассмотрим подробнее методику проверки емкости пипеток.

### Ход работы



На аналитических весах точно взвешивают предварительно вымытый и высушенный бюкс на 100 мл ( $m_1$ ). Затем набирают дистиллированную воду в пипетку до метки, после чего выливают воду в бюкс, ни в коем случае не выдувая остающихся в пипетке капель жидкости. Бюкс закрывают крышкой и снова точно взвешивают на аналитических весах ( $m_2$ ). Разница

между массой бюкса с водой и массой пустого бюкса составляет массу воды в бюксе, а значит и массу воды, которую вмещает калибруемая пипетка при данной температуре.

$$m(H_2O) = m_2 - m_1$$

Опыт повторяют не менее трёх раз (расхождение в результатах взвешивания не должны быть больше 0,005 г) и из полученных величин берут среднее.

Средняя масса воды в пипетке  $\bar{m}(H_2O)$  и реальная емкость  $V_r$  рассчитываются по формулам:

$$\bar{m}(H_2O) = \bar{m}_2 - \bar{m}_1$$

$$V_r = \frac{\bar{m}(H_2O)}{\rho}, \text{ где}$$

$\rho$  – плотность воды при данной температуре (см. Таблицу. 1)

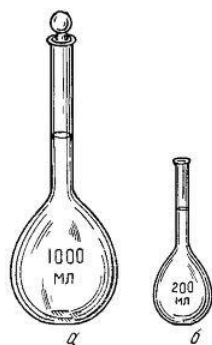
Таблица 1: Значения плотности воды при соответствующей температуре

Температура, °С	Плотность, г/мл	Температура, °С	Плотность, г/мл
15	0,9979	19	0,9973
16	0,9978	20	0,9972
17	0,9976	21	0,9970
18	0,9975	22	0,9968

Ошибку калибрования мерной посуды можно рассчитать по формуле:

$V = V_r - V_n$ , где  $V_r$  и  $V_n$  - соответственно реальный и номинальный объём сосуда

## Задание № 2. Работа с мерными колбами и проверка их вместимости



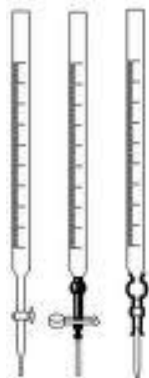
**Сущность метода:** Мерные колбы калибруются на «заполнение», а не на «выливание», как пипетки.

Проверка емкости мерных колб аналогична рассмотренному выше способу проверки емкости пипеток с той лишь разницей, что все взвешивания осуществляются на технических весах. Опыт нужно производить не менее трёх раз. Результаты взвешивания не должны отличаться более чем на 0,02 г.

## Задание № 3 Работа с бюретками и проверка их вместимости

**Сущность метода:** Истинная емкость бюретки может очень сильно отличаться от её номинального значения. Таким образом, и в этом случае необходимо перед работой откалибровать бюретку, т.е. проверить правильность её разметок.

### Ход работы



Емкость бюреток проверяют последовательным взвешиванием вмещаемой ими до различных делений воды. Чистую бюретку заполняют водой до нулевого деления. В сухой, заранее взвешенный бюкс (с точностью 0.001 г) отмеряют из бюретки 5 мл воды и взвешивают, массу воды находят по разнице взвешиваний. Затем в тот же бюкс сливают 10 мл воды и снова взвешивают и т.д. Обычно каждое отмеривание и взвешивание проводят три раза. Определив массу воды каждого участка бюретки, рассчитывают истинную вместимость каждого участка и всей бюретки.

Полученные экспериментальные данные заносят в таблицу в следующие колонки: номинальная вместимость бюретки, результаты взвешивания, масса воды, истинная вместимость бюретки.

### III. Вопросы для самопроверки усвоения темы

1. С какой целью, при проверке емкости измерительной посуды, бюксы с водой закрывают крышечками или пробками?
2. Чем можно объяснить взвешивание мерных колб на технических весах, а не на аналитических, как это делается при проверке вместимости бюреток или пипеток?
3. Как вычисляется истинный объем измерительного сосуда?
4. Как вычисляют ошибку проверки емкости мерной посуды?

## Лабораторные работы № 5-8

### Тема: МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

**Цели занятий:** усвоить теоретические основы методов кислотно-основного титрования; приобрести практические навыки по количественному анализу веществ, имеющих кислотные или основные свойства; теоретические знания и практические навыки по данной теме необходимы при усвоении других разделов аналитической химии (инструментальные методы анализа), профильных дисциплин (фармацевтическая химия, фармакогнозия, технология лекарств) и в практической деятельности провизора-аналитика.

## Лабораторная работа № 5

### *Тема: АЦИДИМЕТРИЯ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА (ТИТРАНТА) НСИ*

**Цель работы:** усвоить методы приготовления титрованных растворов (первичные и вторичные стандарты); приобрести навыки приготовления титрованного раствора по точной навеске (раствора тетрабората натрия и других стандартных веществ); научиться готовить и стандартизировать раствор хлороводородной кислоты.

#### **I. Вопросы для самоподготовки**

##### *1. Подготовьте следующие вопросы*

1. Сущность объёмных методов анализа (титриметрии);
2. Сущность кислотно-основных методов;
3. Численные выражения состава растворов и их взаимосвязь;
4. Титрованные растворы, методы их приготовления;
5. Ацидиметрия: сущность, рабочие растворы, стандартные вещества (эталон);
6. Приготовление рабочего раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л и его стандартизация титрованием раствора первичного стандарта тетрабората натрия;
7. Кривые титрования: титрование сильных оснований сильными кислотами, титрование солей с основными свойствами;
8. Кислотно-основные индикаторы.

#### **Литература**

1. стр. 178-179, 189-195, 200-202
2. стр. 102-111; 120-123.
3. Конспект лекций

##### *2. Вопросы для самопроверки усвоения темы*

1. Какой закон лежит в основе расчётов в титриметрическом анализе? Напишите его математическое выражение;
2. Перечислите основные способы выражения концентрации растворов;
3. Дайте определение понятий: титрование, титрант, аликвотная доля, точка эквивалентности, точка конца титрования, стандартное вещество;
4. Перечислите требования, предъявляемые к химическим реакциям в титриметрическом анализе;
5. Что такое интервал перехода окраски индикатора, показатель титрования  $pT$ ? Для чего используют индикаторы при титровании?
6. Что такое ацидиметрия? Какие вещества можно определить методом ацидиметрии?
7. Какие титранты применяют в методе кислотно-основного титрования?
8. Назовите стандартные вещества, применяемые в методе ацидиметрии, и напишите их формулы;
9. В чем сущность методики стандартизации раствора хлороводородной кислоты по тетраборату натрия? Напишите соответствующее уравнение реакции. Какие индикаторы при этом используют?
10. Решите следующие задачи: 11-1 – 11-15.

## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Задание № 1** Приготовить раствор хлороводородной кислоты объёмом  $V(HCl) = 0,5$  л с  $c(HCl) \sim 0,1$  моль/л

**Сущность метода:** Хлороводородная кислота (соляная кислота)  $HCl$  не отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Поэтому обычно раствор соляной кислоты с молярной концентрацией  $c(HCl) \sim 0,1$  моль/л готовят путём разбавления раствора концентрированной кислоты с массовой долей  $\omega(HCl) \sim 38-39\%$  и  $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>.

### Ход работы

Вначале рассчитаем молярную концентрацию концентрированного раствора

$$c_1(HCl) = \frac{\omega(HCl) \cdot 10 \cdot \rho}{M(HCl)}$$

Затем вычислим объём концентрированной кислоты  $HCl$  ( $V_1$ ) необходимый для приготовления раствора с  $c_2(HCl) \sim 0,1$  моль/л и  $V_2(HCl) = 500$  мл по следующей формуле:

$$V_1(HCl) \cdot c_1(HCl) = c_2(HCl) \cdot V_2(HCl)$$

$$V_1(HCl) = \frac{c_2(HCl) \cdot V_2(HCl)}{c_1(HCl)}$$

Рассчитанный объём концентрированной соляной кислоты измеряют градуированной пробиркой или маленьким цилиндром, переносят в заранее приготовленный сосуд емкостью 0,5 л, добавляют 500 мл дистиллированной воды и перемешивают.

**Задание № 2** Приготовить 50 мл раствора первичного стандарта тетрабората натрия с  $c(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) = 0,1$  моль/л

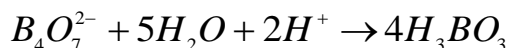
### Ход работы

Стандартный раствор тетрабората натрия готовят из кристаллического стандартного вещества  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  по методу точно рассчитанных и взятых навесок путём точного взвешивания на аналитических весах и растворению навески в соответствующей мерной колбе.

Массу точной навески вычисляют по следующей формуле:

$$m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = c(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) \cdot M(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V_k(Na_2B_4O_7)$$

где  $V_k$  – объём мерной колбы;  $\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  – формула эквивалента тетрабората натрия, соответствующая следующей химической реакции:



Рассчитанную навеску тетрабората натрия (буры) взвешивают на технических или фармацевтических весах, затем переносят в чистый и **сухой** бюкс и взвешивают на анали-

тических весах ( $m_1$ ). Содержимое бюкса очень аккуратно, с помощью **сухой** воронки, пересыпают в тщательно вымытую мерную колбу. Пустой бюкс с оставшимися в нем крупинками буры снова точно взвешивают на аналитических весах ( $m_2$ ). По разнице ( $m_2 - m_1$ ) находят точную массу тетрабората натрия, перенесенного в мерную колбу.

Горячей водой (в холодной воде бура трудно растворяется) хорошо смывают тетраборат натрия из воронки в колбу. После этого, добавляют ещё столько горячей воды в колбу, чтобы она была заполнена на 2/3 объёма, вынимают воронку, и перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, растворяют тетраборат натрия. Только после охлаждения до комнатной температуры объём раствора доводят дистиллированной водой до метки. Под конец воду добавляют по каплям до тех пор, пока нижний край мениска не окажется на уровне метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, много раз переворачивая и встряхивая колбу, предварительно закрыв её пробкой.

Истинная молярная концентрация (практическая)  $c_{np.}$  и коэффициент поправки  $K$  рассчитываются по формуле:

$$c_{np.}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) = \frac{m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)}{M(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) \cdot V_k(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7)}$$

$$K_{Na_2B_4O_7} = \frac{c_{np.}}{c_{теор.}} = \frac{c_{np.}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7)}{0,1}$$

где  $m(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = m_2 - m_1$

### Задание № 3 Уточнение концентрации (стандартизация) рабочего раствора соляной кислоты

**Сущность метода** стандартизации состоит в титровании раствора первичного стандарта тетрабората натрия рабочим раствором  $HCl$ , концентрацию которого следует найти (уточнить).

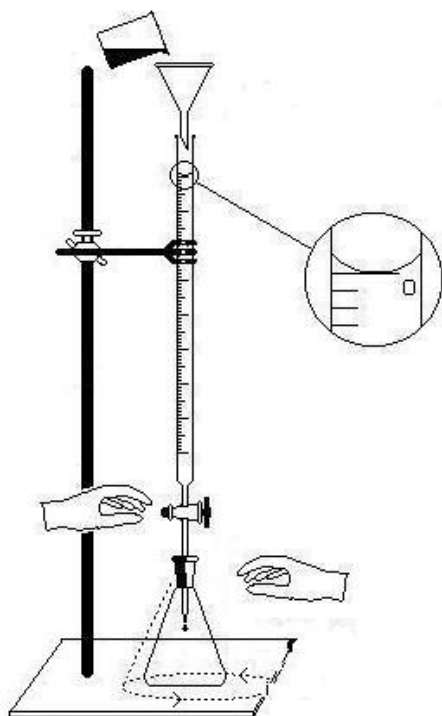


Так как раствор в точке эквивалентности представляет собой смесь  $NaCl$  со свободной борной кислотой  $H_3BO_3$ , величина  $pH$  раствора определяется, очевидно, присутствием  $H_3BO_3$ . Пренебрегая изменением объёма при титровании раствора тетрабората натрия и учитывая, что  $pK$  борной кислоты равен 9,15, находим  $pH$  в точке эквивалентности:  $pH = \frac{1}{2} pK_{H_3BO_3} - \frac{1}{2} \lg c_0(H_3BO_3) \approx \frac{1}{2} \cdot 9,15 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,07$

Следовательно, для титрования лучше всего подойдёт метиловый красный с ( $pT = 5$ ). Можно титровать тетраборат и с метиловым оранжевым, так как его показатель титрования ( $pT = 4$ ) не выходит за пределы скачка  $pH$  на кривой титрования.

