

А. В. Грабков,  
Т. Н. Горшкова,  
А. М. Кононов.

Практикум  
по общей химии  
с элементами  
количественного  
анализа.

(Под ред. А. В. Грабкова).

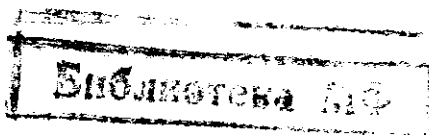
**А. В. БАБКОВ, Г. Н. ГОРШКОВА, А. М. КОНОНОВ**

**ПРАКТИКУМ  
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ  
С ЭЛЕМЕНТАМИ  
КОЛИЧЕСТВЕННОГО  
АНАЛИЗА**

---

**Под редакцией А. В. БАБКОВА**

Допущено  
Главным управлением учебных заведений  
Министерства здравоохранения СССР  
в качестве учебного пособия для студентов  
медицинских институтов



**МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1978**

540+543  
Б 12  
УДК 54+543(0.75)

Рецензенты:

доц. П. М. Козарезенко  
(кафедра общей химии Харьковского мединститута)  
и кафедра общей химии Ярославского мединститута  
(зав. кафедрой проф. К. С. Макаров)

928647

**Бабков А. В. и др.**

**Б 12** Практикум по общей химии с элементами количественного анализа. Под ред. А. В. Бабкова. Учеб. пособие для мед. ин-тов. М., «Высш. школа», 1978.

168 с. с ил.

Перед загл. авт.: А. В. Бабков, Г. Н. Горшкова,  
А. М. Кононов.

Пособие является практическим руководством к лабораторным занятиям по общей химии с элементами количественного анализа для студентов медицинских вузов. В пособии описаны методика и техника выполнения лабораторных работ. Каждой лабораторной работе предшествует краткое введение, в котором рассматриваются теоретические основы применяемых методов измерения. Даются также указания по методам расчета и обработки экспериментальных данных. В конце каждой главы помещены вопросы и задачи.

Б 20502—006 44—78  
001(01)—78

540+543

© Издательство «Высшая школа», 1978 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

При подготовке врачей большое внимание уделяется теоретическому и практическому изучению многих разделов химии. Химия как основа всех биологических процессов входит в число наук, составляющих фундамент медицины. Химические методы исследования и анализа постоянно применяются в диагностике заболеваний и профилактических обследованиях. Химический синтез является основой изготовления лекарств. Разнообразные новые материалы, созданные химией в последние годы, широко используются в медицинском оборудовании и при изготовлении искусственных органов.

В данном практическом руководстве приведены лабораторные работы, помогающие освоению теоретических основ химии, и в то же время непосредственно применяемые в медицине.

Практикум написан в соответствии с программой по курсу химии для студентов медицинских институтов и факультетов и на основе опыта преподавания этого курса на кафедре общей и неорганической химии Московского медицинского института им. И. М. Сеченова.

Главы 1, 2, 6, 8, 9, 10 и 12 написаны А. В. Бабковым, главы 4 и 5 — Г. Н. Горшковой, глава 3 — М. Кононовым, главы 7 и 11 — совместно Г. Н. Горшковой и А. М. Кононовым.

Авторы благодарны проф. К. С. Макарову, доц. П. М. Козарезенко за рецензирование рукописи и критические замечания, а также всем сотрудникам кафедры общей и неорганической химии, давшим ценные указания в процессе написания практикума, в том числе доцентам В. П. Мишину и А. Е. Мороховцу. Авторы с благодарностью примут все замечания, направленные на улучшение содержания книги.

*Авторы*

## **Глава I**

# **ВЫПОЛНЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

### **§ 1. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

Работа в химической лаборатории требует ответственного и осведомленного поведения. В противном случае не исключена возможность аварий и несчастных случаев, для предотвращения которых необходимо соблюдать правила работы в лаборатории.

1. Каждый студент должен знать, где находятся распределительные газовый и водопроводный краны, аптечка, средства тушения огня.

2. В лаборатории запрещается принимать пищу и курить.

3. Порядок и чистота на рабочем месте не только повышают безопасность работы, но являются также предпосылкой для успешного ее проведения. Проводить эксперименты можно лишь тогда, когда в лаборатории находятся по крайней мере два человека и имеется официальное разрешение на работу. Практическую работу можно начинать после тщательного изучения методики. Работать можно только с исправными приборами.

4. Для хранения химических веществ нужно применять только стандартные лабораторные сосуды. Делать отчетливые и прочные надписи на склянках. Запрещается использовать вещества, находящиеся в склянках без этикеток.

5. Небрежное обращение с кислотами или щелочами может привести к несчастному случаю, причем преимущественно к повреждению глаз, кожи рук и лица, слизистых оболочек носа, горла и органов дыхания. Для защиты глаз надевают специальные очки. Отбирать пипеткой едкие и ядовитые жидкости ртом запрещается.

ется. Для этого пипетки снабжают всасывающими устройствами. При разбавлении концентрированных кислот надо вливать кислоту в воду, а не наоборот.

6. Опыты с едкими, ядовитыми или дурно пахнущими веществами, следует проводить только в вытяжном шкафу.

7. Особой осторожности требует работа с ядами (синильной кислотой и ее солями, мышьяком, ртутью и их соединениями, белым фосфором). Остатки, содержащие яды, нельзя бросать в раковины или корзины, а следует обезвреживать химическим путем или уничтожать сжиганием. После окончания опытов нужно вымыть руки с мылом.

8. Различные газы и пары (эфир, сероуглерод, водород, ацетилен, сероводород, углеводороды и др.) образуют с воздухом взрывчатые смеси. Воспламенение этих смесей может привести к тяжелым несчастным случаям. Перед зажиганием горючих газов и паров всегда нужно проводить пробу на гремучий газ. Необходимо следить, чтобы аппаратура и источник газа были герметичны.

9. Осторожность нужна при обращении с такими самовоспламеняющимися веществами, как белый фосфор, щелочные металлы, некоторые тонкоизмельченные металлы.

10. При неправильном обращении со стеклянными приборами могут быть поранены руки. Стеклянные трубки, палочки, термометры надо смазывать водой или глицерином и вставлять в шланги и пробки, вращая их при слабом нажатии. Руки при этом следует обертывать полотенцем.

11. По окончании работы нужно привести в порядок рабочее место, закрыть все газовые и водопроводные краны, выключить электроприборы и сообщить лаборанту об этом.

12. На время занятий назначается дежурный, который следит за порядком и чистотой в лаборатории, соблюдением студентами правил безопасности.

## **§ 2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ЖУРНАЛ**

Ход выполнения и результаты каждой экспериментальной работы подробно и тщательно записывают в лабораторном журнале. Для журнала наиболее подходит общая тетрадь в клеточку. На первом листе подписывают

название предмета, фамилию, имя, отчество студента, номер группы и курс. Страницы тетради нужно пронумеровать. Запрещается вести запись лабораторных работ на отдельных листках или в черновых тетрадях. Каждую работу следует начинать с новой страницы. В первую очередь ставят дату, затем название. Обычно отчет о лабораторной работе состоит из краткой характеристики принципа выполнения и цели работы, описания и зарисовок приборов, предварительных расчетов. Затем описывают выполнение работы и результаты непосредственных наблюдений и измерений. Отчет заканчивают объяснением наблюдаемых явлений, составлением уравнений реакций, расчетной обработкой результатов, построением графиков, вычислением ошибок. В заключение приводят вывод и окончательный цифровой результат.

Работу защищают у преподавателя. Защита заключается в ответе на вопросы, связанные с принципом метода и практическим его осуществлением, сущностью наблюдаемых явлений и причинами отклонения полученных результатов от ожидаемых значений физико-химических величин. При выполнении экспериментальной работы не исключены неудачи в проведении отдельных опытов, получение ошибочных результатов. Приходится повторить весь эксперимент или какую-то его часть, разобравшись сначала в причине ошибки. При этом запрещается вырывать из журнала листы или вычеркивать какие-либо записи.

Работу следует записывать в прошедшем времени от первого лица, например: «налил(а) в стакан 15 мл раствора хлорида бария, а затем по каплям добавил(а) 5 мл 30%-ной серной кислоты». Во многих случаях данные опытов и вычислений удобно записывать в таблицы.

### **§ 3. ТЕХНОХИМИЧЕСКИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ**

Взвешивание необходимо почти в каждой химической работе. В зависимости от характера выполняемого эксперимента взвешивание производят с различной степенью точности. В работах по общей химии применяют технохимические весы (рис. 1), обеспечивающие точность  $\pm 0,01$  г. Главной их частью является равноплечное

коромысло 1, к которому подвешены чашки 2. Коромысло с помощью призмы опирается на колонку 3. Весы снабжены специальным устройством — арретиром 4, которое позволяет слегка приподнимать коромысло над опорой, благодаря чему предохраняется от износа призма. В нерабочем состоянии, а также при всяком изменении нагрузки на чашках весы должны быть арретированы. Когда нагрузка на чашках установлена, весы переводят в рабочее положение плавным поворотом рукоятки 5 арретира и наблюдают качание коромысла по показаниям стрелки 6. Весы снабжены также регулировочными винтами 7 для горизонтальной установки

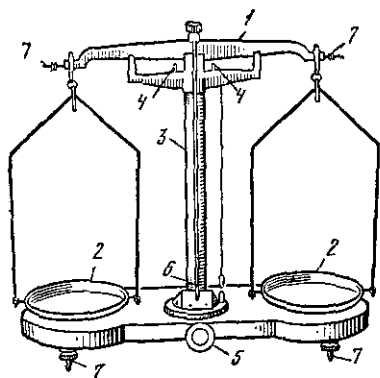


Рис. 1. Технохимические весы

по отвесу и для уравнивания при ненагруженных чашках.

К весам прилагается коробочка с разновесками следующего достоинства: 100; 50; 20; 20; 10; 5; 2; 2; 0,5; 0,2; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02; 0,02; 0,01 г.

Правила взвешивания на технохимических весах.

1. Начиная взвешивание, нужно убедиться, что весы установлены горизонтально и на чашках нет оставленных предметов и разновесок.

2. Проверить нулевую точку весов. Для этого плавно повернуть рукоятку арретира и наблюдать качание коромысла. Если стрелка отклоняется вправо и влево на одинаковое число делений, то нулевая точка весов совпадает с нулем шкалы. В случае необходимости регулировка весов производится лаборантом.

3. На левую чашку весов помещают взвешиваемый предмет, на правую — разновески. Нельзя взвешивать загрязненные, мокрые или горячие предметы и насыпать химические вещества непосредственно на чашку весов.

4. Класть на весы и снимать предметы и разновески можно только в арретированном положении весов.

5. Разновески ставят на чашку весов пинцетом. Каждый раз после установки или замены разновесок

рукоятку арретира поворачивают и проверяют отклонение стрелки. При приближении весов к состоянию равновесия отклонения стрелки становятся более плавными.

6. Способ наиболее быстрого достижения равновесия весов состоит в последовательном подборе разновесок, начиная с больших и кончая самыми маленькими. Пусть требуется взвесить предмет, масса которого окажется равной 33,18 г. Начать подбор разновесок следует с такой разновески, которая заведомо превышает массу предмета, например с 50 г. Следующая табличка показывает последовательное изменение нагрузки весов:

Набор разновесок, г	50	20	20+20	20+10
Общая масса, г . . . .	50	20	40	30
Показание стрелки*	много	мало	много	мало
Набор разновесок, г	20+10+5	20+10+2		20+10+2+2
Общая масса, г . . . .	35	32		34
Показание стрелки . .	много	мало		много
Набор разновесок, г	20+10+2+1			
Общая масса, г . . . .	33			
Показания стрелки . .	мало			

В такой же последовательности продолжается взвешивание с миллиграммовыми разновесками.

7. Определив набор разновесок, при котором весы находятся в равновесии, подсчитывают массу и записывают в лабораторный журнал. Запись можно проверить, подсчитав массу разновесок по пустым гнездам в коробочке.

8. Убирают пинцетом разновески с чашки весов в коробочку и снимают взвешиваемый предмет.

9. Если отвешивают на весах рассчитанное количество вещества, то, взвесив тару, добавляют на чашку весов разновески соответствующей массы, а в тару насыпают вещество в количестве, необходимом для установления равновесия.

Насыпая вещество шпателем или фарфоровой ложкой, тару каждый раз снимают с чашки весов во избежание ее загрязнения.

10. После окончания взвешивания весы должны оставаться готовыми к дальнейшей работе.

В химическом анализе требуется повышенная точность взвешивания (до  $\pm 0,0001$  г). Для этого приме-

\* Отклонение стрелки вправо означает, что масса разновесок меньше массы предмета («мало»), а влево — «много».

нают аналитические весы различной конструкции. Они снабжаются твердыми призмами, служащими опорами качания самого коромысла и подвешенных на нем чашек. От сохранности призм зависит точность взвешивания. Специальное устройство (арретир) разводит призмы и опоры в нерабочем положении весов. Для предохранения от пыли и случайных движений воздуха весы заключаются в стеклянные витрины.

Демпферные аналитические весы АДВ-200 (рис. 2) отличаются наличием демпферов 1, быстро гасящих качания коромысла. Кроме того, стрелка этих весов связана с оптическим устройством, позволяющим отсчитывать на светящейся шкале 2 миллиграммы и десятые доли миллиграмма. Разновески от 0,01 до 0,5 г в этих весах навешиваются на специальную планку коромысла поворотом дисков 3. На чашку ставятся только разновески с массой больше 1 г.

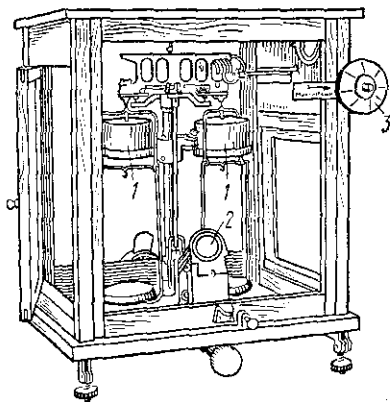


Рис. 2. Демпферные аналитические весы

Правила взвешивания на аналитических демпферных весах.

1. Включить осветительное устройство при помощи вилки в электрическую сеть.

2. Осмотреть весы: дверцы витрины должны быть закрыты, чашки не нагружены и чисты, диски устройства для навешивания миллиграммовых разновесок установлены в нулевом положении.

3. Плавно повернуть рукоятку арретира влево до отказа. На экране при этом должна появиться движущаяся световая шкала. После остановки шкалы нулевое деление должно совпадать с вертикальной черной линией на экране. Если обнаружено небольшое отклонение от нуля, то нужно отрегулировать положение экрана поворотом специальной рукоятки. После этого снова арретировать весы и еще раз проверить установку нулевой точки.

4. На левую чашку весов помещают взвешиваемый предмет и закрывают дверцу.

5. На правую чашку весов пинцетом помещают разновески, начиная с наибольшей, ориентировочно оценив массу предмета. Поставив разновеску на чашку весов, левой рукой слегка поворачивают рукоятку арретира, не отпуская ее. Если на экране появляются отрицательные деления, это значит, что масса разновески больше массы предмета; так обычно бывает в начале взвешивания. Положительные деления появляются на шкале, когда масса разновески меньше массы предмета. (В этом случае не всегда ясно, надо ли добавить разновеску меньшей или большей массы, чем та, которая уже стоит на весах. Поэтому вначале взвешивания при недостаточной массе разновески ее снимают и заменяют на большую.) Рукоятку арретира поворачивают в исходное положение. Разновеску, превосходящую по массе предмет, заменяют на очередную меньшую и проверяют показания шкалы. Если теперь масса разновески недостаточна, то начинают добавлять к ней следующие в порядке уменьшения массы, каждый раз проверяя показания шкалы. Последовательно испытывая разновески все меньшей массы, получают нагрузку, соответствующую целому числу граммов данного предмета. После этого правую дверцу весов закрывают.

6. Нагрузку от 0,1 до 0,9 г помещают на правом плече коромысла плавным поворотом внешнего диска в правой верхней части витрины. Сначала целесообразно установить диск на 0,5 г и проверить показания шкалы. Дальнейшим вращением диска в любую сторону по кратчайшему расстоянию устанавливают новые нагрузки, постепенно приближаясь к массе предмета. Найдя число десятых долей грамма, начинают устанавливать сотые доли вращением внутреннего диска. Последовательность действий такая же, как при вращении внешнего диска.

По мере приближения нагрузки к массе предмета отклонения коромысла становятся медленными, и тогда нужно перейти от небольшого поворота рукоятки арретира к полному повороту ее и наблюдению светящейся шкалы. Если после остановки шкалы риска экрана оказывается на одном из делений между  $-5,0$  и  $+5,0$ , то взвешивание окончено.

В лабораторный журнал записывают массу предмета, ставя перед запятой массу разновесок на чашке, первые две цифры после запятой — показания дисков, две последующие цифры — показания светящейся шкалы.

Если показания шкалы отрицательны, то при записи массы их вычитают из показания дисков. Записав результат, весы переводят в арретированное положение.

7. Диски осторожно переводят в нулевое положение, разновески снимают с чашки и укладывают в их гнезда. Снимают взвешенный предмет и, в заключение, проверяют неизменность нулевой точки весов.

При взвешивании на аналитических весах запрещается: а) ставить на весы горячие или влажные предметы; б) взвешивать летучие вещества в открытой таре; в) взвешивать на бумаге; г) переносить разновески руками; д) брать разновески из других наборов; е) оставлять весы после взвешивания неприведенными в исходное состояние; ж) уходить от весов во время взвешивания; з) начинать взвешивание, не положив рядом с весами лабораторный журнал.

#### § 4. ОШИБКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Всякая величина, полученная прямым или косвенным измерением, оказывается известной лишь с ограниченной степенью точности. Если, например, термометр, погруженный в раствор, показывает  $25^{\circ}\text{C}$ , то это не значит, что в истинной величине температуры не может содержаться еще сколько-то десятых, сотых, тысячных и т. д. долей градуса. Однако цена деления термометра не позволяет определить температуру точнее. Измеренная температура может отличаться от истинной и больше чем на десятые доли градуса, если термометр показывает неправильно. Приходится различать понятия точности и правильности показаний измерительного прибора.

Чтобы нагляднее представить себе различие между точностью и правильностью результатов измерения, проведем ось, на которой будем откладывать какую-то переменную величину (рис. 3). Измерение всегда дает не точку, лежащую на этой оси, а некоторый отрезок ее, в пределах которого должно находиться истинное значение величины. В нашем примере с термометром истинная температура может отличаться от измеренной

на  $0,5^\circ$  в большую или меньшую сторону, а это значит, что мы определяем не точку  $25^\circ$ , а отрезок  $24,5—25,5^\circ$ . Если истинное значение величины (точка  $A$ ) попадает в найденный при измерении отрезок  $bc$ , то результат является правильным. Другими словами, правильность— это совпадение измеренной величины с истинным значением ее в пределах допустимого отклонения. Если истинная величина лежит вне указанного отрезка (точка  $A'$ ), то результат неправилен.

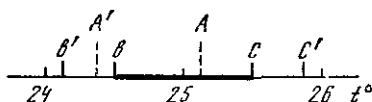


Рис. 3. Точность и правильность измерения

Длина отрезка, на котором может лежать истинное значение величины ( $bc$  или  $b'c'$ , рис. 3), характеризует точность измерения. Чем меньше этот отрезок, тем выше точность. Правильный результат измерения имеет ценность только при достаточно высокой точности.

Величина допустимого отклонения, или доверительный интервал, устанавливается не произвольно, а вычисляется из конкретных данных измерений и характеристик используемых приборов. Отклонение результата отдельного измерения от истинного значения величины называется абсолютной ошибкой определения или просто ошибкой. Отношение абсолютной ошибки к измеряемой величине называется относительной ошибкой, которую обычно выражают в процентах. Знание ошибки отдельного измерения не имеет самостоятельного значения, и во всяком серьезно поставленном эксперименте должно проводиться несколько параллельных измерений, по которым и вычисляют ошибку эксперимента. Ошибки измерений в зависимости от причин их возникновения делятся на три вида.

1. *Систематические ошибки* связаны, главным образом, с особенностями применяемого метода измерения или с недостатками используемого оборудования. При наличии систематической ошибки результаты измерения отклоняются от истинного значения в одну сторону: они оказываются или завышенными, или заниженными. Правильность измерения находится в зависимости от си-

стематической ошибки. Совершенствование метода измерения, тщательная настройка приборов, мастерство экспериментатора позволяют сводить систематические ошибки к минимуму.