## Ход работы

Бюретку тщательно моют и затем ополаскивают небольшим количеством приготов-



ленного раствора соляной кислоты, чтобы удалить из неё остаток воды. После этого бюретку наполняют почти доверху раствором  $HCl$ ; затем, подставив под неё колбу, заполняют нижнюю часть бюретки так, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха. Далее в чистую коническую колбу переносят тщательно вымытой пипеткой 10,00 мл приготовленного титрованного раствора тетрабората натрия, предварительно ополоснув пипетку этим же раствором. К раствору тетрабората натрия прибавляют одну или самое большее две капли раствора метилового оранжевого. В другой такой же колбе готовят свидетель. Для этого цилиндром отмеряют 20 мл дистиллированной воды, добавляют 1-2 капли метилового оранжевого и 1 каплю кислоты из бюретки так, чтобы появилось слабо-розовое окрашивание раствора. После этого устанавливают уровень раствора  $HCl$  в бюретке на нуле. Колбу с раствором тетрабората натрия ставят под бюретку на лист белой бумаги и понемногу приливают из бюретки раствор  $HCl$ , непрерывно перемешивая жидкость плавными круговыми движениями колбы. Нужно уловить момент, когда *от одной капли*

*соляной кислоты первоначально чисто-желтый раствор приобретет чуть розоватый оттенок – как раз такой, как у приготовленного свидетеля. Добившись перемены окраски от одной капли соляной кислоты, делают отсчёт по бюретке и записывают его. При всех отсчётах необходимо, чтобы глаза наблюдателя были на уровне мениска. Точное титрование следует повторить, по крайней мере, трижды, каждый раз беря новую порцию раствора и устанавливая уровень жидкости в бюретке на нуле. Все полученные отсчёты следует обязательно заносить в лабораторный журнал:*

$c_{np}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7)$ моль/л	$K(Na_2B_4O_7)$	$V(Na_2B_4O_7)$ мл	$V(HCl)$ мл	$\bar{V}(HCl)$ , мл	$c_{np}(HCl)$ моль/л	$K(HCl)$

Расчетная формула:

$$n(HCl) = n(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) \quad \text{- закон эквивалентности}$$

$$c_{np.}(HCl) \cdot V(HCl) = c_{np.}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7)$$

$$c_{np.}(HCl) = \frac{c_{np.}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7)}{V(HCl)}$$



$$F_{HCl} = K_{HCl} = \frac{c_{np.}(HCl)}{c_{теор.}(HCl)},$$

где  $c_{np.}$  и  $c_{теор.}$  - истинная (практическая) и теоретическая (примерная) концентрации соответствующих растворов,  $V(HCl)$  – средний объём ~ 0,1 молярного раствора HCl израсходованного на титрование 10 мл стандартного раствора  $Na_2B_4O_7$ ,  $K_{HCl}(F_{HCl})$  – коэффициент поправки для 0,1 молярного раствора HCl.

$K_{HCl}$  можно напрямую вычислить из закона эквивалентности:

$$K_{HCl} \cdot c_{теор.}(HCl) \cdot V(HCl) = K_{Na_2B_4O_7} \cdot c_{теор.}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7) \cdot V(Na_2B_4O_7)$$

Поскольку  $c_{теор.}(HCl) = c_{теор.}(\frac{1}{2}Na_2B_4O_7)$ :

$$K_{HCl} = \frac{K_{Na_2B_4O_7} \cdot V(Na_2B_4O_7)}{V(HCl)}$$

## Лабораторная работа № 6

Тема: **АЦИДИМЕТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВАНИЙ**

**Цель работы:** усвоить метод ацидиметрии, приобрести практические навыки по определению сильных и слабых оснований

### I. Вопросы для самоподготовки

#### 1. Подготовьте следующие вопросы

1. Кривые титрования оснований.
2. Принцип выбора индикатора в методах кислотно-основного титрования. Теория кислотно-основных индикаторов.
3. Определение массовой доли гидроксида натрия  $NaOH$  или  $KOH$  в анализируемом образце (сущность и методика определения).
4. Определение массовой концентрации раствора аммиака.

### Литература

1. стр. 191-195, 200-202;
2. стр. 111-114; 117-120; 122-131.
3. Конспект лекций.

#### 2. Вопросы для самопроверки усвоения темы

1. Дайте определение понятиям: кривые титрования, скачок титрования.
2. От каких факторов зависит интервал рН скачка титрования?
3. Дайте определение понятиям: интервал перехода окраски и показатель титрования индикатора;
4. По каким формулам рассчитывают рН растворов сильных кислот и оснований, слабых оснований, солей слабых кислот и сильных оснований?

5. В чём состоит сущность методики определения гидроксида натрия в анализируемом образце?
6. В чём состоит сущность методики определения аммиака с массовой концентрацией 100 г/л (10 г/100 мл)?
7. Решите задачи: 11.16, 11.17, 11.26, 11.30, 11.34, 11.44, 11.66, 11.67.

## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

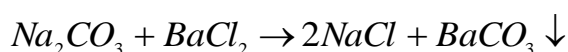
**Задание № 1** *Определить массовую долю гидроксида натрия в техническом образце этого вещества*

**Сущность метода:** Как известно, твёрдые щёлочи поглощают из воздуха  $CO_2$ , превращаясь в соответствующие карбонаты. Вследствие этого раствор едкого натра всегда содержит примесь  $Na_2CO_3$ . При определении качества щёлочи это необходимо учитывать, поскольку вместе с  $NaOH$  оттитровывается и карбонат натрия  $Na_2CO_3$ , который является солью с довольно сильно выраженными основными свойствами.

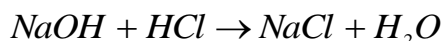
Для **решения** этой задачи можно применять два метода. Один из них основан на фиксации обеих точек эквивалентности на кривой титрования  $Na_2CO_3$ ; при другом -  $NaOH$  определяют после осаждения  $CO_3^{2-}$ -ионов  $Ba^{2+}$ -ионами.

### *Метод с применением осаждения $CO_3^{2-}$ - ионов*

В аликвотной части анализируемого раствора гидроксида натрия предварительно осаждают карбонат ионы, прибавляя избыток раствора хлорида бария:



Затем, не отфильтровывая осадок  $BaCO_3$ , титруют раствор в присутствии фенолфталеина:



В этих условиях среды карбонат бария из суспензии не взаимодействует с соляной кислотой.

### Ход работы

По формуле  $m(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(NaOH)$  рассчитывается масса навески необходимой для приготовления 250 мл анализируемого раствора примерно 0,1 молярной концентрации. Концентрация анализируемого раствора должна быть такого же порядка, что и концентрация титранта.

Навеску анализируемого образца взвешивают сначала на технических весах, затем уточняют на аналитических весах и количественно переносят в мерную колбу на 250 мл, растворяют в воде, не содержащей  $CO_2$  и доводят объём до метки.

Пипеткой берут аликвотную часть 10,00 мл полученного анализируемого раствора, добавляют 2-3 мл 0,5 молярного раствора  $BaCl_2$  и 3-4 капли фенолфталеина. Не отфильтровывая осадок  $BaCO_3$ , оттитровывают раствор соляной кислотой, осторожно перемешивая его до полного исчезновения малиновой окраски. Опыт повторяют 3 раза и из полученных результатов берут среднее. Все полученные отсчёты заносят в лабораторный журнал:

$c_{np}(HCl)$ моль/л	$K(HCl)$	$V(HCl)$ мл	$\bar{V}(HCl)$ , мл	$V_n(NaOH)$ мл

Массовую долю гидроксида натрия рассчитывают по формуле:

$$\omega(NaOH) = \frac{m(NaOH) \cdot 100}{a};$$

$$\omega(NaOH) = K_{HCl} \cdot c_{теор.}(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(NaOH) \cdot \frac{V_{\kappa}(NaOH)}{V_n(NaOH)} \cdot \frac{100}{a},$$

где  $m(NaOH)$  – масса  $NaOH$  в анализируемом образце, г;

$a$  – масса навески анализируемого вещества, г.

**Задание № 2** Определить массовую концентрацию лекарственной формы раствора аммиака с титром 0,1 г/мл (100 г/л или 10 г/100 мл)

**Сущность метода:** Аммиак, слабое монокислотное основание ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ), продаётся в аптеке в виде раствора с массовой концентрацией 100 г/л (0,1 г/мл или 10 г/100 мл).

Для определения используется прямой метод титрования рабочим раствором соляной кислоты с  $c_{теор.}(HCl) = 0,1$  моль/л.



В качестве индикатора используют метиловый оранжевый или метиловый красный, интервал pH перехода окраски которых включает pH в точке эквивалентности (см. кривую титрования слабого основания сильной кислотой).

Поскольку молярная концентрация (молярная концентрация эквивалента) аммиака в исходном исследуемом растворе лекарственного препарата существенно больше концентрации титранта, перед началом титрования анализируемый раствор необходимо разбавить в мерной колбе, чтобы концентрация полученного титруемого раствора была примерно как и у рабочего раствора 0,1 моль/л. Объём (мл) исходного анализируемого раствора ( $V_0'$ ), который следует разбавить в мерной колбе на 100 мл, чтобы приготовить титруемый раствор, вычисляют по формуле:

$$V_0'(p-p. NH_3) = \frac{c(NH_3) \cdot V_k'(NH_3) \cdot M(NH_3)}{T'(NH_3) \cdot 10} = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 17}{10 \cdot 10} \approx 1,7 \text{ мл},$$

где  $T'(NH_3)$  – массовая концентрация исследуемого раствора, выраженная в г/100 мл;

$V_k'(NH_3)$  - объём (мл) мерной колбы, в которую переносят и разбавляют исходный анализируемый раствора аммиака объёмом  $V_0'$

Формулу для  $V_0'$  можно легко вывести, если учесть что:

$n_0(NH_3) = \frac{T'(NH_3) \cdot V'_0(NH_3)}{100 \cdot M(NH_3)}$  - количество вещества  $NH_3$  в объёме  $V'_0$  исходного анализируемого раствора;

$n_1(NH_3) = \frac{c(NH_3) \cdot V'_b(NH_3)}{1000}$  - количество вещества  $NH_3$  в мерной колбе, куда перенесли  $V'_0$  мл исходного анализируемого раствора.

Поскольку  $n_0 = n_1$  можно вывести расчетную формулу.

### Ход работы

Градуированной пипеткой отмеряют 1,7 мл исходного анализируемого раствора, переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют дистиллированной воды до метки и перемешивают. Отмеряют пипеткой Мора 10 мл полученного раствора, переносят его в колбу для титрования, добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и затем оттитровывают 0,1 молярным раствором  $HCl$  до изменения цвета раствора с желтого на розовый.

$c_{np}(HCl)$ , моль/л	$K(HCl)$	$V(HCl)$ , мл	$\bar{V}(HCl)$ , мл	$V_n(H_2O_2)$ , мл

Титрование повторяют ещё два раза, из полученных отсчетов берут среднее и рассчитывают содержание  $NH_3$  в анализируемом лекарственном препарате, используя формулу:

$$T'(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{V'_0(NH_3)} \cdot 100 = \frac{K_{HCl} \cdot c_{теор.}(HCl) \cdot V'(HCl)}{1000} \cdot M(NH_3) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n} \cdot \frac{100}{V'_0(NH_3)}$$

### Лабораторная работа № 7

Тема: **АЦИДИМЕТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ И СМЕСИ СОЛЕЙ С ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

**Цель занятия:** приобрести практические навыки по определению солей образованных слабыми кислотами и сильными основаниями ( $Na_2CO_3$ , лекарственных веществ  $NaHCO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$  и др.), смеси  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  и  $Na_2CO_3$ ,  $NaH_2PO_4$  и  $Na_2HPO_4$  др.

#### I. Вопросы для самоподготовки

##### 1. Подготовьте следующие вопросы

1. Кривые титрования оснований и солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями;
2. Теория кислотно-основных индикаторов;
3. Определение солей с основными свойствами ( $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ , др.);

4. Определение массовой доли  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$  в случае их совместного присутствия в анализируемом растворе;
5. Определение массы  $NaHCO_3$  и  $Na_2CO_3$  в случае их совместного присутствия в анализируемом растворе.

### Литература

1. стр. 191-195, 202-209, 211-213;
2. стр. 111-114; 117-120; 124-125.
3. Конспект лекций.

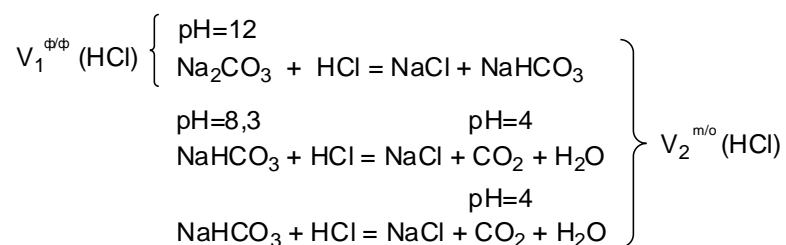
#### 2. Вопросы для самопроверки усвоения темы

1. В чем состоит особенность кривых титрования солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями?
2. По каким формулам рассчитывают pH растворов солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями ( $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $Na_2CO_3$  и др.)?
3. В чём состоит сущность и методика определения  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$  в случае их совместного присутствия в анализируемом растворе?
4. В чём состоит сущность определения массы  $NaHCO_3$  и  $Na_2CO_3$  в случае их совместного присутствия в анализируемом растворе?
5. Решите следующие задачи: 11-18, 11-27, 11-28, 11-29, 11-31, 11-32, 11-33, 11-35, 11-45, 11-67.
6. Найдите правильные ответы на следующие тесты: 12-42, 12-43, 12-44, 12-47

#### Задание № 1 Определить массы $NaHCO_3$ и $Na_2CO_3$ в случае их совместного присутствия в анализируемом растворе

**Сущность метода** основана на фиксировании двух точек эквивалентности на кривой титрования. Вследствие наличия двух точек эквивалентности смесь карбоната и гидрокарбоната натрия различно титруется с фенолфталеином и метиловым оранжевым. С фенолфталеином титрование заканчивается в тот момент, когда весь карбонат натрия превратится в гидрокарбонат. На это расходуется объем кислоты  $V_1$ .