Систематические ошибки могут возникнуть, например, за счет смещения шкалы термометра при градуировке, несоответствия массы разновески номинальной величине, изменения концентрации раствора химического вещества вследствие неправильного хранения, неправильного снятия показаний приборов.

2. *Промахи*, или грубые ошибки, сильно искажающие результаты измерения. Это может получиться из-за

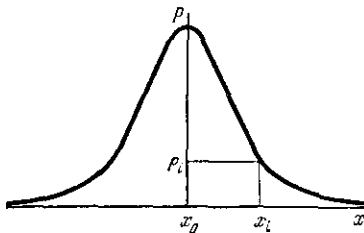


Рис. 4. Гауссово распределение случайных величин (ошибок)

неправильного отсчета показания прибора, ошибки при подсчете массы разновесок, поломки прибора и т. д. Промахи легко выявляются при проведении параллельных измерений. Резкое несовпадение одного из результатов с другими, полученными в таких же условиях, означает,

что это промах. При обработке результатов измерений промахи во внимание не принимаются.

3. *Случайные ошибки* характеризуются неопределенностью величины и знака. Они сопровождают любое измерение. Вероятность появления случайной ошибки тем больше, чем меньше эта ошибка по абсолютной величине. Случайные ошибки подчиняются так называемому нормальному распределению (закону Гаусса). Сущность его ясна из графика на рис. 4. По горизонтальной оси откладывается измеряемая величина  $x$ , а по вертикальной оси — вероятность ( $P_i$ ) получения каждого данного значения  $x_i$ , отличающегося от среднего значения  $x_0$  на  $\Delta x = x_i - x_0$ . График показывает, что чем больше отклонение  $\Delta x$ , тем меньше вероятность получения соответствующего  $x_i$ . Отклонения от среднего значения в положительную и отрицательную стороны равновероятны.

Случайные ошибки связаны с теми отклонениями условий наблюдения от стандартных, которые уже нельзя контролировать. В самом элементарном изме-

рении — определении длины предмета с помощью линейки — ошибка возникает от невозможности абсолютно точно совместить начало линейки с краем предмета и от приближенности отсчета долей делений линейки. Из-за наличия случайных ошибок результаты параллельных измерений не совпадают между собой и образуют совокупность значений, лежащих на некотором отрезке. Именно случайные ошибки ограничивают точность измерений. Есть способы уменьшения случайных ошибок, но совершенно устранить их невозможно.

Численные выражения измеренных величин сами по себе содержат сведения о точности измерения. Они записываются таким образом, чтобы предпоследняя цифра была абсолютно надежна. Последняя цифра может оказаться неточной. Если нам сообщено, что масса предмета составляет 1,2314 г, то сама запись означает, что абсолютная ошибка меньше 0,0005 г. Относительная ошибка тогда меньше 0,04%.

Производные величины, основанные на результатах нескольких измерений, содержат в себе и ошибки каждого измерения. Особенно важно, что относительная ошибка окончательного результата не может быть меньше относительной ошибки наименее точного измерения. Из этого вытекает правило: результат вычисления должен содержать не больше значащих цифр, чем их содержалось в наименее точно определенной исходной величине.

Требуется пояснения понятие значащие цифры. Значащими являются все цифры, отличные от нуля. Ноль является значащей цифрой в двух случаях: а) если он стоит после значащих цифр, б) если он стоит между значащих цифр. В величине 0,05030 первые два нуля незначащие, а остальные значащие. Особенно внимательно нужно относиться к нулю, стоящему на конце десятичной дроби. Если его отбросить, то записанная величина не изменится, но точность измерения уже будет отражена неправильно. При взвешивании случайно может оказаться, что масса тары составляет, например, 3,4318 г, а масса тары с образцом вещества 6,5318 г. Тогда массу образца нужно записать в виде 1,4000 г, а не 1,4 г.

При любых расчетах результатов измерений нужно помнить, что имеем дело не просто с числами, а с численными выражениями реальных величин. Поэтому нужно

привыкнуть к вытекающим отсюда различиям в выполнении вычислений. Произведение чисел 0,1527 и 51,26 равно 7,827402. Но если первое число — это количество граммов вещества в 1 мл раствора, а второе — объем раствора в миллилитрах, то масса вещества во всем растворе составляет 7,827 г, а три последние цифры произведения реального смысла не имеют (объясните, почему).

## § 5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

**Графическое представление результатов эксперимента.** Смысл многих химических работ заключается в изучении взаимной зависимости некоторых переменных величин: концентрации вещества в растворе от времени, окраски раствора от концентрации и т. д. Графическое изображение экспериментально определенных зависимостей облегчает осмысливание результатов работы и во многих случаях позволяет извлекать дополнительную информацию.

График следует строить на миллиметровой бумаге, выбирая масштабы на осях координат в зависимости от пределов, в которых измерены переменные величины. На график наносят экспериментально определенные значения функции, соответствующие значениям независимой переменной. Получается набор точек, в расположении которых имеется некоторая закономерность. Она выявляется при проведении плавной линии, следующей расположению точек, но не захватывающей их. Надо помнить, что линия выражает идеальную зависимость переменных, в то время как экспериментально полученные точки всегда разбросаны около линии за счет неизбежного наличия ошибок.

Сложные зависимости нередко можно представить в виде прямых линий, если на осях координат откладывать соответствующим образом выбранные переменные. Прямолинейные зависимости легче изображать графически и подвергать дальнейшей обработке. Например, в физико-химических измерениях часто встречается функциональная зависимость:

$$y = Ae^{-\frac{B}{x}}$$

где  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $A, B$  — постоянные величины, имеющие определенный физический смысл, и нахождение которых обычно является целью работы.

Для преобразования данной зависимости в линейную и нахождения постоянных  $A$  и  $B$  уравнение следует прологарифмировать по основанию  $e$ :

$$\ln y = \ln A - \frac{B}{x}.$$

Если ввести новые переменные  $y' = \ln y$  и  $x' = 1/x$ , то график функции будет представлять прямую линию

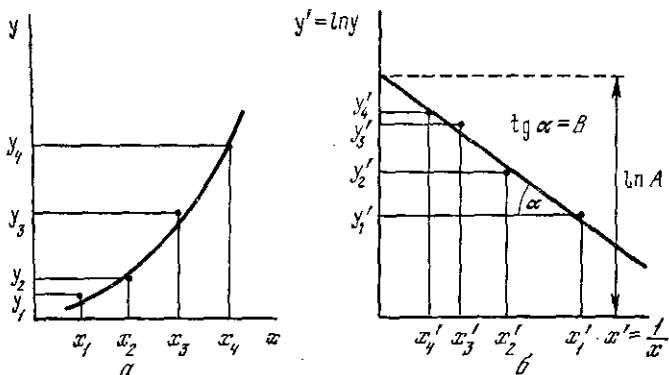


Рис. 5. Графическое представление экспериментально определенной зависимости:

а — график функции  $y = Ae^{-B/x}$ , построенный по экспериментальным точкам; б) преобразование функции для ее «выпрямления» — график  $\ln y = \ln A - (B/x)$

с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным  $B$ , и отрезком, отсекаемым на оси ординат  $\ln A$ . Практически для экспериментально определенных значений  $y_1, y_2, \dots, y_n$  при соответствующих  $x_1, x_2, \dots, x_n$  (рис. 5, а) вычисляют  $\ln y_1, \ln y_2, \dots, \ln y_n$  и  $1/x_1, 1/x_2, \dots, 1/x_n$ . Результаты пересчета наносят в виде точек на график (рис. 5, б) и проводят прямую линию, максимально приближающуюся к этим точкам. Из графика находят угол наклона и отрезок, отсекаемый на оси  $y$ . По этим данным рассчитывают  $A$  и  $B$ .

**Вычисление ошибок эксперимента.** Отклонения результатов измерений от истинных значений соответствующих величин неизбежны. Поэтому составной частью каждой работы должен быть расчет ошибок.

Результат эксперимента, для которого неизвестна величина ошибки, является неполным и практическое значение его сильно снижено. Для определения ошибки необходимо получить не менее 4—5 результатов параллельных измерений. Средняя арифметическая величина этих измерений является наилучшим приближением к истинному значению величины. При обработке экспериментальных данных вычисляют\*:

а) среднее арифметическое

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i,$$

где  $n$  — число измерений;  $x_i$  — результат отдельного измерения;

б) отклонения отдельных измерений от среднего

$$d_i = x_i - \bar{x};$$

в) среднюю квадратичную ошибку

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}},$$

где  $n-1$  — число контрольных измерений ( $k$ );

г) среднюю квадратичную ошибку среднего арифметического

$$s_x = s/\sqrt{n};$$

д) вероятную случайную ошибку

$$\varepsilon = s_x t_\alpha,$$

где  $t_\alpha$  — доверительная надежность или вероятность того, что отклонение отдельного измерения не превышает некоторой заданной величины.

Обычно требуют, чтобы  $d_i$  было меньше или равно  $2s$ . Тогда с вероятностью  $\alpha = 0,95$   $x_i$  попадает в пределы  $\bar{x} \pm 2s$ . Коэффициент  $t_\alpha$  зависит от  $\alpha$ , а также от числа контрольных измерений  $k$ ;  $t_\alpha$  находится по табл. 1 приложения;

е) вероятная случайная ошибка определяет доверительный интервал, на котором находится искомая величина  $x = \bar{x} \pm \varepsilon$ .

---

\* Приводимые здесь формулы выводятся в специальных пособиях по математической обработке результатов измерений.

**Пример.** При определении молекулярной массы газа в шести параллельных опытах были получены следующие результаты: 44,7; 44,3; 43,4; 44,5; 43,4; 43,9. Требуется вычислить доверительный интервал для истинного значения молекулярной массы.

**Решение.** Для удобства запишем результаты вычислений в виде таблицы:

$x_i$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
44,7	+0,65	0,4225
44,3	+0,25	0,0625
43,4	-0,65	0,4225
44,5	+0,45	0,2025
43,4	-0,65	0,4225
43,9	-0,15	0,0225
Сумма 264,2		1,555
Среднее ( $\bar{x}$ ) 44,05		

По приведенным выше формулам находим

$$s = \sqrt{\frac{1,555}{6-1}} = 0,56; \quad s_{\bar{x}} = \frac{0,56}{\sqrt{6}} = 0,23.$$

Величину  $t_{\alpha}$  при  $\alpha = 0,95$  и  $k = n - 1 = 5$  находим по табл. 1 приложения:  $t_{\alpha} = 2,57$ .

$$\epsilon = 0,23 \cdot 2,57 = 0,6.$$

Окончательно получаем  $x = 44,05 \pm 0,6$ , или искомая величина молекулярной массы заключена между 43,45 и 44,65.