При титровании же смеси с метиловым оранжевым, порозовение индикатора происходит только после того, как обе соли будут оттитрованы до угольной кислоты. Объем кислоты, затраченный на эту реакцию равен  $V_2$ .



Можно сказать, что с фенолфталеином оттитровывается лишь половина  $Na_2CO_3$ , а с метиловым оранжевым – весь  $Na_2CO_3$  и весь  $NaHCO_3$ . Результаты, полученные при титровании исследуемого раствора с этими двумя индикаторами, позволяют вычислить содержание  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$ . Так как объём соляной кислоты  $V_1$  расходуется на титрование

$\frac{1}{2}Na_2CO_3$ , то  $2V_1$  расходуется на весь карбонат натрия  $Na_2CO_3$ , т.е.  $V_{HCl}^{Na_2CO_3} = 2V_1(HCl)$ . Следовательно, на реакцию с  $NaHCO_3$  приходится объем кислоты равный  $(V_2 - 2V_1)$ .

### Ход работы

Полученную анализируемую смесь  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$  помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой, не содержащей  $CO_2$ , и тщательно перемешивают. Отмеривают пипеткой аликвотную часть, 10 мл, полученного раствора и, прибавив к нему 2-3 капли раствора фенолфталеина, оттитровывают рабочим раствором соляной кислоты до исчезновения малиновой окраски от одной капли. Отсчет записывают ( $V_1$ ). Прибавляют затем к оттитрованному раствору 1-2 капли метилового оранжевого (при этом раствор окрасится в желтый цвет) и продолжают титрование до не исчезающей розовой окраски раствора. Снова делают отсчет по бюретке ( $V_2$ ). Точное титрование повторяют ещё 2-3 раза и из полученных отсчетов для каждого индикатора берут среднее.

$c_{np}(HCl)$ моль/л	$K(HCl)$	$V_1(HCl)$ мл	$\bar{V}_1(HCl)$ , мл	$V_2(HCl)$ мл	$\bar{V}_2(HCl)$ мл

Расчетные формулы:

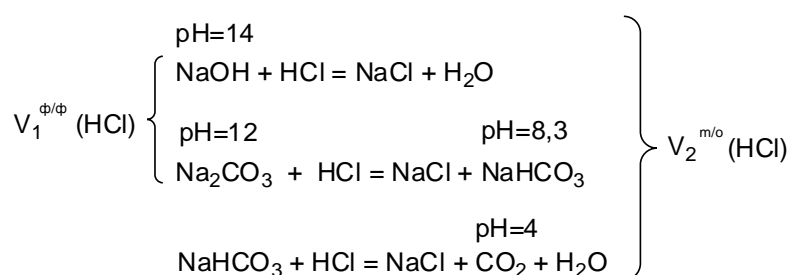
$$m(Na_2CO_3) = K_{HCl} \cdot c_{теор.}(HCl) \cdot V_{HCl}^{Na_2CO_3} \cdot M(\frac{1}{2}Na_2CO_3) \cdot \frac{V_k}{V_n} = F_{HCl} \cdot c_{теор.}(HCl) \cdot 2V_1(HCl) \cdot M(\frac{1}{2}Na_2CO_3) \cdot \frac{V_k}{V_n};$$

$$m(NaHCO_3) = K_{HCl} \cdot c_{теор.}(HCl) \cdot V_{HCl}^{NaHCO_3} \cdot M(NaHCO_3) \cdot \frac{V_k}{V_n} = K_{HCl} \cdot c_{теор.}(HCl) \cdot (V_2(HCl) - 2V_1(HCl)) \cdot M(NaHCO_3) \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

**Задание № 2** Определить массы  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$  в случае их совместного присутствия в анализируемом растворе

**Сущность метода:** Определение  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$  проводят с помощью стандартного раствора  $HCl$  с использованием двух индикаторов – фенолфталеина и метилового оранжевого.

Сущность способа определения  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$  при их совместном присутствии в анализируемом образце заключается в том, что исследуемый раствор, содержащий  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$ , титруют рабочим раствором  $HCl$  в присутствии фенолфталеина до его обесцвечивания (при этом титруется вся щелочь и половина карбоната), затем в раствор добавляют метиловый оранжевый и продолжают титрование до перехода желтой окраски индикатора в розовую (при этом титруется вторая половина карбоната). Таким образом, в ходе титрования в растворе протекают следующие реакции:



Объём рабочего раствора израсходованного в присутствии фенолфталеина ( $V_1$ ) соответствует титрованию всей щелочи  $NaOH$  и половины  $Na_2CO_3$ . Объём раствора  $HCl$ , который был затрачен на титрование смеси в присутствии метилового оранжевого ( $V_2$ ) соответствует полному титрованию всей смеси  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$ .

$V_2 - V_1$  = объём раствора  $HCl$  израсходованный на вторую половины  $Na_2CO_3$ .

$V_{HCl}^{Na_2CO_3} = 2(V_2 - V_1)$  – объём титранта  $HCl$  израсходованный на титрование карбоната натрия;

$V_{HCl}^{NaOH} = V_2 - 2(V_2 - V_1)$  – объём титранта  $HCl$  израсходованный на титрование гидроксида натрия.

### Ход работы

Полученную анализируемую смесь  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$  помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой, не содержащей  $CO_2$ , и тщательно перемешивают. Отмеривают пипеткой аликвотную часть, 10 мл, полученного раствора и оттитровывают её согласно методике изложенной в предыдущем задании.

Расчетные формулы:

$$m(NaOH) = K_{HCl} \cdot c_{теор.}(HCl) \cdot V_{HCl}^{NaOH} \cdot M(NaOH) \cdot \frac{V_k}{V_n};$$

$$m(Na_2CO_3) = K_{HCl} \cdot c_{теор.}(HCl) \cdot V_{HCl}^{Na_2CO_3} \cdot M(\frac{1}{2}Na_2CO_3) \cdot \frac{V_k}{V_n}.$$

## Лабораторная работа № 8

Тема: **АЛКАЛИМЕТРИЯ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА  $NaOH$  (или  $KOH$ ). ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ АММОНИЯ**

**Цель занятия:** усвоить метод алкалиметрии, усвоить косвенный метод титрования и метод титрования по остатку, приобрести практические навыки по приготовлению рабочего титрованного раствора гидроксида натрия и определению солей аммония.

### **I. Вопросы для самоподготовки**

#### 1. Подготовьте следующие вопросы

1. Приготовление титрованного раствора гидроксида натрия  $NaOH$ ;
2. Стандартные вещества, применяемые для стандартизации раствора  $NaOH$ ;
3. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием;
4. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием;
5. Сущность косвенного метода титрования;
6. Сущность метода титрования по остатку;
7. Титрование солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, рабочим титрованным раствором сильного основания;
8. Титрование солей аммония.

## Литература

1. стр. 191-195, 197-199;
2. стр. 106; 110-112; 114-119.
3. Конспект лекций.

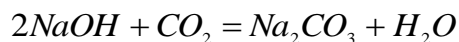
### 2. Вопросы для самопроверки усвоения темы

1. Как можно приготовить титрованный раствор гидроксида натрия?
2. В присутствии каких индикаторов проводят титрование стандартных веществ  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  и  $H_2C_4H_4O_4$  раствором  $NaOH$  при стандартизации последнего?
3. В чем заключается особенность кривых титрования слабых кислот сильными основаниями?
4. Почему нельзя титровать раствор хлорида аммония раствором гидроксида натрия прямым методом титрования?
5. В чем состоит сущность косвенного метода титрования?
6. В чем состоит сущность метода титрования по остатку?
7. Решите следующие задачи: 11-36–11-42, 11-48, 11-49, 11-53, 11-56–11-59, 11-65, 11-66

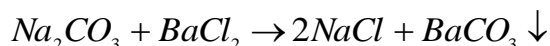
## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Задание № 1** Приготовить рабочий раствор гидроксида натрия  $NaOH$  с  $c(NaOH) \approx 0,1$  моль/л и стандартизировать его

**Сущность метода:** Гидроксид натрия не является стандартным веществом, поскольку вследствие распыливания и поглощения  $CO_2$  из воздуха всегда содержит примесь  $Na_2CO_3$  и  $H_2O$ :



Поэтому примеси карбонат-иона нужно удалить, удобнее всего это сделать, осаждая карбонат-ион раствором  $BaCl_2$ :



### Ход работы

Для приготовления раствора  $NaOH$  пинцетом помещают кусочки  $NaOH$  в стакан или на часовое стекло и быстро взвешивают на технических весах. Массу навески, необходимую для приготовления, рассчитывают по формуле  $m(NaOH) \approx c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(NaOH)$ . По окончании взвешивания растворяют щёлочь в необходимом объёме дистиллированной воды, отмерив её мерным цилиндром.

К полученному раствору прибавляют несколько миллилитров 2 молярного раствора  $BaCl_2$ ; после того как осадок хорошо отстоится, проверяют полноту осаждения. Прозрачную жидкость осторожно сливают с осадка в другой сосуд.

Титр раствора  $NaOH$  устанавливают по титрованному раствору  $HCl$  (вторичный стандарт). Для этого отбирают 10,00 мл приготовленного раствора щелочи, переносят в коническую колбу, прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и оттитровывают рабо-



чим титрованным раствором  $HCl$  до изменения цвета раствора с жёлтого на розовый. Точное титрование проводят три раза. Из полученных отсчетов берут среднее.

$c_{np}(HCl)$ моль/л	$K(HCl)$	$V(HCl)$ мл	$\bar{V}(HCl)$ , мл	$V(NaOH)$ мл	$c_{np}(NaOH)$ моль/л	$K(NaOH)$

Расчетные формулы:

$$c(NaOH) = \frac{c(HCl) \cdot \bar{V}(HCl)}{V(NaOH)}; \quad K_{NaOH} = \frac{c_{np.}(NaOH)}{c_{теор.}(NaOH)} = \frac{c_{np.}}{0,1};$$

или 
$$K_{NaOH} = \frac{K_{HCl} \cdot V(HCl)}{V(NaOH)}.$$

Полученный раствор  $NaOH$  надо защищать от поглощения  $CO_2$  из воздуха. Для этого используют специальную установку, в которую вставлены поглотительные трубки с натронной известью. Натронная известь поглощает  $CO_2$  и препятствует проникновению  $CO_2$  в сосуд с раствором  $NaOH$ .

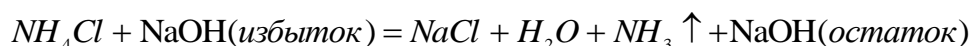
**Задание № 2** Определить массовую долю хлорида аммония в анализируемом образце лекарственного вещества методом титрования по остатку

**Сущность метода:** Поскольку непосредственно титровать соль аммония щёлочью нельзя из-за отсутствия скачка  $pH$  на кривой титрования, приходится применять косвенные методы титрования, а именно метод титрования по остатку или метод замещения. Прямые методы в случае солей аммония используются только в неводных растворителях с основными свойствами.

### Ход работы

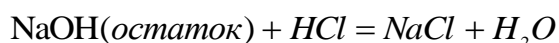
В отличие от выполнявшихся в предыдущих примерах определений, когда был использован метод пипетирования, здесь будет использован метод отдельных навесок.

На аналитических весах берут навеску около 0,10 г технического  $NH_4Cl$ , количественно переносят ее в колбу для титрования и растворяют в 50-60 мл дистиллированной воды. Далее прибавляют к раствору из бюретки точно измеренный, но заведомо избыточный объём титрованного раствора  $NaOH$  (например: 40,00 мл), и нагревают до полного удаления аммиака:



Нагревание прекращают лишь тогда, когда цвет фильтровальной бумаги, смоченной раствором  $Hg_2(NO_3)_2$ , не изменится при внесении её в выделяющиеся пары.

Затем раствор охлаждают и избыток щёлочи оттитровывают рабочим раствором  $HCl$  в присутствии метилового оранжевого, до изменения цвета раствора с жёлтого на розовый.



Расчетная формула:

$$\omega(NH_4Cl) = \frac{m(NH_4Cl) \cdot 100}{a(NH_4Cl)} = (c(NaOH) \cdot V(NaOH) - c(HCl) \cdot V(HCl)) \cdot M(NH_4Cl) \cdot \frac{100}{a}$$

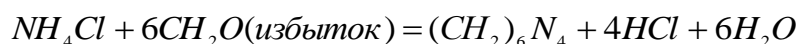
$$\text{или } \omega(NH_4Cl) = T_{\text{теор.}}(NaOH / NH_4Cl) \cdot (K_{NaOH} \cdot V'(NaOH) - K_{HCl} \cdot V'(HCl)) \cdot \frac{100}{a},$$

где  $a$  – масса навески технического  $NH_4Cl$ ;  $T_{\text{теор.}}(NaOH / NH_4Cl)$  – теоретический титр 0,1 молярного рабочего раствора  $NaOH$  по  $NH_4Cl$ ;  $V'$  – объём титранта, мл.

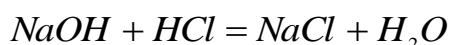
**Задание №3** *Определить массовую долю хлорида аммония в анализируемом образце лекарственного вещества методом замещения*

**Сущность метода:** Метод замещения состоит в том, что к определенному объёму исследуемого раствора (например,  $NH_4Cl$ ) прибавляют вспомогательный раствор (например,  $NaOH$ ), реагирующий с ним с выделением эквивалентного количества нового вещества (к примеру,  $HCl$ ) – заместителя. Затем вещество, заместитель, оттитровывают основным титрантом. Иными словами, вместо непосредственного титрования определяемого вещества титруют его заместитель.

В данном примере, к раствору хлорида аммония прибавляют раствор формальдегида  $CH_2O$  (формалин), реагирующий с  $NH_4Cl$ :



Так как количество получающейся при реакции  $HCl$  эквивалентно взятому количеству  $NH_4Cl$ , то, оттитровав  $HCl$  раствором  $NaOH$ , легко рассчитать, сколько было  $NH_4Cl$  в навеске ( $a$ ).



### Ход работы

Взяв на аналитических весах точную навеску около 0,10 г  $NH_4Cl$ , растворяют её в 25 мл воды, прибавляют к раствору ~5 мл 40%-ного раствора формальдегида (который должен быть предварительно точно нейтрализован гидроксидом натрия)\* и 2-5 капель раствора фенолфталеина. Смесь оставляют на несколько минут, после чего титруют её рабочим раствором  $NaOH$  до слабо розовой окраски, не исчезающей от в течение 30 сек.

\* *Раствор формальдегида обычно содержит примесь муравьиной кислоты  $HCOOH$ , и если её не нейтрализовать, то определение даст неверный результат. Нейтрализацию проводят по фенолфталеину, прибавляя щёлочь до слабого порозовения.*

Расчетная формула:

$$\omega(NH_4Cl) = \frac{m(NH_4Cl) \cdot 100}{a(NH_4Cl)_{\text{тех.}}} = K_{NaOH} \cdot c_{\text{теор.}}(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(NH_4Cl) \cdot \frac{100}{a};$$

или

$$\omega(NH_4Cl) = K_{NaOH} \cdot T_{\text{теор.}}(NaOH / NH_4Cl) \cdot V'(NaOH) \cdot \frac{100}{a}$$

## Лабораторная работа № 9

Тема: **МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (ИТОГОВАЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА)**

**Цель занятия:** проверка приобретенных студентами практических и теоретических знаний и умений по методам кислотно-основного титрования.

### **I. Вопросы для самоподготовки**

#### 1. Подготовьте следующие вопросы

1. Введение в объёмные методы анализа (титриметрия).
  - Сущность объёмных методов анализа;
  - Основные понятия: титрование, точка эквивалентности, точка конца титрования, эквивалентный объём, индикаторы, стандартные вещества, титрованные растворы (первичные и вторичные стандарты), стандартизация, аликвотная часть (доля).
  - Численные выражения состава растворов и их взаимосвязь;
  - Вычисления в титриметрии;
  - Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии;
  - Классификация объёмных методов анализа;
  - Мерная посуда, правила работы с ней.
2. Методы кислотно-основного титрования (сущность, титранты, стандартные вещества, ацидиметрия, алкалиметрия);
3. Кислотно-основные индикаторы (ионная, хромофорная и ионно-хромофорная теории, интервал рН перехода окраски индикатора, показатель титрования рТ);
4. Кривые титрования (расчёт и построение, скачок  $pH$ , выбор индикатора по кривой титрования);
5. Индикаторные ошибки;
6. Применение метода кислотно-основного титрования для анализа различных веществ (кислот, оснований, солей);
7. Титрование в неводных средах (сущность, особенность, выбор растворителя, преимущество, недостатки, титрованные растворы, применение);
8. Решите задачи: 11-1 – 11-70;
9. Ответьте на следующие тесты: 12-27 – 12-88, 13-21 – 13-71.

### **Пример билета письменной контрольной работы.**

1. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием (расчёт, построение, выбор индикатора).
2. Алкалиметрия. Приготовление и стандартизация рабочего раствора NaOH.
3. Задача.
4. Тесты с одним правильным ответом (5) и с несколькими ответами (5).

### **Литература**

1. стр. 178-219
2. стр. 102-131; 147-158; 168-177.
3. Конспект лекций

## Лабораторные работы № 10-14

Тема: **МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ**

**Цель изучения и значение темы:** усвоить теоретические основы методов окислительно-восстановительного титрования, приобрести навыки по обоснованному выбору и применению метода окислительно-восстановительного титрования для определения окислителей и восстановителей; знание теории и практики методов окислительно-восстановительного титрования необходимо для последующего изучения инструментальных методов анализа, изучения профильных дисциплин (фармацевтической химии, токсикологической химии, технологии лекарств), в практической деятельности фармацевта (определении лекарственных веществ: перманганата калия, йода, перекиси водорода, мышьяка(III), новокаина, стрептоцида и др.) и при судебно-химических исследованиях биологических объектов (определение мышьяка (III), сурьмы (III), фенолов, крезолов и др.).

### Лабораторная работа № 10

Тема: **ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ**

**Цель занятия:** научиться готовить и стандартизировать раствор перманганата калия  $KMnO_4$ , выполнять определение восстановителей в растворе методом прямого перманганатометрического титрования.

#### **I. Вопросы для самоподготовки**

##### 1. Подготовьте следующие вопросы

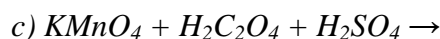
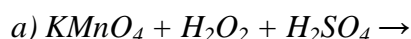
1. Приготовление титранта – раствора перманганата калия  $KMnO_4$ ;
2. Приготовление первичного стандарта – раствора щавелевой кислоты или оксалата натрия;
3. Стандартизация рабочего раствора  $KMnO_4$ ;
4. Перманганатометрическое определение лекарственных веществ:  $FeSO_4$ ,  $NaNO_2$ ,  $H_2O_2$ , аскорбиновая кислота (витамин С),  $CaCl_2$  (методами обратного титрования и замещения).

#### **Литература**

1. стр. 272-276;
2. стр. 113-115; 131-134; 158-161.
3. Конспект лекций.

##### 2. Вопросы для самопроверки усвоения темы

1. Дайте определения понятиям: окисление, восстановление, окислитель, восстановитель;
2. Особенности окислительно-восстановительных реакций;
3. Допишите следующие уравнения реакций и найдите соответствующие коэффициенты методом электронного баланса:



4. Определите молярную массу эквивалента перманганата калия, сульфата железа, пероксида водорода, нитрита натрия, щавелевой кислоты в вышеприведенных реакциях;
5. Чем отличаются реакции окисления перманганатом калия в кислой, щелочной и нейтральной средах?
6. Почему титрованный раствор перманганата калия  $KMnO_4$  не может быть приготовлен по точно рассчитанной и взятой навеске? Почему раствор  $KMnO_4$  стандартизируют через несколько дней после приготовления?
7. Почему оксалат натрия является более удобным стандартным веществом для установки титра раствора перманганата калия, чем щавелевая кислота?
8. Почему при титровании щавелевой кислоты (или оксалата натрия  $Na_2C_2O_4$ ) первые капли раствора перманганата калия обесцвечиваются медленно, тогда как в дальнейшем это обесцвечивание происходит практически мгновенно?
9. В чем заключается сущность метода перманганатометрии;
10. Назовите главное условие всех перманганатометрических определений;
11. Решите задачи: 11-71 – 11-89
12. Ответьте на следующие тесты: 12-89–12-91, 12-96, 12101, 12-104–12-106, 12-113, 13-75, 13-76, 13-79, 13-80.

## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Задание № 1** Приготовить 250 мл раствора  $KMnO_4$  с  $c(\frac{1}{5} KMnO_4) = 0,02$  моль/л

Из приготовленного за 10 дней до лабораторного занятия раствора  $KMnO_4$  с молярной концентрацией эквивалента  $c(\frac{1}{5} KMnO_4) = 0,2$  моль/л путем разбавления готовят рабочий раствор перманганата калия с концентрацией  $c(\frac{1}{5} KMnO_4) = 0,02$  моль/л.

**Задание № 2** Приготовить 50 мл стандартного раствора щавелевой кислоты (или  $Na_2C_2O_4$ ) с  $c(\frac{1}{2} H_2C_2O_4) = 0,02$  моль/л

### Ход работы

На аналитических весах берут точную навеску около  $0,02 \cdot 63,04 \cdot 0,05 = 0,0630$  г  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  (или  $0,02 \cdot 67,01 \cdot 0,05 = 0,0670$  г  $Na_2C_2O_4$ ), переносят её без потерь в колбу емкостью 50 мл, растворяют в холодной дистиллированной воде, разбавляют раствор до метки водой и тщательно перемешивают.

Точную концентрацию вычисляют по формуле:

$$c_{np.}(\frac{1}{2} H_2C_2O_4) = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{M(\frac{1}{2} H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_k(H_2C_2O_4)};$$

$$K(H_2C_2O_4) = \frac{c_{np.}(\frac{1}{2} H_2C_2O_4)}{c_{теор.}(\frac{1}{2} H_2C_2O_4)} = \frac{c_{np.}(\frac{1}{2} H_2C_2O_4)}{0,02}.$$

Коэффициент поправки для полученной концентрации можно также рассчитать по формуле:

$$K_{H_2C_2O_4} = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{c_{теор.}(\frac{1}{2}H_2C_2O_4) \cdot M(\frac{1}{2}H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \cdot V_k(H_2C_2O_4)} = \frac{m(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{0,02 \cdot 63,04 \cdot 0,25}$$

**Задание № 3** Стандартизация рабочего раствора  $KMnO_4$  с  $c(\frac{1}{5}KMnO_4) = 0,02$  моль/л

### Ход работы

В колбу для титрования вносят 5 мл раствора серной кислоты с концентрацией  $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 2$  моль/л (измеряют мерным цилиндром!) и нагревают до 60-70°. В горячий раствор вносят пипеткой аликвотную часть 10 мл приготовленного раствора щавелевой кислоты. Нагревать и кипятить кислые растворы щавелевой кислоты не рекомендуется, так как она разлагается.

Раствор  $KMnO_4$  наливают в бюретку и устанавливают уровень жидкости на нуле. Если нижний край мениска в бюретке плохо виден, можно все отсчеты делать по верхнему краю мениска. Далее раствор  $KMnO_4$  приливают по каплям к горячему раствору щавелевой кислоты. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Первые капли раствора  $KMnO_4$  обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного  $Mn^{2+}$ , являющегося катализатором для данной реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Нужно уловить момент, когда одна капля перманганата окрасит весь раствор в не исчезающий в течении 30 сек бледно-розовый цвет. Титрование можно провести и без нагревания, если предварительно в колбу для титрования добавить  $MnSO_4$  катализирующий данный окислительно-восстановительный процесс. Точное титрование проводят не менее трех раз и из полученных отсчетов берут среднее.

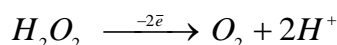
Иногда раствор в колбе для титрования не только окрашивается, но и мутнеет, это говорит о том, что раствор был недостаточно подкислен и реакция окисления-восстановления пошла по другому пути (в нейтральной среде) с образованием осадка  $MnO_2$ . В этом случае к титруемой смеси добавляют еще 2-3 мл раствора серной кислоты, исчезновение помутнения укажет на то, что все условия титрования соблюдены верно.

Коэффициент поправки для рабочего раствора  $KMnO_4$  с  $c(\frac{1}{5}KMnO_4) \approx 0,02$  моль/л рассчитывают по формуле:

$$K_{KMnO_4} = \frac{K_{H_2C_2O_4} \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)}$$

**Задание № 4** Определить концентрацию раствора перекиси водорода в лекарственном препарате с массовой концентрацией  $H_2O_2$  3г /100 мл

**Сущность метода:** Перманганатометрическое определение перекиси водорода в кислой среде основано на следующей полуреакции :



Следовательно, формула эквивалента перекиси водорода равна  $\frac{1}{2}H_2O_2$ .