## Глава II

### МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ

#### § 6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Химические вещества, применяемые в производственных процессах, научных исследованиях, для приготовления лекарств или для анализа лекарственных препаратов по своему качеству должны удовлетворять определенным требованиям. Качество химического вещества—

это степень его чистоты. Не всегда необходимы максимально чистые вещества. Чем ответственнее область применения вещества, тем выше требования к чистоте. Наличие примесей в веществе неизбежно. Как бы ни был совершенен метод очистки вещества, он позволяет лишь уменьшить содержание примесей, но не извлечь их полностью. Химические реактивы принято подразделять по степени чистоты на несколько квалификаций, характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Классификация химических реактивов

Квалификация реактива	Символ	Содержание основного вещества, %	Содержание отдельных примесей, %
Чистый	ч.	Не менее 98	0,01 ÷ 0,5
Чистый для анализа	ч. д. а.	Не менее 99	До 0,1
Химически чистый	х. ч.	Выше 99	$1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-5}$
Особо чистый	ос. ч.	Близко к 100	$1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-10}$

Для веществ, применяемых в некоторых специальных целях, вводят и другие характеристики качества. Например, в фармации употребляется квалификация «для фармацевтических целей». Свойства веществ изменяются в зависимости от содержания в них примесей. Выбор метода очистки вещества определяется его свойствами и свойствами содержащихся в нем примесей. Обширное практическое применение находят такие методы очистки веществ, как кристаллизация из растворов (перекристаллизация), ректификация и дистилляция (перегонка), электролиз, сорбция, зонная перекристаллизация, транспортные реакции. Некоторые из этих методов рассмотрим подробнее, а об остальных можно прочитать в специальной литературе \*.

**Кристаллизация из растворов, или перекристаллизация.** Этот метод применяется для очистки веществ, растворимых в воде или в каких-либо других растворителях. Выделение вещества из раствора чаще всего бывает основано на зависимости растворимости от температуры. Наиболее легко перекристаллизовываются

\* Степин Б. Д. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., «Химия», 1969.

вещества, растворимость которых сильно возрастает при повышении температуры. Если растворимость мало изменяется с повышением температуры, то вещество выделяют из раствора испарением части растворителя.

Вещество, переведенное в раствор, легко очищается от грубых механических примесей фильтрованием. Растворимые примеси, конечно, остаются. При кристаллизации вещества происходит распределение примесей между кристаллами и раствором. Явление включения примесей в кристаллы вещества называется сокристаллизацией. Именно из-за сокристаллизации невозможно этим способом полностью освободить вещество от примесей. Каково бы ни было исходное содержание примеси, некоторая доля ее перейдет из раствора в кристаллы. Обычно примеси концентрируются в растворе. Благодаря этому вещество при кристаллизации очищается.

В лабораторных условиях для перекристаллизации применяется стеклянная посуда. Вещество растворяют в стакане при нагревании и перемешивании. Раствор фильтруют через бумажный фильтр на конической воронке, помещенной в специальный кожух для нагревания. Нагревание необходимо во избежание начала кристаллизации вещества в воронке. Раствор после фильтрования (фильтрат) охлаждают, выделившиеся кристаллы отфильтровывают на воронке для фильтрования под вакуумом, промывают растворителем и сушат при повышенной температуре.

**Дистилляция.** Дистилляция, или перегонка, основана на превращении жидкости в пар и последующей конденсации пара в жидкость. Перегонкой можно, в принципе, полностью очистить жидкость от нелетучих примесей. Практически этого можно достигнуть, лишь абсолютно исключив перенос вместе с паром мельчайших капелек очищаемой жидкости. Перегонку часто применяют для очистки воды, в частности для опреснения морской воды.

Дистиллированную воду, применяемую в лаборатории, обычно получают перегонкой водопроводной воды в металлическом перегонном аппарате. Часто бывает необходимо использовать дважды перегнанную воду (бидистиллят). Повторную перегонку производят в приборе, изготовленном из кварцевого стекла (рис. 6). Перегонкой можно также разделять жидкости, если они сильно отличаются по температуре кипения, соот-

ответственно по давлению насыщенного пара. Более сложной оказывается дистилляционная очистка жидкостей, содержащих летучие примеси. Очистку и разделение близкипящих жидких смесей производят дробной перегонкой, или ректификацией.

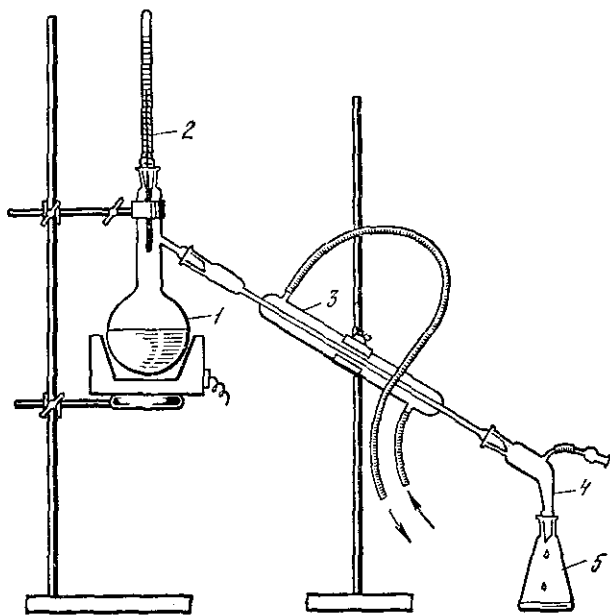


Рис. 6. Прибор для перегонки:

1 — колба; 2 — термометр; 3 — холодильник; 4 — алонж; 5 — приемник

Пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, который при данной температуре имеет большее давление насыщенного пара. Если пар сконденсировать и вновь подвергнуть перегонке, то произойдет дальнейшее обогащение его летучим компонентом. Многократно повторяя испарение и конденсацию, добиваются требуемой степени очистки летучего компонента. Одновременно происходит обогащение исходной жидкости менее летучим компонентом. В лаборатории дробную перегонку осуществляют в стеклянных приборах, снабженных дефлегматорами — трубками с насечкой, которая способствует охлаждению проходящего внутри пара и частичной конденсации его. Процесс перегонки

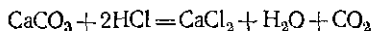
контролируется по температуре пара перед входом в холодильник.

Азеотропную смесь нельзя разделить дробной перегонкой. В этом случае дистилляционную очистку сочетают с другими методами очистки. Например, ректификацией водно-спиртовых смесей можно получить этиловый спирт, содержащий не менее 4% воды. В случае необходимости остаточная вода поглощается (сорбируется) химическими веществами, в частности безводным сульфатом меди.

**Возгонка.** Возгонкой называется превращение твердого вещества в пар, минуя жидкое состояние. Возгонку применяют для очистки твердых веществ, характеризующихся высоким давлением пара, например иода, бензойной кислоты, нафталина, некоторых солей аммония. На рис. 7 представлен простейший прибор для возгонки. Пары возгоняющегося вещества 1, помещенного на дно стакана 2, конденсируются на стенке специального сосуда 3, заполненного водой для охлаждения.

**Очистка газов.** При очистке газов от взвешенных в них частиц применяют фильтрование. Например, для улавливания мельчайших капелек жидкости газ можно пропустить через слой стеклянной ваты. Газообразные примеси удаляют, пропуская газ через слой жидкого или твердого сорбента (поглотителя). Действие его может быть основано на химическом связывании молекул примесей, на растворении в жидком сорбенте или на поглощении активной поверхностью твердого сорбента.

В каждом конкретном случае следует учитывать свойства очищаемого газа и свойства возможных примесей. Например, двуокись углерода, получаемая в аппарате Киппа по реакции



загрязнена капельками раствора, парами воды и хлористого водорода. Очистка от хлористого водорода достигается при пропускании газа через раствор бикарбоната натрия:

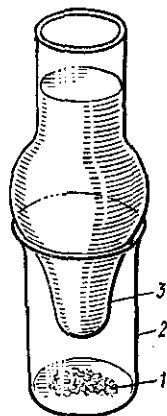


Рис. 7. Прибор для возгонки

Одновременно поглощаются и капельки раствора. Затем газ пропускают через концентрированную серную кислоту, поглощающую пары воды.

**Идентификация веществ.** Очищенное вещество должно быть испытано на содержание примесей и соответствие его состава и строения предполагаемой формуле. Для определения содержания отдельных примесей используются различные химико-аналитические методы. В лабораторных условиях чаще всего бывает необходимо установить содержание в препарате основного вещества. О действительном соответствии полученного препарата ожидаемой формуле судят, сравнивая его физико-химические константы с табличными значениями для соответствующего вещества.

Для идентификации вещества измеряют температуры кипения и плавления, показатель преломления, исследуют форму кристаллов под микроскопом. Определение чистоты жидкостей и газов и идентификацию отдельных компонентов смесей проводят хроматографическим методом, который позволяет разделить смесь и идентифицировать ее составные части.

### **Работа 1. Перекристаллизация соли**

Рассчитывают количество соли и воды, необходимое для получения около 20 г перекристаллизованной соли. Перекристаллизованную соль выделяют в результате охлаждения горячего насыщенного раствора до 20° С. Раствор готовят при нагревании до 90—95° С, но компоненты следует брать в таком соотношении, чтобы раствор оказывался насыщенным при 60—80° С (почему?).

**Пример.** Требуется получить 20 г перекристаллизованного бихромата калия.

**Решение.** Берем из табл. 4 приложения данные о растворимости соли: 20° С — 13,1; 60° С — 50,5. Разность коэффициентов растворимости показывает, сколько соли выделится из насыщенного раствора, приготовленного на 100 г воды при охлаждении его в соответствующем температурном интервале:

$$m = 50,5 - 13,1 = 37,4 \text{ г.}$$

Обозначим через  $x$  количество воды, которое требуется для приготовления раствора. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O} - 37,4 \text{ г } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \\ x \text{ » } \text{H}_2\text{O} - 20 \text{ » } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{array} \quad x = \frac{20 \cdot 100}{37,4} = 53,5 \text{ г.}$$

Количество соли, которое потребуется для приготовления насыщенного раствора при  $60^{\circ}\text{C}$ , обозначим через  $y$ :

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \text{ растворяют } 50,5 \text{ г } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \\ 53,5 \text{ » } \text{H}_2\text{O} \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad y \text{ » } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \end{array} \quad y = \frac{53,5 \cdot 50,5}{100} = 27 \text{ г.}$$

Рассчитанное количество соли отвешивают на технхимических весах; воду отмеривают мерным цилиндром. Раствор готовят в стакане при нагревании на газовой горелке почти до кипения, перемешивая стеклянной палочкой. Стакан должен быть наполнен раствором не более чем на  $\frac{2}{3}$ . После растворения всей соли раствор

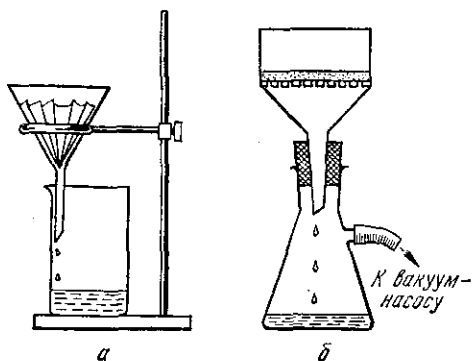


Рис. 8. Фильтрация через стеклянную воронку со складчатым фильтром (а) и под вакуумом (б)

фильтруют на конической воронке через складчатый фильтр (рис. 8, а). Целесообразно помещать воронку в кожух для обогрева. Отфильтрованный раствор собирают в чистый сухой стакан и помещают в сосуд с холодной водой. Кристаллизацию ведут при непрерывном перемешивании раствора стеклянной палочкой.

Кристаллический осадок соли отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом (рис. 8, б). На дно воронки кладут бумажный фильтр, смоченный водой, и присасывают его при подключении насоса. Содержимое стакана переносят на воронку, распределяя осадок ровным слоем. Затем снова включают насос и отсасывают раствор.

После фильтрования кристаллы промывают небольшим количеством охлажденной воды и сушат на воронке в сушильном шкафу. Сухое вещество пересыпают во взвешенный бюкс и взвешивают. Рассчитывают выход ве-

щества в процентах от теоретического и ко взятому количеству вещества. Каковы источники потерь вещества при перекристаллизации?

## Работа 2. Возгонка

**Опыт 1. Очистка хлорида аммония.** В фарфоровой ступке готовят около 2 г смеси хлорида аммония и безводного сульфата натрия в соотношении 3 : 1. Берут небольшую пробу смеси, растворяют в пробирке и убеждаются в присутствии сульфат-ионов (реакция с солью бария). Остальную смесь высыпают в сухую фарфоровую чашку 1, накрывают перевернутой стеклянной воронкой 2 и нагревают на газовой горелке (рис. 9). При нагревании хлорид аммония разлагается на аммиак и хлористый водород, но образуется снова на холодных стенках воронки.

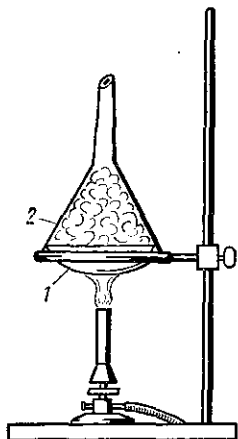


Рис. 9. Прибор для возгонки хлорида аммония

Вещество с воронки смывают струей воды из промывалки в чистый стакан. Испытывают раствор на присутствие хлорид- и сульфат-ионов, используя в качестве реактивов растворы нитрата серебра и хлорида бария.

**Опыт 2. Очистка иода.** Собирают прибор для возгонки (рис. 7). В фарфоровой ступке перемешивают около 1 г иода с 0,1 г иодида калия и 0,2 г оксида кальция. Смесь переносят в стакан, наливают воду в сосуд и осторожно нагревают прибор на газовой горелке до прекращения образования паров иода. Кристаллы иода, образовавшиеся на охлаждаемом сосуде, счищают стеклянной палочкой во взвешенный бюкс и взвешивают. Рассчитывают выход вещества в процентах ко взятому количеству. Для чего к очищаемому иоду добавляют иодид калия и оксид кальция?

## Работа 3. Перегонка воды

В стакан наливают 50—100 мл водопроводной воды, растворяют в ней небольшое количество сульфата меди и хлорида натрия. В две пробирки наливают прибли-

зительно по 1 мл этого раствора и проверяют присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , добавляя в пробирки соответствующие реактивы.

Раствор переливают в прибор (см. рис. 6) для перегонки через воронку, конец которой опущен ниже бокового отвода колбы. Туда же помещают несколько стеклянных капилляров и закрывают пробкой с термометром. Открывают водопроводный кран для поступления воды в холодильник и начинают нагревание колбы. Когда вода закипит и в приемную колбу начнет стекать дистиллят, записывают показание термометра (почему температура пара отличается от  $100^\circ\text{C}$ ?). Когда в приемной колбе соберется около 20 мл воды, берут пробу для определения ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Сравнивают окраску исходной воды и дистиллята.

#### Вопросы и задачи

1. Назовите важнейшие методы очистки веществ.
2. Какими способами контролируют чистоту веществ?
3. От каких примесей очищают жидкости при фильтровании и перегонке?
4. Каким образом следует проводить перекристаллизацию природной смеси  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ , чтобы разделить эти вещества? Используйте данные таблицы растворимости.
5. Сколько кристаллического сульфата меди и воды следует взять для получения 50 г перекристаллизованного вещества? при охлаждении насыщенного раствора от  $90$  до  $20^\circ\text{C}$ ?

### Глава III

## ГАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС И ЭКВИВАЛЕНТОВ ВЕЩЕСТВ

Величина молекулярной массы входит в уравнение газового состояния

$$pV = \frac{m}{M} RT, \text{ откуда } M = \frac{mRT}{pV},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $m$  — масса вещества;  $p$  — давление;  $V$  — объем;  $T$  — абсолютная температура.

Численные значения  $R$  приведены в приложении. Из формулы видно, что для вычисления молекулярной

массы газообразного вещества нужно знать массу и объем некоторого количества этого вещества, находящегося при определенной температуре и давлении.

Эквиваленты веществ определяют из количественных соотношений, в которых вещества реагируют или образуются в различных химических реакциях. Эквивалент одного из веществ при этом должен быть известен. Расчет производят на основе закона эквивалентов:

$$m_1/\mathcal{E}_1 = m_2/\mathcal{E}_2,$$

где  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$  — эквиваленты веществ;  $m_1$  и  $m_2$  — массы веществ, вступивших в реакцию.

#### Работа 4. Определение молекулярной массы двуокиси углерода

Сухую колбу емкостью 250 мл закрывают пробкой и отмечают восковым карандашом положение нижнего края пробки. Затем взвешивают ее на теххимических весах.

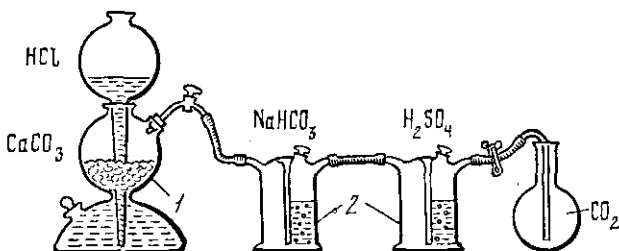


Рис. 10. Прибор для получения и очистки  $\text{CO}_2$

Наполняют колбу двуокисью углерода из аппарата Киппа 1, предварительно пропустив газ через две промывные склянки 2: одну, наполненную насыщенным раствором гидрокарбоната натрия для очистки газа от примеси хлористого водорода, и вторую, наполненную концентрированной серной кислотой для осушки газа (рис. 10). Газ следует пропускать не очень быстро, так чтобы можно было считать пробулькивающие в склянках пузырьки. Через 3—5 мин, не снимая крана у аппарата Киппа, медленно вынимают отводную трубку и тотчас закрывают колбу пробкой. Чтобы не нагреть колбу руками, держать ее следует пальцами у горлышка на весу в вертикальном положении.

Снова взвешивают колбу с двуокисью углерода на тех же весах. Для проверки полноты вытеснения воздуха необходимо дополнительно пропустить газ в течение 2—3 мин и снова взвесить колбу. Результаты первого и второго взвешивания не должны расходиться более чем на 0,02 г. В противном случае следует дополнительно пропустить газ и взвесить колбу в третий раз.

Наполняют колбу дистиллированной водой до черты и затем переливают воду в мерный цилиндр для измерения объема. Экспериментальные данные и расчеты записывают по форме:

Масса колбы с воздухом  $m_1$ , г  
 Масса колбы с двуокисью углерода  $m_2$ , г:  
     1-е взвешивание  
     2-е взвешивание  
 Объем газа в колбе  $V_k$ , л  
 Температура опыта  $t$ , °С и абсолютная температура опыта  $T$ , К  
 Атмосферное давление при выполнении опыта  $p$ , мм рт. ст.  
 Масса воздуха в объеме колбы  $m_3$ , г;  $m_3 = 29\rho V/(RT)$ , где 29 —  
 средняя молекулярная масса воздуха  
 Масса пустой колбы  $m_4 = m_1 - m_3$   
 Масса двуокиси углерода в колбе  $m_5 = m_2 - m_4$   
 Молекулярная масса двуокиси углерода

$$M = \frac{m_5 RT}{\rho V}.$$

Возьмите у четырех студентов, выполнявших такую же работу, полученные ими результаты и проведите математическую обработку всех данных для вычисления ошибок и доверительного интервала. Зарисуйте схему соединения приборов, применявшихся для получения двуокиси углерода, и укажите назначение каждого из них; напишите уравнения реакций, протекающих в аппарате Киппа и промывных склянках.

### **Работа 5. Определение эквивалента металла по водороду**

Этот метод основан на реакции растворения металла в избытке кислоты и измерении объема выделившегося водорода. По объему водорода вычисляют его массу, а затем — эквивалент металла. Для проведения опыта в настоящей работе используется прибор, показанный на рис. 11. Он состоит из бюретки 1 и уравнительного сосуда 2, сообщающихся друг с другом посредством резиновой трубки 3. К верхнему концу бюретки с по-

мощью трубки и пробки присоединена пробирка 4. Уравнительный сосуд и бюретка наполнены водой.

Для проведения опыта студенты получают навеску металла, завернутую в папиросную бумагу. В пробирку наливают через воронку 3—4 мл 3 н. серной кислоты. Капли кислоты не должны попадать на стенки пробирки выше уровня жидкости.