Поскольку молярная концентрация эквивалента  $H_2O_2$  в лекарственной форме намного больше концентрации титранта, то перед титрованием исходный исследуемый раствор необходимо разбавить водой. Объем (мл) исходного анализируемого раствора перекиси водорода ( $V_0'$ ), который следует разбавить в мерной колбе на 100 мл, рассчитывают по формуле:

$$V'_0(H_2O_2) = \frac{c(\frac{1}{2}H_2O_2) \cdot V'_k(H_2O_2) \cdot M(\frac{1}{2}H_2O_2)}{T'(\frac{1}{2}H_2O_2) \cdot 10} = \frac{0,02 \cdot 100 \cdot 17}{3 \cdot 10} \approx 1,1 \text{ мл}$$

где  $T'(H_2O_2)$  – массовая концентрация исходного раствора, выраженная в г/100 мл;  $V'_k$  – объём мерной колбы, куда переносят 1,1 мл исходного анализируемого раствора, мл.

Вышеприведенную формулу легко получить, если учесть, что:

$$n(\frac{1}{2}H_2O_2) = \frac{c(\frac{1}{2}H_2O_2) \cdot V'_k(H_2O_2)}{1000} = \frac{T'(H_2O_2) \cdot V'_0(H_2O_2)}{100 \cdot M(\frac{1}{2}H_2O_2)}$$

### Ход работы

Градуированной пипеткой берут точно 1,00 мл исходного анализируемого раствора и помещают в мерную колбу на 100 мл, разбавляют раствор до метки водой и тщательно перемешивают. В колбу для титрования вносят 10 мл приготовленного раствора, добавляют 2-3 мл раствора серной кислоты и титруют перманганатом калия до появления бледно-розовой окраски.

Повторяют титрование ещё 2 раза и по полученным результатам рассчитывают концентрацию  $H_2O_2$  в исходном анализируемом растворе лекарственной формы перекиси водорода:

$$T'(H_2O_2) = \frac{m(H_2O_2) \cdot 100}{V'_0(H_2O_2)} = \frac{K(KMnO_4) \cdot c_{\text{теор.}}(\frac{1}{5}KMnO_4) \cdot V'(KMnO_4) \cdot M(\frac{1}{2}H_2O_2) \cdot \frac{V_k}{V_n} \cdot \frac{100}{V'_0(H_2O_2)}}$$

## Лабораторная работа № 11

Тема: **ЙОДОМЕТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ**

**Цель занятия:** научиться готовить и стандартизировать раствор тиосульфата натрия; научиться определять окислители косвенным методом йодометрического титрования (титрование заместителя)

### I. Вопросы для самоподготовки

#### 1. Подготовьте следующие вопросы

2. Сущность косвенного метода титрования;
3. Сущность йодометрического определения окислителей;
4. Йодометрическое определение кислот;
5. Особенности йодометрического метода титрования и условия проведения йодометрических определений;
6. Приготовление и стандартизация титранта – рабочего раствора тиосульфата натрия;
7. Йодометрическое определение перманганата калия,  $H_2O_2$ ,  $CuSO_4$ ,  $Na_2HASO_4$  и других окислителей (сущность, уравнения реакций, условия титрования и др.)

## Литература

1. стр. 276-286;
2. стр. 114-116; 134-137; 162.
3. Конспект лекций.

### 2. Вопросы для самопроверки усвоения темы

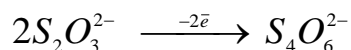
1. В чем заключается сущность метода йодометрии. Охарактеризуйте редокс-пару  $I_2/2I^-$  в соответствии с её положением в таблице стандартных потенциалов и возможность применения её в анализе;
2. Почему в перманганатометрии и бихроматометрии методах используют лишь окисленные формы соответствующих окислительно-восстановительных пар? Почему в йодометрии используют обе формы?
3. Перечислите условия, которые необходимо соблюдать при йодометрических определениях;
4. Почему при йодометрическом определении окислителей употребляют большой избыток  $KI$ ?
5. Напишите уравнения химических реакций протекающих при стандартизации раствора тиосульфата натрия по бихромату калия;
6. Перечислите особенности титрования и фиксирования точки эквивалентности при стандартизации раствора тиосульфата натрия, а так же при определении окислителей. Назовите специфический индикатор, применяемый в йодометрии? В чем заключается его особенность?
7. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе йодометрического определения окислителей:  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $CuSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Na_2HAsO_4$  и др. Напишите формулы эквивалентов для этих веществ.
8. Решите следующие задачи: 11-90 – 11-97, 11-103
9. Ответьте на следующие тесты: 12-92, 12-93, 12-96, 12-97, 12-107

## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Задание № 1** *Приготовить титрованный раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,02 моль/л*

**Сущность метода:** Тиосульфат натрия  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  представляет собой кристаллическое вещество, содержащее небольшие количества примесей. Кроме того, он является соединением сравнительно неустойчивым и вследствие этого его химический состав не всегда соответствует формуле  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Следовательно, из кристаллического тиосульфата натрия нельзя приготовить первичный стандартный раствор, поскольку он не отвечает требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Поэтому на практике готовят раствор тиосульфата натрия с концентрацией приблизительно равной 0,02 моль/л, а точную его концентрацию устанавливают с помощью подходящего первичного стандартного раствора. Как правило, используют первичный стандартный раствор бихромата калия.

Тиосульфат натрия является сильным восстановителем. Соответствующая полуреакция окисления тиосульфат-иона может быть записана следующим образом:



Следовательно, формула эквивалента тиосульфата натрия будет  $Na_2S_2O_3$ .



## Ход работы

Для приготовления 500 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,02 моль/л необходимо взять навеску массой  $\approx 2,5$  г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ :

$$m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,02 \cdot 0,5 \cdot 248 \approx 2,5 \text{ г}$$

Навеску переносят в большой стакан и растворяют в дистиллированной воде, предварительно прокипяченной в течении 5 мин для удаления углекислого газа. Затем раствор переносят в бутылку из темного стекла, разбавляют до нужного объёма кипяченной дистиллированной водой, добавляют 0,05 г  $Na_2CO_3$  (для стабилизации), хорошо перемешивают и оставляют на 7-10 дней. После чего стандартизируют, уточняют его концентрацию.

**Задание № 2** Приготовить 50 мл стандартного раствора  $K_2Cr_2O_7$  с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л

## Ход работы

В окислительно-восстановительных реакциях в кислой среде  $Cr_2O_7^{2-}$  восстанавливается до  $Cr^{3+}$ . Таким образом, каждый бихромат-ион  $Cr_2O_7^{2-}$  присоединяет 6 электронов и тогда формула эквивалента дихромата калия  $\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7$ .

$K_2Cr_2O_7$  отвечает всем требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, так что из кристаллического  $K_2Cr_2O_7$  можно приготовить первичный стандартный раствор.

Для приготовления 100 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  с молярной концентрацией эквивалента  $c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) = 0,02$  моль/л, нужно взять навеску:

$$m(K_2Cr_2O_7) = c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) = 0,02 \cdot 0,1 \cdot 49 \approx 0,1 \text{ г}$$

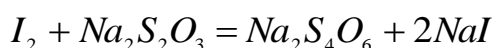
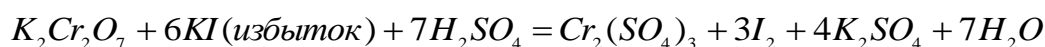
На аналитических весах берут точную навеску  $K_2Cr_2O_7$ , количественно переносят её в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют в воде, разбавляют раствор до метки и тщательно перемешивают, затем вычисляют коэффициент поправки приготовленного раствора:

$$K_{K_2Cr_2O_7} = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{c_{теор.}(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \cdot M(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) \cdot V_{к}(K_2Cr_2O_7)}$$

**Задание № 3** Стандартизация рабочего раствора тиосульфата натрия

**Сущность метода:** Титр  $Na_2S_2O_3$  устанавливают на основании общего принципа йодометрического определения окислителей, т.е. точную концентрацию рабочего раствора тиосульфата натрия определяют, используя метод заместительного титрования.

Точно измеренный объём титрованного раствора  $K_2Cr_2O_7$  в кислой среде стехиометрично реагирует с избытком иодида калия с образованием эквивалентного количества молекулярного йода, который далее оттитровывают исследуемым раствором тиосульфата натрия. Уравнения этих реакций:



Закон эквивалентности:

$$n(Na_2S_2O_3) = n(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7)$$

## Ход работы

В коническую колбу для титрования берут цилиндром 10-12 мл раствора  $KI$  с  $\omega(KI) = 4\%$  и 3-4 мл раствора  $H_2SO_4$  с  $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1$  моль/л.

К полученной смеси прибавляют пипеткой аликвотную часть (10 мл) раствора бихромата калия и, накрыв колбу часовым стеклом, чтобы предупредить потери от улетучивания йода, для завершения реакции оставляют смесь на 5 мин в темноте. Затем снимают часовое стекло и ополаскивают его над колбой дистиллированной водой. Прибавляют в колбу ещё около 70-100 мл воды и приступают к титрованию раствора тиосульфатом. Сначала титруют без индикатора. Когда же окраска раствора из тёмно-бурой превратится в бледно-жёлтую (цвет соломы), прибавляют около 1 мл раствора крахмала и продолжают титровать до перехода синей окраски в бледно-зелёную от одной капли раствора тиосульфата натрия.

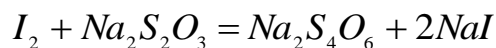
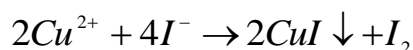
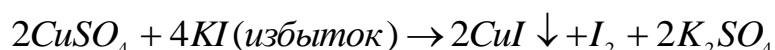
Точное титрование повторяют ещё 2-3 раза. Из сходящихся результатов берут среднее и вычисляют молярную концентрацию рабочего раствора тиосульфата натрия и его коэффициент поправки:

$$c_{np.}(Na_2S_2O_3) = \frac{c_{np.}(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}; \quad K_{Na_2S_2O_3} = \frac{c_{np.}(Na_2S_2O_3)}{c_{теор.}(Na_2S_2O_3)}$$

или 
$$K_{Na_2S_2O_3} = \frac{K_{K_2Cr_2O_7} \cdot V(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3)}$$

### Задание № 4 Определить массу $CuSO_4$ в анализируемом растворе

**Сущность метода:** Одной из важных областей применения йодометрии является титриметрическое определение меди, широко используемое при анализе лекарственных веществ. Основано оно на классическом методе йодометрического определения окислителей по методу замещения:



Судя по величинам стандартных потенциалов редокс-пар  $Cu^{2+}/Cu$  (+0,338 В) и  $I_2/2I^-$  (+0,54 В), следовало бы ожидать течения реакции в обратном направлении. Причина расхождения между направлением реакции, предполагаемым на основании величины стандартных потенциалов, и действительным заключается в малой растворимости  $CuI$ . Концентрация  $Cu^+$ -ионов в растворе сильно понижается в результате выпадения осадка, а стандартный потенциал пары  $Cu^{2+}/Cu$  становится больше стандартного потенциала пары  $I_2/2I^-$ . Для того чтобы эта обратимая реакция протекала достаточно полно в нужном направлении, необходим большой избыток  $KI$ , чем он больше, тем меньше будет потенциал пары  $I_2/2I^-$ . Несмотря на то, что ионы  $H^+$  в этой реакции не участвуют, для подавления гидролиза солей меди(II), уменьшающего потенциал пары  $Cu^{2+}/Cu$  и замедляющего реакцию, полезно создать слабокислую среду.

## Ход работы

В мерную колбу с небольшим количеством анализируемого раствора  $CuSO_4$  наливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования наливают цилиндром 10 мл 4% раствора  $KI$ , 3-4 мл раствора  $H_2SO_4$  ( $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1$  моль/л) и аликвотную часть (10,00 мл) исследуемого раствора  $CuSO_4$ . Накрыв колбу часовым стеклом, оставляют смесь (для завершения реакции) в темноте на  $\approx 5$  минут. После чего оттитровывают раствор тиосульфатом натрия, прибавляя по-прежнему раствор крахмала (1-2 мл) в самом конце титрования, когда раствор с взмученным в нем осадком ( $CuI$ ) будет иметь светло-жёлтую окраску.

Синяя окраска жидкости должна исчезнуть от одной капли  $Na_2S_2O_3$  раствора и вновь не появляться несколько минут. Точное титрование повторяют 2-3 раза, из полученных результатов берут среднее и вычисляют массу  $CuSO_4$ :

$$m(CuSO_4) = K_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{теор.}(Na_2S_2O_3) \cdot V'(Na_2S_2O_3) \cdot 10^{-3} \cdot M(CuSO_4) \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

## Лабораторная работа №12

Тема: ***ЙОДОМЕТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ***

**Цель занятия:** научиться готовить и стандартизировать раствор йода; научиться определять восстановители йодометрическим методом титрования.

### **I. Вопросы для самоподготовки**

#### 1. Подготовьте следующие вопросы

2. Сущность йодометрического метода определения восстановителей (прямой метод и метод титрования по остатку);
3. Приготовление и стандартизация рабочего раствора йода;
4. Определение мышьяка(III), аскорбиновой кислоты,  $Na_2S_2O_3$  и других восстановителей прямым йодометрическим методом титрования;
5. Определение формальдегида,  $Na_2SO_3$ ,  $H_2S$  и других восстановителей йодометрическим методом титрования по остатку.