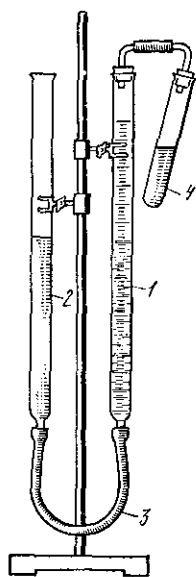


Рис. 11. Прибор для определения эквивалента металла

Папиросную бумагу с навеской металла смачивают каплей воды и приклеивают к внутренней стенке пробирки над кислотой. Перемещая уравнительную склянку в вертикальном направлении, устанавливают уровень воды в бюретке вблизи нулевого деления, но не выше нуля. Пробирку с кислотой и металлом плотно присоединяют к прибору и проверяют систему на герметичность. Для этого опускают уравнительный сосуд так, чтобы уровень воды в нем был ниже уровня воды в бюретке, и в таком положении укрепляют его. При опускании уравнительного сосуда уровень воды в бюретке несколько понизится: Если через 1—2 мин дальнейшего понижения не будет, прибор можно считать герметичным. Изменяется ли масса газа в герметически закрытом приборе при изменении положения уравнительного

сосуда? Под каким давлением по сравнению с атмосферным будет находиться газ в приборе, если уровень в бюретке: а) выше уровня в уравнительном сосуде; б) ниже уровня в сосуде; в) на одном уровне?

После испытания прибора на герметичность устанавливают уравнительный сосуд так, чтобы уровни воды в нем и в бюретке были одинаковы. Записывают показание бюретки. Затем встряхивают пробирку, и металл попадает в кислоту. Тотчас начинается выделение водорода, и вода вытесняется из бюретки в уравнительный сосуд. По окончании реакции следует подождать 10—15 мин, чтобы газ в бюретке и пробирке принял температуру окружающего воздуха. Приводят воду в бюретке и уравнительном сосуде к одному уровню и, если в тече-

ние 1 мин не наблюдается изменения уровня, записывают новое показание бюретки. Экспериментальные данные и расчеты записывают по форме:

Масса металла  $m$ , г  
 Показание бюретки до проведения реакции  $V_1$ , мл  
 Показание бюретки после реакции  $V_2$ , мл  
 Объем выделившегося водорода  $V = V_2 - V_1$   
 Температура опыта  $t$ , °C и  $T$ , К  
 Атмосферное давление  $p$ , мм рт. ст.  
 Парциальное давление водорода  $p_{H_2} = p - p_{H_2O}$   
 (Давление насыщенного пара воды находят по табл. 2)  
 Масса выделившегося водорода

$$m_{H_2} = M_{H_2} \frac{p_{H_2} V}{RT}$$

Эквивалент металла  $\mathcal{E} = m/m_{H_2}$

Таблица 2

Давление насыщенного пара воды в зависимости от температуры

$t$ , °C	$p$ , мм рт. ст.	$t$ , °C	$p$ , мм рт. ст.
10	9,21	20	17,53
15	12,79	21	18,65
16	13,63	22	19,83
17	14,53	23	21,09
18	15,48	24	22,38
19	16,48		

Для расчета ошибок и доверительного интервала полученной величины эквивалента возьмите результаты определения у четырех других студентов, выполнявших такую же работу, и проведите математическую обработку всех данных. Учítывая, что полученный для опыта металл переходит при реакции с кислотой в степень окисления +2 или +3, найдите возможные значения атомной массы металла и определите, какой это металл.

#### Вопросы и задачи

1. Сформулируйте закон Авогадро и следствия, вытекающие из него.
2. Что такое абсолютная и относительная плотность газов и какова их связь с молекулярными массами.
3. Определите объем 200 г водорода при 740 мм рт. ст. и 27° С.

4. Определите массу  $1 \text{ м}^3$  воздуха при нормальных условиях (н. у.).
5. В замкнутых сосудах при н. у. находятся одинаковые (по массе) количества водорода, кислорода, двуокиси углерода. Как определить содержимое каждого сосуда?
6. Вычислите массу молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .
7. Определите, сколько молекул газа находится в сосуде объемом  $10 \text{ л}$  при  $57^\circ \text{ С}$  и  $0,27 \text{ атм}$ .
8. Определите молекулярную массу вещества в газообразном состоянии, если известно, что масса  $250 \text{ мл}$  его при  $87^\circ \text{ С}$  и  $700 \text{ мм рт.ст.}$  составляет  $0,225 \text{ г}$ .
9. Определите массу кислорода в баллоне объемом  $40 \text{ л}$ . Давление в баллоне при  $20^\circ \text{ С}$  равно  $150 \text{ атм}$ .
10. Определите массу паров воды, содержащихся в  $1 \text{ л}$  воздуха, выдыхаемого человеком, если давление насыщенного водяного пара при  $37^\circ \text{ С}$  составляет  $47 \text{ мм рт. ст.}$
11. Вдыхаемый воздух содержит  $20,9\%$  кислорода,  $79\%$  азота и  $0,03\%$  двуокиси углерода; выдыхаемый воздух содержит  $16,3\%$  кислорода,  $79,7\%$  азота и  $4\%$  двуокиси углерода (по объему, в расчете на сухой воздух). Определите парциальное давление газов во вдыхаемом и выдыхаемом воздухе, приняв общее давление этих газов для вдыхаемого воздуха  $740 \text{ мм рт. ст.}$ , а для выдыхаемого —  $710 \text{ мм рт. ст.}$
12. Альвеолярный воздух содержит  $14,5\%$  кислорода,  $80\%$  азота и  $5,5\%$  двуокиси углерода (по объему). Определите парциальное давление этих газов, если общее давление составляет  $740 \text{ мм рт. ст.}$ , а давление паров воды в данных условиях  $47 \text{ мм рт. ст.}$
13. Какое количество водорода выделится в результате взаимодействия  $9 \text{ г}$  алюминия с избытком соляной кислоты, с избытком водного раствора щелочи?
14. Какое количество оксида получится при окислении  $9 \text{ г}$  алюминия?
15. Эквивалент оксида равен  $28$ . Вычислите эквивалент металла.
16. Вычислите эквивалент фосфорной кислоты при реакциях обмена, в результате которых образуются кислые и нормальные соли.
17. Исходя из молекулярных масс  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , вычислите их эквивалент.

## Глава IV

### РАСТВОРЫ

#### § 7. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Раствором называется гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы. Они представляют собой ту среду в живых

организмах, в которой протекают все жизненно важные процессы. Плазма крови, лимфа, внутриклеточная жидкость, желудочный сок — все это растворы, каждый из которых содержит ряд веществ. Лекарства часто применяются в виде растворов (для инъекций, микстуры). Если же они применяются в твердом виде, то обязательно учитывается их способность растворяться. Нерастворимое вещество действовать в качестве лекарства не может. Образцы веществ и различные пробы для проведения химических, а также клинических анализов, как правило, переводят в раствор.

Важнейшей характеристикой раствора является концентрация, т. е. относительное содержание растворенного вещества. Рассмотрим наиболее употребительные способы выражения концентрации растворов.

*Процентная концентрация* ( $c\%$ ) — отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора, выраженное в процентах, или количество граммов растворенного вещества в 100 г раствора:

$$c\% = \frac{m_B}{m_A + m_B} 100\%,$$

где  $m_B$  — масса растворенного вещества В;  $m_A$  — масса растворителя А.

*Молярная доля* — отношение числа молей растворенного вещества к сумме молей всех компонентов в растворе:

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{m_B/M_B}{(m_A/M_A) + (m_B/M_B)},$$

где  $M$  — грамм-молекулярная масса;  $n$  — количество молей (вещества В и растворителя А).

**Пример.** Сколько молей метанола приходится на 100 молей раствора в 10%-ном растворе метанола?

**Решение.** Рассчитаем молярную долю метанола. 100 г раствора содержат 10 г метанола и 90 г воды, отсюда  $n_B = 10/32 = 0,312$ ;  $n_A = 90/18 = 5$ , где  $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 32$ ,  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ . Находим

$$N_B = 0,312/(5 + 0,312) = 0,059.$$

Следовательно, на 100 молей раствора приходится 5,9 молей метанола.

*Молярная концентрация, или молярность* ( $M$ ), — количество молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$M = n/(VM),$$

где  $m$  — масса растворенного вещества, г;  $V$  — объем раствора, л.

При одинаковой молярной концентрации равные объемы растворов различных веществ содержат одинаковое число молекул. Молярность легко вычислить, зная процентную концентрацию и плотность раствора.

100 г раствора содержат  $c$  г вещества и имеют объем (в литрах)  $V = 100/\rho \cdot 1000$ , следовательно,

$$M = \frac{c}{\frac{1}{10} \rho M} = \frac{10cp}{M},$$

где  $\rho$  — плотность раствора, г/мл.

*Нормальная концентрация, или нормальность (N)*, — количество грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$N = m/(VЭ).$$

Так как химические вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах (закон эквивалентов), то растворы одинаковой нормальности реагируют в равных объемах. В общем случае объемы растворов прореагировавших веществ обратно пропорциональны их нормальностям:

$$V_1/V_2 = N_2/N_1, \quad N_1V_1 = N_2V_2.$$

Очень важно уяснить, что произведение  $NV$  — общее количество грамм-эквивалентов растворенного вещества в объеме раствора  $V$ . Если известна процентная концентрация раствора, то нормальность рассчитывают по формуле

$$N = 10c_{\%}\rho/Э.$$

Легко установить также зависимость между молярностью и нормальностью раствора. Произведения  $NЭ$  и  $MM$  представляют собой массу вещества в 1 л раствора, следовательно,

$$NЭ = MM \quad \text{или} \quad N = MM/Э.$$

*Титр (T)* — количество граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Титр и нормальность связаны простым соотношением:

$$T = NЭ/1000 \quad \text{или} \quad N = T \cdot 1000/Э.$$

Связь между титром и процентной концентрацией устанавливается формулой

$$T = c_{\%}\rho/100.$$

*Моляльность* — количество молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя:

$$c_M = m_B \cdot 1000 / (m_A M_B).$$

### § 8. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Приготовление растворов является одной из важнейших операций в химической практике. Несмотря на довольно широкое применение в технике неводных растворов, основным растворителем остается вода. Растворы следует готовить только на дистиллированной воде, в особых случаях применяют бидистиллят.

Чаще всего растворы готовят из рассчитанных количеств отдельных компонентов. При этом обычно твердые вещества берут по массе, а жидкие — по объему. Для приготовления растворов приблизительной концентрации навеску вещества берут на теххимических весах, требуемый объем растворителя отмеривают с помощью мерного цилиндра и ведут растворение в стакане или в склянке, в которой предполагается хранить раствор. Иногда растворение проводят в мерном цилиндре, прибавляя растворитель до требуемого объема раствора.

Массу растворяемого вещества, необходимую для приготовления определенного количества раствора заданной процентной концентрации, рассчитывают по формулам:

$$m_B = c\% m / 100, \quad (1)$$

$$m_B = c\% V \rho / 100, \quad (2)$$

где  $m$  — масса раствора, г;  $V$  — объем раствора, мл;  $\rho$  — его плотность, г/мл. В первом случае массу воды, которая требуется для приготовления заданного раствора, определяют по разности:  $m_A = m - m_B$ .

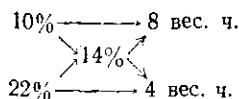
Если для растворения применяют твердое вещество, содержащее кристаллизационную воду, то его массу находят по формуле

$$m_B = c\% V \rho M_1 / (100 M_2),$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — молекулярные массы кристаллогидрата и безводного вещества соответственно.

Часто бывает необходимо приготовить раствор определенной концентрации разбавлением более концентрированного раствора или смешением растворов большей и меньшей концентрации. В этих случаях удобно применять правило смешения.

**Пример 1.** Приготовить 100 г 14%-ного раствора NaCl из 22%-ного ( $\rho = 1,168$  г/мл) и 10%-ного ( $\rho = 1,073$  г/мл) растворов этой соли. Решение. Весовое соотношение исходных растворов находим по правилу смешения



Из схемы видно, что если взять 8 г 10%-ного и 4 г 22%-ного растворов, то будет получено 12 г 14%-ного раствора. Составляем пропорцию:

на 12 г 14%-ного раствора нужно 8 г 10%-ного и 4 г 22%-ного  
 » 100 » » »  $x$  » » «  $y$  » »

Отсюда  $x = 100 \cdot 8/12 = 66,7$  г,  $y = 100 \cdot 4/12 = 33,3$  г.

Разделив массы растворов на их плотности, получим: для приготовления 100 г 14%-ного раствора NaCl требуется 62 мл 10%-ного и 28,5 мл 22%-ного растворов.

**Пример 2.** Приготовить 100 мл 0,15 н. раствора из 3 н. раствора. Решение. В данном случае удобно воспользоваться соотношением

$$N_1V_1 = N_2V_2,$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — нормальности;  $V_1$  и  $V_2$  — объемы исходного и конечного растворов соответственно. Отсюда

$$V_1 = N_2V_2/N_1 = 0,15 \cdot 100/3 = 5 \text{ мл.}$$

Для приготовления 100 мл 0,15 н. раствора нужно взять 5 мл 3 н. раствора и 95 мл растворителя.

## § 9. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Концентрацию растворов нелетучих веществ можно определить по массе сухого остатка после полного испарения растворителя из взятого объема раствора. При достаточно высокой концентрации растворов такие определения могут быть довольно точными; однако они включают ряд длительных и трудоемких операций, поэтому их продолжительность составляет не менее 2—3 ч.

Наиболее быстро концентрация раствора может быть определена из зависимости состав — свойство раствора. Например, от концентрации зависит плотность растворов, обычно она возрастает с повышением концентрации.

Для растворов многих употребительных веществ составлены специальные таблицы плотности (см. табл. 4 приложения), по которым находят соответствующие концентрации. Если измеренная величина плотности в таблице отсутствует, то концентрацию раствора находят методом интерполяции. Интерполяция — это определение промежуточного значения переменной величины по двум крайним значениям. Предположим, что зависимость плотности раствора от концентрации носит линейный

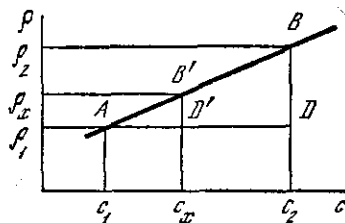


Рис. 12. Нахождение концентрации раствора методом интерполяции

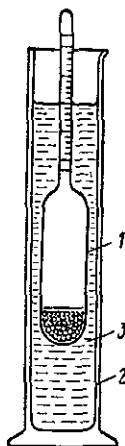


Рис. 13. Определение плотности раствора ареометром:

1 — ареометр; 2 — цилиндр; 3 — раствор

характер (рис. 12). Из подобия треугольников  $ADB$  и  $AD'B'$  следует, что

$$\frac{AD'}{AD} = \frac{D'B'}{DB} \quad \text{или} \quad \frac{c_x - c_1}{c_2 - c_1} = \frac{\rho_x - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1},$$

отсюда

$$c_x = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{\rho_x - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1},$$

где  $\rho_x$ ,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — измеренная и ближайшие табличные значения плотности;  $c_x$ ,  $c_1$  и  $c_2$  — соответствующие им концентрации.

**Пример.** Плотность раствора NaCl при 20° С равна 1,0690 г/мл. Найти его концентрацию.

**Решение.** Ближайшие значения плотности в табл. 4 приложения: 1,0559 для 8%-ого и 1,0707 для 10%-ого растворов.

Подставляем численные величины в формулу:

$$c = 8 + 2 \frac{1,0690 - 1,0559}{1,0707 - 1,0559} = 9,77\%.$$

Концентрацию раствора можно найти также по графику, построенному на основе табличных данных.

Плотность раствора наиболее просто может быть определена с помощью ареометра. Этот прибор (рис. 13) представляет собой стеклянную трубку, нижняя часть которой заполнена свинцовой дробью, ртутью или другим тяжелым веществом. Внутри ареометра имеется шкала с делениями, показывающими значения плотности. В химических лабораториях имеются наборы ареометров для измерения плотности в различных интервалах. Во всех случаях ареометр погружается в жидкость тем глубже, чем меньше ее плотность. Поэтому деление, соответствующее наибольшему для данного ареометра значению плотности, находится в нижней части шкалы и, наоборот, деление, соответствующее наименьшему значению плотности, находится в верхней части шкалы.

## **Работа 6. Определение процентной концентрации раствора**

**Опыт 1. По массе остатка после испарения растворителя.** Получают склянку с раствором соли и записывают ее номер. Взвешивают на токсхимических весах сухой чистый бюкс или маленькую фарфоровую чашку. Сухой пипеткой отбирают из склянки 10 мл исследуемого раствора. Взвешивают бюкс с раствором и помещают его в сушильный шкаф, выдерживая до полного удаления воды при 90° С. Не допускают кипения раствора: оно приводит к потерям вещества за счет разбрызгивания. После удаления воды увеличивают температуру до 100° С и сушат соль еще 30 мин. Охлаждают бюкс до комнатной температуры и взвешивают его. Повторяют операцию высушивания при 150° С еще в течение 10 мин, снова охлаждают и взвешивают. Определение можно считать законченным, если результаты двух последних взвешиваний будут отличаться не более чем на 0,02 г.

На основе полученных данных рассчитывают концентрацию исследуемого раствора. Данные опыта и результаты записывают по форме:

Объем мерной пипетки, мл  
Масса бюкса, г  
Масса бюкса с раствором, г  
Масса раствора, г  
Масса бюкса с сухим остатком, г:  
1-е взвешивание  
2-е взвешивание  
Масса остатка, г  
Концентрация исследуемого раствора, % и моль/л

**Опыт 2. По плотности.** Пока в сушильном шкафу идет испарение воды, ознакомьтесь с устройством ареометра, выясните цену большого и малого делений. Обратите внимание, при какой температуре откалиброван ареометр.

Наливают около 100 мл исследуемого раствора в высокий цилиндр, в котором будет проводиться определение плотности, и сухим термометром измеряют его температуру. Если температура окажется ниже или выше 20° С, помещают цилиндр в высокий стакан с теплой или холодной водопроводной водой и, помещивая раствор стеклянной палочкой, доводят его до нужной температуры.

В цилиндр с исследуемым раствором осторожно опускают ареометр, придерживая его рукой, пока не убеждаются в том, что ареометр свободно плавает в растворе (если ареометр опускается на дно или выталкивается из раствора, его надо заменить). После того как ареометр остановится, производят отсчет. Следят, чтобы во время отсчета ареометр не касался стенок цилиндра. Деление, против которого находится верхний край мениска жидкости, соответствует плотности раствора. Во время отсчета глаз должен находиться на уровне мениска. С помощью ареометра плотность определяется с точностью  $\pm 0,003$ . Повторяют определение еще 2 раза. Для этого, приподняв ареометр на 1—2 см, опускают его и снова снимают показания. Находят среднее арифметическое трех измерений. Раствор выливают в склянку. Ареометр моют, обсушивают фильтровальной бумагой и кладут в футляр. По найденной плотности раствора определяют концентрацию (см. пример). Данные опыта и результаты записывают по форме:

Плотность раствора, измерения:  
1-е  
2-е  
3-е  
среднее

Ближайшие табличные значения плотности и соответствующие им процентные концентрации:

$$\begin{array}{ll} \rho_1 \text{ —} & c_1 \text{ —} \\ \rho_2 \text{ —} & c_2 \text{ —} \end{array}$$

Процентная концентрация исследуемого раствора

Сравнивают значения процентной концентрации, найденные двумя способами.

### **Работа 7. Приготовление раствора промежуточной концентрации из растворов большей и меньшей концентрации**

Получают задание, например: приготовить 150 г 8%-ного раствора  $\text{CaCl}_2$  из 5 и 12%-ного растворов.