### **Литература**

1. стр. 276-281
2. стр. 116-119; 135-137; 178-179.
3. Конспект лекций

#### 2. Вопросы для самопроверки усвоения темы

1. Как проводятся йодометрические определения восстановителей?
2. Как избежать влияния обратимости окислительно-восстановительных реакций? Объясните на примере определения солей мышьяка (III);
3. В чем заключается сущность прямого йодометрического метода определения восстановителей?
4. В каких случаях применяют йодометрический метод титрования по остатку? Приведите примеры.

5. Как готовят рабочий титрованный раствор йода?
6. Объясните, почему йодометрические определения восстановителей можно проводить в кислой, нейтральной и слабощелочной средах?
7. Напишите уравнения реакций, имеющих место при определении тиосульфата натрия, оксида мышьяка(III), сероводорода, формальдегида, аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$  и  $Na_2SO_3$ .
8. Решите задачи: 11-98 – 11-102, 11-104 – 11-107.

## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Задание № 1** Приготовить рабочий раствор йода с  $c(\frac{1}{2}I_2) \approx 0,02$  моль/л и установить его точную концентрацию

Для приготовления рабочего раствора йода с  $c(\frac{1}{2}I_2) \approx 0,02$  моль/л взвешивают 2,7 г йода на технических весах. Одновременно 8 г  $KI$  растворяют в 20-30 мл дистиллированной воды. В полученный раствор вносят навеску йода и после его растворения разбавляют водой до 1 литра.

Титр устанавливают по вторичному стандарту раствора тиосульфата натрия.

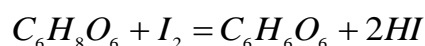
### Ход работы

Наполняют бюретку приготовленным раствором йода. В колбу для титрования вносят пипеткой 10 мл титрованного раствора тиосульфата натрия, прибавляют к нему 1 мл раствора крахмала и содержимое колбы оттитровывают раствором йода до появления устойчивой синей окраски при добавлении одной лишней капли. Титрование повторяют ещё 2 раза и из полученных сходящихся отсчетов берут среднее. По известной молярной концентрации  $Na_2S_2O_3$  вычисляют молярную концентрацию эквивалента раствора йода, или рассчитывают коэффициент поправки приготовленного раствора.

$$K_{I_2} = \frac{K_{Na_2S_2O_3} \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(I_2)}$$

**Задание № 2** Определение аскорбиновой кислоты (Витамина С)

**Сущность метода:** Определение аскорбиновой кислоты основано на ее окислении йодом методом прямого йодометрического титрования.



### Ход работы

Взвешивают на фармацевтических весах около 0,2 г аскорбиновой кислоты, после чего уточняют массу навески на аналитических весах. Вещество количественно переносят в мерную колбу на 100 мл и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Затем содержимое колбы разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора в колбу для титрования, прибавляют 1 мл крахмала и титруют рабочим раствором йода до появления устойчивой синей окраски.

На основе полученных результатов вычисляют массу и массовую долю  $C_6H_8O_6$  в анализируемом препарате:

$$m(C_6H_8O_6) = K_{I_2} \cdot c_{\text{теор.}}(\frac{1}{2}I_2) \cdot V'(I_2) \cdot 10^{-3} \cdot M(\frac{1}{2}C_6H_8O_6) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n};$$

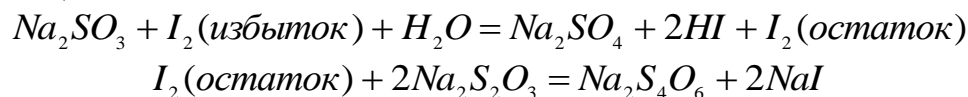
$$\omega(C_6H_8O_6) = \frac{m(C_6H_8O_6) \cdot 100}{a}$$

где  $a$  – точная масса навески анализируемого вещества, г.

### Задание № 3 Йодометрическое определение сульфита натрия

**Сущность метода:** Опыт показывает, что в результате различных осложнений, прямое титрование сульфитов раствором йода даёт весьма неточные результаты. Чтобы избежать этого, используют метод обратного титрования. При этом определяемый восстановитель (в данном случае сульфит) сначала обрабатывают точно измеренным, заведомо избыточным объёмом титрованного раствора йода, избыток которого затем оттитровывают тиосульфатом натрия.

Определение содержания  $Na_2SO_3$  в сульфите натрия  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ , основано на следующих реакциях:



#### Ход работы

Берут точную навеску анализируемого образца  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  такой величины, чтобы при растворении её получить 100 мл с молярной концентрацией эквивалента приблизительно 0,02 моль/л.

Навеску количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют её, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой 10,00 мл полученного раствора вносят в коническую колбу и прибавляют точно измеренный бюреткой (или пипеткой) объём (20-25 мл) титрованного раствора йода. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в темноте. Через несколько минут избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия, прибавляя раствор крахмала (1-2 мл) в самом конце титрования, когда титруемый раствор будет иметь светло-жёлтую окраску. Титрование продолжают до исчезновения синей окраски от одной капли раствора тиосульфата натрия. Точное титрование повторят несколько раз.

Расчеты проводят на основании закона эквивалентности:

$$n(\frac{1}{2}Na_2SO_3) = n(\frac{1}{2}I_2) - n(Na_2S_2O_3)$$

$$m(Na_2SO_3) = (K_{I_2} \cdot c_{\text{теор.}}(\frac{1}{2}I_2) \cdot V'(I_2) \cdot 10^{-3} - K_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{\text{теор.}}(Na_2S_2O_3) \cdot V'(Na_2S_2O_3) \cdot 10^{-3}) \cdot M(\frac{1}{2}Na_2SO_3) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n}$$

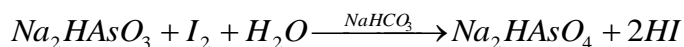
$$m(Na_2SO_3) = T_{\text{теор.}}(I_2 / Na_2SO_3) \cdot (K_{I_2} \cdot V'(I_2) - K_{Na_2S_2O_3} \cdot V'(Na_2S_2O_3)) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n};$$

$$\omega(Na_2SO_3) = \frac{m(Na_2SO_3) \cdot 100}{a}$$

где  $a$  – точная масса навески анализируемого вещества  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ , г.

**Задание № 4** *Определение массы мышьяка(III) в анализируемом растворе. (Внимание!!! Растворы, содержащие мышьяк очень ядовиты)*

**Сущность метода:** Йодометрическое определение мышьяка основано на реакции:



Судя по величинам стандартных потенциалов пар  $\text{HAsO}_4^{2-} / \text{HAsO}_3^{2-}$  (+ 0,56 В) и  $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$  (+ 0,54 В), эта реакция имеет тенденцию протекать в противоположном направлении. Для того чтобы она протекала достаточно полно в нужном направлении, необходимо связывать образующиеся  $\text{H}^+$ -ионы. Поскольку прибавлять щёлочь или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  здесь недопустимо (*ответьте почему?*), реакцию ведут в присутствии избытка  $\text{NaHCO}_3$ , создающего в растворе  $\text{pH} \approx 8$ .

Закон эквивалентности:

$$n(\frac{1}{2} \text{As}) = n(\frac{1}{2} \text{I}_2)$$

$$m(\text{As}) = K_{\text{I}_2} \cdot c_{\text{теор.}}(\frac{1}{2} \text{I}_2) \cdot V'(\text{I}_2) \cdot 10^{-3} \cdot M(\frac{1}{2} \text{As}) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}} = K_{\text{I}_2} \cdot T_{\text{теор.}}(\text{I}_2 / \text{As}) \cdot V'(\text{I}_2) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{н}}}$$

### Ход работы

Каждый студент получает мерную колбу с небольшим количеством анализируемого раствора, содержащего арсенит натрия и  $\text{NaHCO}_3$ . Содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Для титрования используют специальную пипетку, снабженную предохранительным шаром, который препятствует попаданию исследуемого раствора в рот. В коническую колбу помещают аликвотную часть (10 мл) приготовленного раствора и 1 мл крахмала. Оттитровывают раствором йода до устойчивой синей окраски, образующейся от прибавления одной лишней капли. Точное титрование повторяют ещё 2-3 раза. Из полученных результатов берут среднее и вычисляют массу мышьяка(III) в анализируемом препарате.

## Лабораторная работа №13

Тема: **БРОМАТОМЕТРИЯ. БРОМОМЕТРИЯ (БРОМИД-БРОМАТНОЕ ТИТРОВАНИЕ)**

**Цель занятия:** научиться выполнять прямое броматометрическое титрование восстановителей и бромометрическое (бромид-броматное) определение органических веществ.

### І. Вопросы для самоподготовки

#### 1. Подготовьте следующие вопросы

1. Сущность и особенности броматометрического метода определения восстановителей;
2. Приготовление и стандартизация рабочего раствора бромата калия;
3. Определение восстановителей ( $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и др.) броматометрическим методом титрования;

4. Особенности фиксирования точки эквивалентности в методе броматометрии с помощью необратимых индикаторов;
5. Сущность метода бромометрии (бромид-броматное титрование);
6. Бромометрическое определение органических веществ (примеры определений лекарственных веществ, уравнения реакций, лежащих в основе определения) и неорганических веществ, которые не реагируют на прямую с бромом ( $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  и др.).

### Литература

1. стр. 287-289
2. стр. 137-139;
3. Конспект лекций

#### 2. Вопросы для самопроверки усвоения темы

1. В чем заключается сущность броматометрического метода титриметрического анализа?
2. На чем основано действие применяемых в броматометрии индикаторов? Почему эти индикаторы нельзя рассматривать как окислительно-восстановительные индикаторы?
3. Как готовят и стандартизируют рабочий раствор  $KBrO_3$ ?
4. Можно ли приготовить титрованный раствор  $KBrO_3$  по методу точных навесок?
5. Напишите уравнения реакций, которые имеют место при броматометрическом определении веществ:  $As_2O_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $SnCl_2$ ;
6. Напишите уравнения реакций, которые имеют место при броматометрическом определении веществ: салициловая кислота, салицилат натрия, стрептоцид, резорцин,  $MgSO_4$  и  $Al_2(SO_4)_3$ ;
7. Решите задачи: 11-108 – 11-117;
8. Ответьте на следующие тесты: 12-94, 12-95, 12-98, 12-99, 12-109, 12-110, 12-111.

## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Задание № 1** Приготовить рабочий раствор  $KBrO_3$  с  $c(\frac{1}{6} KBrO_3) = 0,1$  моль/л по методу точно рассчитанных и взятых навесок

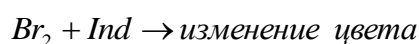
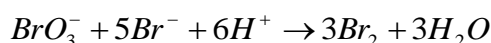
Методика выполнения аналогична методике приготовления стандартного раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ .

**Задание № 2** Определить массу  $Sb(III)$  в анализируемом растворе броматометрическим методом

**Сущность метода:** Броматометрическое определение сурьмы(III) основано на реакции:



В точке эквивалентности:



## Ход работы

Берут навеску исследуемого вещества, содержащего  $Sb(III)$ , так чтобы получился раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, и растворяют ее в мерной колбе емкостью 100 мл. Аликвотную часть (10 мл) приготовленного раствора разбавляют в конической колбе водой до 50 мл, прибавляют 3-5 мл концентрированного раствора  $HCl$  и нагревают до  $70^\circ C$ . Прибавив 2-3 капли метилового оранжевого или метилового красного, оттитровывают рабочим титрованным раствором  $KBrO_3$ . Титруют медленно, при постоянном перемешивании, добавляя раствор  $KBrO_3$  по каплям. К концу титрования, когда окраска раствора станет бледнее, прибавляют ещё несколько капель индикатора и продолжают титрование до резкой перемены окраски.

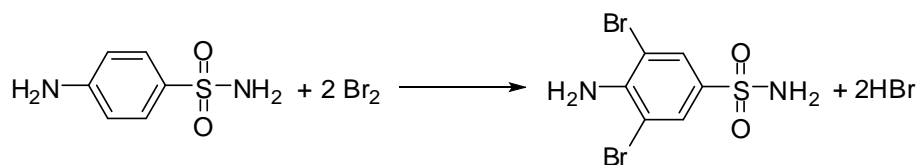
При повторном титровании приливают из бюретки сначала на 0,5-1 мл раствора  $KBrO_3$  меньше, чем было израсходовано при первом ориентировочном титровании, снова подогревают раствор до  $70^\circ C$  и только после этого прибавляют индикатор. Медленно оттитровывают раствор до обесцвечивания индикатора.

Точное титрование повторяют ещё 1-2 раза, из полученных результатов берут среднее и вычисляют массу  $Sb(III)$  в анализируемом препарате:

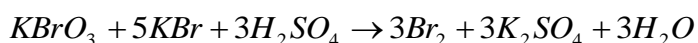
$$m(Sb) = K_{KBrO_3} \cdot c_{теор.} (\frac{1}{6} KBrO_3) \cdot V'(KBrO_3) \cdot 10^{-3} \cdot M(\frac{1}{2} Sb) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n}$$

**Задание № 3** Определить массовую долю стрептоцида в анализируемом лекарственном препарате бромометрическим методом

**Сущность метода:** Бромометрическое определение стрептоцида основано на реакции бромирования, протекающей при действии свободного брома:



Необходимый для реакции бром образуется при прямом титровании раствором бромата калия в присутствии избытка  $KBr$  в кислой среде.



Точку эквивалентности определяют с помощью необратимых индикаторов - метилового красного или метилового оранжевого, как и в методе броматометрии. Лишняя капля раствора  $KBrO_3$  приводит к образованию незначительного избытка  $Br_2$ , который необратимо окисляет индикатор, обесцвечивая его.

## Ход работы

На аналитических весах берут навеску исследуемого лекарственного вещества, содержащего стрептоцид, так чтобы получился раствор с молярной концентрацией эквивалента ~ 0,1 моль/л, и переносят ее в мерную колбу емкостью 100 мл. Содержимое колбы растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. В колбу для титрования наливают цилиндром 8-10 мл 5% раствора  $KBr$ , аликвотную часть (10,00 мл) исследуемого раствора и 3-4 капли метилового оранжевого. Титруют, добавляя раствор  $KBrO_3$

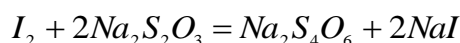
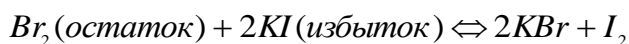
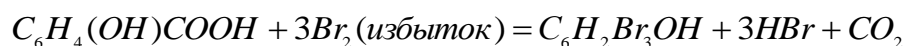
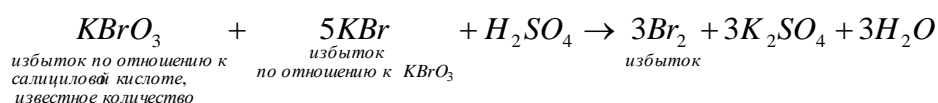


по каплям, медленно, при постоянном перемешивании. Титрование прекращают, когда раствор обесцветится. По полученным результатам вычисляют массовую долю стрептоцида в анализируемом препарате лекарственного вещества:

$$\omega(\text{стрепт.}) = \frac{m(\text{стрепт.}) \cdot 100}{a} = K_{KBrO_3} \cdot c_{\text{теор.}} (\frac{1}{6} KBrO_3) \cdot V(KBrO_3) \cdot M(\frac{1}{4} \text{стрепт.}) \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n} \cdot \frac{100}{a}$$

### Задание № 3 Бромометрическое определение салициловой кислоты

**Сущность метода:** Для бромирования салициловой кислоты используют смесь  $KBrO_3 + KBr$  (избыток) в сернокислрой (или солянокислой) среде. Выделяющийся бром образует с салициловой кислотой трибромфенол, а избыток брома оттитровывают йодометрическим методом, используя в качестве индикатора крахмал.



Закон эквивалентности:  $n(\frac{1}{6} C_6H_4(OH)COOH) = n(\frac{1}{6} KBrO_3) - n(Na_2S_2O_3)$

### Ход работы

Взвешивают на аналитических весах около 0,15 - 0,20 г салициловой кислоты. Навеску количественно переносят через воронку в мерную колбу на 100 мл, растворяют ее в 10 мл этилового спирта и затем разбавляют дистиллированной водой до метки, хорошо взбалтывая.

Отбирают пипеткой 10,00 мл полученного раствора в колбу для титрования, прибавляют 0,4 г  $KBr$ , 12,00 мл раствора  $KBrO_3$  с  $c(\frac{1}{6} KBrO_3) = 0,1$  моль/л и 2 мл раствора  $HCl$ . Для завершения реакции оставляют смесь на 15 минут, затем добавляют 0,4 г  $KI$ , перемешивают и снова оставляют на 10 минут. Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия, прибавляя раствор крахмала в самом конце титрования. При вычислении массовой доли салициловой кислоты следует учитывать, что 1 мл  $KBrO_3$  с  $c(\frac{1}{6} KBrO_3) = 0,1$  моль/л, эквивалентен 0,002302 г салициловой кислоты ( $T_{\text{теор.}}(KBrO_3/\text{сал.к.})$ ). Закон эквивалентности:

$$n(\frac{1}{6} C_6H_4(OH)COOH) = n(\frac{1}{6} KBrO_3) - n(Na_2S_2O_3)$$

Расчетная формула:

$$\omega(\kappa - \text{та}) = \frac{m(\kappa - \text{та}) \cdot 100}{a} = T_{\text{теор.}}(KBrO_3 / \kappa - \text{та}) \cdot (K_{KBrO_3} \cdot V'(KBrO_3) - K_{Na_2S_2O_3} \cdot V'(Na_2S_2O_3)) \cdot \frac{100}{a}$$

где  $a$  – масса навески анализируемого лекарственного вещества, г.

## Лабораторная работа №14

Тема: **МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ  
(КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА)**

**Цель занятия:** проверка приобретенных студентами практических и теоретических знаний и умений по методам окислительно-восстановительного титрования.

### **I. Вопросы для самоподготовки**

#### 1. Подготовьте следующие вопросы

1. Сущность окислительно-восстановительных методов титриметрического анализа, их классификация;
2. Кривые титрования в окислительно-восстановительных методах титриметрического анализа (расчёт, построение, особенности);
3. Индикаторы окислительно-восстановительных методов титрования.
4. Методы окислительно-восстановительного титрования (сущность, определение конечной точки титрования, приготовление и стандартизация титранта, примеры определений, уравнения соответствующих реакций, условия определения и особенности):
  - Перманганатометрия;
  - Йодометрия;
  - Броматометрия;
  - Бромометрия (бромид-броматное титрование);
  - Хлорйодометрия;
  - Нитритометрия;
  - Цериметрия;
  - Дихроматометрия;
  - Йодатометрия.
5. Решите задачи: 11-71—11-123
6. Найдите ответы на тесты с одним правильным ответом: 12-89—12-114
7. Найдите ответы на тесты с несколькими правильными ответами: 13-72—13-103

### **Литература**

1. стр. 268-290;
2. стр. 158-162; 177-181;
3. Конспект лекций.

## Лабораторная работа №15

Тема: **МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ: АРГЕНТОМЕТРИЯ, ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ**

**Цель работы:** усвоить теоретические основы методов осадительного титрования: аргентометрии и тиоцианатометрии; приобрести практические навыки по: приготовлению и стандартизации рабочих растворов ( $AgNO_3$  и  $NH_4SCN$ ), и определению галогенидов прямым методом титрования (метод Мора, метод Фаянса-Ходакова), а также, используя метод титрования по остатку (метод Фольгарда).

## I. Вопросы для самоподготовки

### 1. Подготовьте следующие вопросы

1. Методы осадительного титрования (сущность, классификация, кривые титрования);
2. Методы аргентометрии (классификация, сущность, условия титрования, индикаторы, уравнения реакций);
3. Тиоцианатометрия (сущность, условия титрования, индикаторы);
4. Приготовление и стандартизация рабочего раствора  $AgNO_3$  с молярной концентрацией 0,05 моль/л;
5. Приготовление и стандартизация рабочего раствора  $NH_4SCN$  с молярной концентрацией 0,05 моль/л;
2. Определение бромидов калия тиоцианатометрическим методом Фольгарда и хлоридов натрия – методом Фаянса-Ходакова.

### Литература

1. стр. 256-261;
2. стр. 139-141;
3. Конспект лекций.
- 4.

### 2. Вопросы для самопроверки усвоения темы

1. Перечислите требования к реакциям, используемым в методе осадительного титрования;
2. В чем заключается сущность аргентометрического метода Мора? Укажите его недостатки. Какие вещества можно определить этим методом, и какие условия необходимо при этом соблюдать?
3. В чем заключается сущность аргентометрического метода Фаянса-Ходакова? Объясните принцип действия адсорбционных индикаторов (эозина, флуоресцеина). Какие вещества можно определять этим методом, и какие условия необходимо при этом соблюдать? Какое значение имеет  $pH$  среды при титровании с адсорбционными индикаторами? Почему хлориды нельзя титровать в присутствии эозина?
4. В чем заключается сущность тиоцианатометрического метода? Укажите его достоинства. Какие вещества можно определять этим методом?
5. Как готовят, стандартизируют и хранят рабочий раствор  $AgNO_3$ ?
6. Как готовят, стандартизируют и хранят рабочий раствор  $NH_4SCN$ ?
7. Рассчитайте и постройте кривую титрования раствора  $AgNO_3$  с  $c(AgNO_3) = 0,1$  моль/л рабочим раствором  $NH_4SCN$  той же концентрации ( $IP_{AgSCN} \approx 10^{-12}$ ).
8. От каких факторов зависит величина скачка на кривой титрования по методу осаждения?
9. Решите задачи: 11-124 — 11-137;
10. Найдите ответы на тесты: 12-115, 12-117, 12-119—12-127.

## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Задание № 1** Приготовить раствор первичного стандарта  $NaCl$  с  $c(NaCl) = 0,05$  моль/л

$NaCl$  является стандартным веществом (эталоном), поэтому его титрованный раствор готовят по методу точно рассчитанных и взятых навесок (методика выполнения аналогична методике приготовления других первичных стандартных растворов).

**Задание № 2** Приготовить и стандартизировать 0,05 молярный рабочий раствор  $AgNO_3$

$AgNO_3$  не является стандартным веществом, поэтому его раствор готовят по методу приблизительно рассчитанных и взятых навесок, а титр раствора устанавливают титруя им первичный стандартный раствор  $NaCl$ .

### Ход работы

В коническую колбу помещают пипеткой 10 мл раствора  $NaCl$ , прибавляют к нему 0,2 - 0,3 мл 5%-ного раствора  $K_2CrO_4$ , и оттитровывают жидкость исследуемым раствором  $AgNO_3$ , концентрацию которого следует установить. При титровании энергично перемешивают содержимое колбы, чтобы успевало устанавливаться адсорбционное равновесие. Титрование проводят до того момента, когда желтый цвет жидкости с взмученным в ней осадком приобретёт от одной капли раствора  $AgNO_3$  кирпично-красноватый оттенок (начало выпадения  $Ag_2CrO_4$ ). Точное титрование повторяют 2-3 раза и из отсчетов берут среднее.

Полученные результаты используют для вычисления поправочного коэффициента концентрации для 0,05 молярного раствора  $AgNO_3$ .

$$K_{AgNO_3} = \frac{K_{NaCl} \cdot V(NaCl)}{V(AgNO_3)}$$

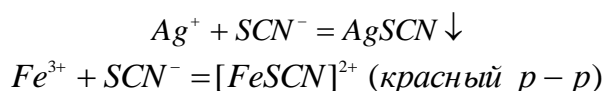
**Задание № 3** Приготовить и стандартизировать 0,05 молярный рабочий раствор  $NH_4SCN$

$NH_4SCN$  не является стандартным веществом, и поэтому его титрованный раствор не может быть приготовлен по методу точно рассчитанных и взятых навесок. Поэтому вначале готовят раствор с приблизительной концентрацией  $NH_4SCN$ , взвесив на технических весах примерно рассчитанную навеску, а затем приготовленный раствор стандартизируют по вторичному стандарту раствора нитрата серебра.

### Ход работы

На технических весах взвешивают около одного грамма чистого и сухого тиоцианата аммония  $NH_4SCN$ , растворяют его в 250 мл дистиллированной воды и хорошо перемешивают. Затем устанавливают точную концентрацию приготовленного раствора. Для этого в колбу для титрования отбирают аликвотную часть (10,00 мл) вторичного стандартного раствора  $AgNO_3$ , подкисленного азотной кислотой, и добавляют 1 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов (индикатор). Энергично перемешивая жидкость в конической колбе, титруют раствором  $NH_4SCN$ , до появления не исчезающей красноватой окраски раствора. Точное титрование повторяют 2-3 раза и из полученных результатов берут среднее.

Уравнения реакций:



По полученным результатам вычисляют поправочный коэффициент концентрации для 0,05 молярного раствора  $NH_4SCN$ .

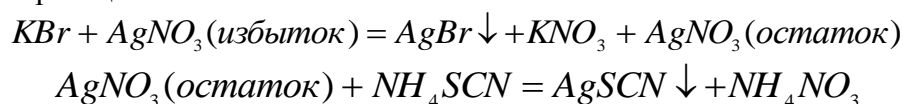
Закон эквивалентности:  $n(NH_4SCN) = n(AgNO_3)$

$$K_{NH_4SCN} = \frac{K_{AgNO_3} \cdot V(AgNO_3)}{V(NH_4SCN)}$$

**Задание №4** *Определить массу бромида калия в анализируемом растворе тиоцианатометрическим методом Фольгарда*

**Сущность метода:** в тиоцианатометрии определение галогенидов основано на применении метода титрования по остатку.

Уравнения реакций:



Закон эквивалентности:

$$n(KBr) = n(AgNO_3) - n(NH_4SCN)$$

### Ход работы

Каждый студент получает мерную колбу с небольшим количеством анализируемого раствора, содержащего бромид калия. Содержимое колбы разбавляют дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. 10,00 мл полученного раствора помещают в коническую колбу, добавляют 20,00 мл (избыток) титрованного раствора  $AgNO_3$ , немного азотной кислоты, и 1-2 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов. Титруют рабочим титрованным раствором  $NH_4SCN$  до появления красной окраски раствора (см. задание №3). По результатам титрования вычисляют массу  $KBr$  в анализируемом растворе (согласно закону эквивалентности).

$$m(KBr) = (c(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) - c(NH_4SCN) \cdot V(NH_4SCN)) \cdot M(KBr) \cdot \frac{V_k}{V_n};$$

$$m(KBr) = T_{теор.}(AgNO_3 / KBr) \cdot (K_{AgNO_3} \cdot V'(AgNO_3) - K_{NH_4SCN} \cdot V'(NH_4SCN)) \cdot \frac{V_k}{V_n}.$$

## Лабораторная работа №16

Тема: **КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ**

**Цель занятия:** усвоить теоретические основы метода комплексометрии; приобрести практические навыки по определению неорганических лекарственных веществ методом комплексометрии.

**Значение темы:** знания теории и практики метода комплексонометрического титрования необходимы для последующего изучения фармацевтической и токсикологической химий, заводской и аптечной технологий лекарств. Комплексонометрическое титрование широко используется в практической деятельности фармацевта. Государственная Фармакопея рекомендует определять с помощью рассматриваемого метода соли *Ca*, *Mg*, *Zn*, *Pb*, *Cu* и других ионов металлов в лекарственных препаратах.

## I. Вопросы для самоподготовки

### 1. Подготовьте следующие вопросы

1. Методы комплексонометрического титрования: сущность, особенности и классификация;
2. Комплексонометрия (сущность, понятия о комплексонах, условия титрования, индикаторы, прямой метод титрования, титрование заместителя и титрование по остатку);
3. Титрант, его приготовление и стандартизация;
4. Комплексонометрическое титрование лекарственных веществ: *MgSO<sub>4</sub>*, *CaCl<sub>2</sub>*, *ZnSO<sub>4</sub>*, *CuSO<sub>4</sub>* и др.

## Литература

1. стр. 232-245;
2. стр. 141-144;
3. Конспект лекций

### 2. Вопросы для самопроверки усвоения темы

- 1 Перечислите требования, предъявляемые к реакциям комплексообразования в титриметрическом анализе.
- 2 Какие органические вещества называются комплексонами? Перечислите наиболее известные комплексоны.
- 3 Дайте химическое название комплексона II и комплексона III, напишите их структурные формулы.
- 4 Как комплексон III взаимодействует с двух- и трехвалентными ионами? Напишите уравнения реакций взаимодействия комплексона III с катионами:  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .
- 5 В каких условиях проводят комплексонометрическое титрование?
- 6 Какие органические вещества используют в качестве индикаторов в методе комплексонометрического титрования? Каков принцип их действия?
- 7 Перечислите наиболее важные металлохромные индикаторы и требования предъявляемые к ним.
- 8 Какие реакции лежат в основе косвенных комплексонометрических методов титрования: метода замещения и метода титрования по остатку? Приведите примеры и напишите соответствующие уравнения реакций.
- 9 Как готовят титрованный раствор комплексона III?
- 10 Какие ещё рабочие растворы применяют в косвенных комплексонометрических методах титрования? Как их готовят?
- 11 Каково молярное соотношение атома комплексообразователя и лиганда в большинстве комплексонов?
- 12 При анализе каких лекарственных веществ применяют метод комплексонометрического титрования? Как можно определить ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  при их совместном присутствии в растворе?

13 Решите задачи: 11-138–11-151.

14 Найдите ответы на тесты: 12-118, 13-104, 13-105, 13-111–13-114, 13-117, 13-118.

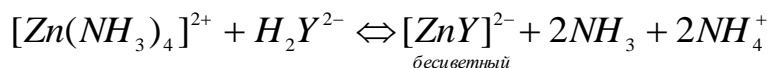
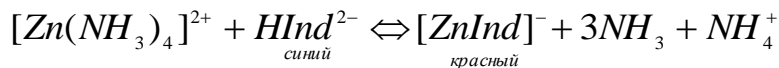
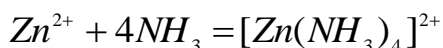
## II ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Задание №1** Приготовить рабочий титрованный раствор комплексона III с молярной концентрацией 0,05 моль/л

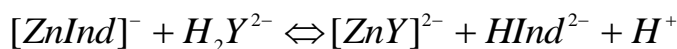
Рабочий раствор комплексона III ( $Na_2H_2Y$ ) готовят по методу точно рассчитанных и взятых навесок. В случае, когда в наличие нет химически чистого вещества, титр полученного раствора устанавливают по стандартным веществам:  $Zn$  (металлический),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  и др.

**Задание №2** Определение сульфата цинка в лекарственном препарате  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

**Сущность метода:** В комплексометрии катионы  $Zn^{2+}$  (а значит и  $ZnSO_4$ ) определяют в щелочной среде,  $pH = 9-10$ , создаваемой аммонийной буферной смесью ( $NH_3 + NH_4Cl$ ). В качестве индикатора используют металлохромный краситель эриохром чёрный Т. Титрование проводят раствором комплексона III, в результате чего образуется комплексное соединение (комплексонат) цинка, которое является более устойчивым, чем комплекс, образуемый катионами цинка с индикатором. В процессе титрования имеют место следующие реакции (в ионной форме):



В точке эквивалентности комплексон III ( $H_2Y^{2-}$ ) полностью связывает ионы  $Zn^{2+}$  из комплексного соединения  $[ZnInd]^-$ , высвобождая индикатор, в результате чего раствор окрашивается в синий цвет:



### Ход работы

Навеску лекарственного препарата берут на аналитических весах с таким расчетом, чтобы она содержала примерно 25 мг  $Zn^{2+}$  ( $a$ ). Вещество количественно переносят в колбу для титрования, растворяют его в 80-100 мл дистиллированной воды, добавляют 5 мл аммонийной буферной смеси, несколько миллиграмм сухого индикатора эриохрома черного Т и титруют рабочим раствором комплексона III до перехода красной окраски в синюю.

Расчетная формула:

$$\omega(ZnSO_4) = \frac{m(ZnSO_4) \cdot 100}{a} = K_{Na_2H_2Y} \cdot c_{теор.}(Na_2H_2Y) \cdot V'(Na_2H_2Y) \cdot 10^{-3} \cdot M(ZnSO_4) \cdot \frac{100}{a}$$

или

$$\omega(\text{ZnSO}_4) = K_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} \cdot T_{\text{теор.}} (\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} / \text{ZnSO}_4) \cdot V'(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot \frac{100}{a}$$

**Задание № 3** Определить массы катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  при их совместном присутствии в анализируемом растворе

**Сущность метода:** Для определения массы катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  при их совместном присутствии в анализируемом растворе используют два индикатора. В присутствии индикатора эриохрома черного Т титруются оба компонента смеси, а в присутствии мурексида оттитровываются только ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

### Ход работы

Полученный анализируемый раствор переносят количественно в мерную колбу на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть (10,00 мл), переносят её в коническую колбу, добавляют 25-35 мл дистиллированной воды, 8-10 мл раствора  $\text{NaOH}$  с  $c(\text{NaOH}) = 1$  моль/л, около 0,03 г мурексида (раствор должен иметь красноватый цвет) и медленно, по каплям, при постоянном перемешивании, титруют рабочим раствором комплексона III до перехода красной окраски раствора в фиолетовую. Записывают объём титранта ( $V_1'$ ), израсходованный на титрование ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

Затем к другой аликвотной порции исследуемого раствора (10,00 мл) добавляют 4-5 мл аммонийной буферной смеси, 25-35 мл дистиллированной воды, около 0,03 г индикатора эриохрома черного Т и аналогичным образом оттитровывают раствором комплексона III до перехода окраски в синий цвет. Записывают объём титранта ( $V_2'$ ) израсходованный на титрование обоих компонентов смеси.

Расчетные формулы:

$$m(\text{Ca}) = K \cdot T_{\text{теор.}} (\text{Комплексон III} / \text{Ca}) \cdot V_1' \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n}$$
$$m(\text{Mg}) = K \cdot T_{\text{теор.}} (\text{Комплексон III} / \text{Mg}) \cdot (V_2' - V_1') \cdot \frac{V_{\kappa}}{V_n},$$

где  $V'$  – соответствующий объём раствора комплексона III, мл.

Провести математико-статистическую обработку результатов определения.

## Лабораторная работа №17

Тема: **МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО И КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ (КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА)**

**Цель занятия:** проверка теоретических знаний и умений по методам осадительного и комплексометрического титрования, их практическое применение в химическом анализе лекарственных веществ, содержащих  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  и др.

### I. Вопросы для самоподготовки

#### 1. Подготовьте следующие вопросы



1. Методы осадительного титрования (общие понятия, сущность, требования к реакциям, классификация, расчет и построение кривых титрования).
2. Аргентометрия (сущность, классификация, рабочий титрованный раствор, его приготовление и стандартизация).
3. Аргентометрия - метод Мора (сущность, индикаторы, условия титрования, примеры определений хлоридов, бромидов и катионов серебра, уравнения химических реакций).
4. Аргентометрия - метод Фаянса-Ходакова (сущность, индикаторы, условия титрования, уравнения химических реакций).
5. Тиоцианатометрия – метод Фольгарда (сущность, индикаторы, рабочие титрованные растворы, примеры определений, уравнения соответствующих химических реакций, преимущества и недостатки метода).
6. Меркурометрия (сущность, рабочий титрованный раствор, примеры определений, преимущества и недостатки метода).
7. Другие методы осадительного титрования: сульфатометрия, гексацианофератометрия.
8. Комплексометрия (общие понятия, сущность, требования к реакциям, классификация).
9. Меркуриметрия (сущность, рабочий раствор, индикаторы, примеры определений, преимущества и недостатки метода).
10. Комплексонометрия (сущность, понятия о комплексонах, комплексон II и комплексон III, реакции образования комплексонатов, кривые титрования, индикаторы и условия их применения, титранты; прямые методы титрования, не прямые методы титрования: замещения и титрование по остатку; примеры определений, преимущества и недостатки метода).
11. Решите задачи: 11-124 – 11-151
12. Найдите ответы на тесты: 12-114–12-130, 13-103–13-122, 13-124.

### Литература

1. стр. 232-263;
2. стр. 139-144; 162-165; 181-184.
3. Конспект лекций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. П. Аналитическая химия, т.1. «Высшая школа», Москва, 1989.
2. Буду Г., Мельник С. Аналитическая химия в задачах и тестах. 2014, 197р. Книга в электронном формате. <http://library.usmf.md/index.php/biblioteca-electronica-didactica/chimie-bioorganica/254->
3. Толстоусов, Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу, «Химия», Ленинград, 1986.
4. Пономарев В. Д. Аналитическая химия, ч. 1,2. «Высшая школа», Москва, 1982.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, «Химия», Москва, 1989.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	2
<b>Лабораторная работа № 1.</b> Гравиметрические методы выделения и отгонки.....	4
<b>Лабораторная работа № 2.</b> Гравиметрический метод осаждения.....	6
<b>Лабораторная работа № 3.</b> Методы гравиметрического анализа, ошибки количественных определений (контрольная работа).....	8
<b>Лабораторная работа № 4.</b> Мерная посуда, проверка вместимости мерной посуды.....	10
<b>Лабораторная работа № 5.</b> Ацидиметрия. приготовление и стандартизация рабочего раствора (титранта) HCl.....	13
<b>Лабораторная работа № 6.</b> Ацидиметрия. определение оснований.....	17
<b>Лабораторная работа № 7.</b> Ацидиметрия. Определение солей и смеси солей с основными свойствами .....	20
<b>Лабораторная работа № 8.</b> Алкалиметрия. приготовление и стандартизация рабочего раствора (NaOH или KOH ). Определение солей аммония.....	23
<b>Лабораторная работа № 9.</b> Методы кислотно-основного титрования (итоговая контрольная работа).....	26
<b>Лабораторная работа № 10.</b> Перманганатометрия.....	27
<b>Лабораторная работа № 11.</b> Йодометрия. Определение окислителей.....	31
<b>Лабораторная работа № 12.</b> Йодометрия. Определение восстановителей.....	35
<b>Лабораторная работа № 13.</b> Броматометрия. Бромометрия (бромид-броматное титрование).....	38
<b>Лабораторная работа № 14.</b> Методы окислительно-восстановительного титрования (контрольная работа).....	41
<b>Лабораторная работа № 15.</b> Методы осадительного титрования: аргентометрия, тиоцианатометрия.....	42
<b>Лабораторная работа № 16.</b> Комплексонометрия.....	45
<b>Лабораторная работа № 17.</b> Методы осадительного и комплексометрического титрования (контрольная работа).....	48
Литература	