По правилу смешения находят массы исходных растворов и рассчитывают их объемы. Эти объемы отмеривают цилиндрами и смешивают в стакане. Определяют плотность полученного раствора с помощью ареометра и по табл. 4 приложения находят его процентную концентрацию. В случае необходимости используют метод интерполяции. Сравнивают найденную концентрацию с заданной. Данные опыта и результаты записывают по форме:

Процентные концентрации исходных растворов и их плотности:

$$\begin{array}{ll} c_1 \text{ —} & \rho_1 \text{ —} \\ c_2 \text{ —} & \rho_2 \text{ —} \end{array}$$

Концентрация конечного раствора, %

Масса или объем конечного раствора, г или мл

Объемы исходных растворов, мл

Плотность конечного раствора, измерения:

1-е  
2-е  
3-е  
среднее

Концентрация, соответствующая найденной плотности

### **Работа 8. Определение процентного содержания растворимого вещества в смеси с нерастворимым**

На технoхимических весах отвешивают около 5 г тонкоизмельченной смеси растворимого хлорида ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и т. д.) с речным песком на часовом стекле. Переносят навеску в тонкостенный стакан емкостью

около 100 мл. Дистиллированной водой из промывалки обмывают часовое стекло над стаканом. Приливают к смеси еще немного воды (всего 30—35 мл) и нагревают на маленьком пламени горелки через асбестовую сетку почти до кипения. Вставляют складчатый фильтр в воронку и смачивают его водой из промывалки, подставляют под воронку коническую колбу емкостью около 150 мл. Горячий раствор соли медленно и осторожно по стеклянной палочке сливают с осадка на фильтр. Во избежание прорыва бумажного фильтра следят, чтобы песок не попадал на него.

К остатку в стакане приливают еще 15—20 мл дистиллированной воды, снова нагревают смесь и фильтруют раствор. Эту операцию повторяют еще 2—3 раза, пока вытекающий из воронки раствор — фильтрат — будет давать отрицательную реакцию на анион хлора. Общий объем фильтрата не должен превышать 100 мл, так как в противном случае раствор будет слишком разбавленным и при измерении его плотности будет допущена ошибка. Качественную реакцию на анион  $\text{Cl}^-$  с раствором  $\text{AgNO}_3$  проводят с каплей фильтрата на часовом стекле, которое ставят на темную поверхность, чтобы лучше увидеть белый осадок.

После окончания фильтрования переливают фильтрат из конической колбы в мерный цилиндр, ополаскивают колбу небольшим количеством воды ( $\sim 5$  мл), которую также сливают в цилиндр. Измеряют температуру раствора в мерном цилиндре. Если она окажется отличной от  $20^\circ\text{C}$ , ставят цилиндр в высокий стакан с теплой или холодной водопроводной водой и, помещивая раствор, доводят его до  $20^\circ\text{C}$ . Записывают объем раствора. Затем определяют плотность раствора с помощью ареометра. По табл. 4 приложения находят процентную концентрацию полученного раствора; в случае необходимости используют метод интерполяции.

По объему, плотности и процентной концентрации раствора рассчитывают содержание в нем сухой соли и ее процентное содержание в исходной смеси. Результат проверяют у преподавателя, находят абсолютную и относительную ошибки определения. Данные опыта и результаты записывают по форме:

Масса часового стекла, г

Масса часового стекла с исследуемой смесью, г

Масса смеси, г  
 Объем полученного раствора, мл  
 Плотность полученного раствора, измерения:  
     1-е  
     2-е  
     3-е  
     среднее  
 Концентрация полученного раствора, %  
 Масса полученного раствора, г  
 Масса соли в растворе, г  
 Содержание соли в исходной смеси, %  
 Отклонение результата опыта

### Вопросы и задачи

1. Дайте определение понятий: эмульсия, коллоидный раствор, истинный раствор. К какому типу дисперсных систем относятся кровь, лимфа, моча?

2. В чем сущность физической теории растворов; гидратной теории Д. М. Менделеева?

3. Какие вещества называются гидратами и какие кристалло-гидратами?

4. Перечислите способы выражения концентрации растворов.

5. Для растворов каких веществ молярная и нормальная концентрации совпадают? Приведите примеры.

6. Сколько граммов воды и миллилитров спирта ( $\rho = 0,8$  г/мл) необходимо для приготовления 200 г 5%-ной водной тинктуры?

7. Введение в организм человека  $3 \cdot 10^{-6}$  г адреналина вызывает учащение пульса. Определите действующую в организме концентрацию адреналина (%). Средняя масса человека 70 кг.

8. Сколько литров  $\text{NH}_3$  нужно растворить в 120 мл воды для получения 10%-ного раствора  $\text{NH}_3$ ?

9. В биохимическом анализе для определения сахара в крови необходим 0,45%-ный раствор сульфата цинка, который готовят разбавлением водой исходного 45%-ного раствора. Сколько воды и кристаллического  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  требуется для приготовления 2 кг исходного раствора? Сколько исходного раствора нужно для приготовления 100 г 0,45%-ного раствора?

10. В биохимическом анализе применяется хлорцинковая смесь, которую готовят растворением 50 г  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 250 г  $\text{NaCl}$  в 1 л дистиллированной воды. Рассчитайте процентную концентрацию веществ в этой смеси.

11. Для определения времени рекальцификации кровяной плазмы применяют 0,025 М раствор хлорида кальция ( $\rho \approx 1$  г/мл), который готовят из сухого прокаленного вещества. Сколько  $\text{CaCl}_2$  необходимо для приготовления 250 мл требуемого раствора?

12. Для приготовления 0,025 М раствора хлорида кальция иногда используют 10%-ный раствор  $\text{CaCl}_2$  ( $\rho = 1,04$  г/мл) в ампулах. Сколько миллилитров этого раствора необходимо для приготовления 1 л 0,025 М раствора?

13. В каком количестве воды следует растворить 50 г  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  для получения раствора, содержащего 3% безводной соли?
14. В 100 мл 85%-ного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,7$  г/мл) растворили 8 г  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Рассчитайте процентную концентрацию полученного раствора.
15. Сколько миллилитров 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$  ( $\rho = 1,1$  г/мл) нужно для образования моногидрофосфата натрия при реакции с фосфорной кислотой, содержащейся в 50 мл 40%-ного раствора ( $\rho = 1,26$  г/мл)?
16. Какой объем хлористого водорода, измеренного при 770 мм рт. ст. и  $20^\circ\text{C}$ , требуется для нейтрализации 50 мл 11%-ного раствора  $\text{KOH}$  ( $\rho = 1,1$  г/мл)?
17. Сколько граммов  $\text{CaCO}_3$  можно растворить в 75 мл 15%-ного раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,075$  г/мл)? Какой объем займет выделившийся газ при 750 мм. рт. ст. и  $22^\circ\text{C}$ ?
18. Рассчитайте молярную концентрацию кислорода в воздухе.
19. Каково соотношение между числом молей растворенного вещества и растворителя в 10%-ном водном растворе мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ?
20. К 50 мл 0,6 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  прибавили 80 мл 0,2 М  $\text{BaCl}_2$ . Образовавшийся осадок отфильтровали. Рассчитайте молярную концентрацию солей в полученном растворе. Сколько граммов осадка образовалось?
21. Сколько литров 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно приготовить из 20 мл 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,82$  г/мл)?
22. К 25 мл 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84$  г/мл) прибавили 100 мл воды. Рассчитайте процентную и нормальную концентрации полученного раствора, если его  $\rho = 1,225$  г/мл?
23. Какой объем 0,01 н.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  нужно прибавить к 81 г 2,5%-ного раствора гидрокарбоната кальция для перевода его в среднюю соль?
24. Что такое растворимость? В каких единицах она выражается? От каких факторов зависит?
25. В трех склянках находится насыщенный, ненасыщенный и пересыщенный растворы одного и того же вещества. Определите, в какой из склянок находится тот или иной раствор.
26. Как объяснить возможность существования пересыщенных растворов?
27. Концентрация раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , насыщенного при  $100^\circ\text{C}$ , равна 50,5%, а насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  — 11,1%. Сколько граммов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  выпадает в осадок при охлаждении от  $100$  до  $20^\circ\text{C}$  100 г насыщенного раствора?
28. При охлаждении насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора  $\text{KNO}_3$  до  $10^\circ\text{C}$  выкристаллизовалось 50 г соли. Пользуясь данными растворимости  $\text{KNO}_3$ , рассчитайте, сколько воды и соли было взято для перекристаллизации?
29. Коэффициент абсорбции  $\text{CO}_2$  водой при  $0^\circ\text{C}$  равен 1,71. Рассчитайте процентное содержание  $\text{CO}_2$  в растворе, насыщенном при  $0^\circ\text{C}$  и 8 атм.
30. Коэффициент абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  водой при  $0^\circ\text{C}$  равен 4,62. При каком давлении надо растворить  $\text{H}_2\text{S}$  для получения 2%-ного раствора?

## Глава V

### СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

#### § 10. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНОВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ВЕЩЕСТВ

Давление насыщенного пара растворителя  $p_A$  над раствором нелетучего вещества всегда меньше, чем над чистым растворителем ( $p_A^0$ ) при той же температуре. Согласно закону Рауля относительное понижение давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем равно мольной доле растворенного вещества:

$$\Delta p/p_A^0 = N_B, \quad \text{где } \Delta p = p_A^0 - p_A. \quad (1)$$

Как видно из приведенного уравнения, понижение давления пара над раствором зависит от природы растворителя и температуры (от них зависит  $p_A^0$ ) и не зависит от природы растворенного вещества.

Из закона Рауля вытекают два важных следствия: растворы кипят при более высоких и замерзают при более низких температурах, чем чистый растворитель, причем величины повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания для разбавленных растворов пропорциональны мольной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta t_{\text{кип}}^0 = E c_{\text{м}}, \quad (2)$$

$$\Delta t_{\text{зам}}^0 = K c_{\text{м}}. \quad (3)$$

Величины  $E$  (эбуллиоскопическая постоянная) и  $K$  (криоскопическая постоянная) зависят только от природы растворителя. Они характеризуют  $\Delta t_{\text{кип}}^0$  и  $\Delta t_{\text{зам}}^0$  одномолекулярных растворов. В процессе кипения или замерзания раствора происходит постепенное удаление из него растворителя и, следовательно, повышение концентрации растворенного вещества. Поэтому в отличие от чистых растворителей растворы кипят и замерзают не «в точке», а в некотором температурном интервале. Температурой кипения и замерзания раствора считается температура начала кипения и начала замерзания (кристаллизации) соответственно. На законе Рауля и особенно следствиях из него основаны широко распространенные методы определения молекулярных масс веществ-

неэлектролитов, в том числе различных лекарственных веществ. Обычно молекулярные массы веществ определяют по повышению температуры кипения или понижению температуры замерзания их разбавленных растворов. Соответствующие методы получили название эбуллиоскопия и криоскопия. Как известно,

$$c_{\mu} = m_B \cdot 1000 / (m_A M_B),$$

следовательно,  $\Delta t_{\text{кип}}^{\circ} = E c_{\mu} = E m_B \cdot 1000 / (m_A M_B)$ ,

$$\text{откуда } M_B = E m_B \cdot 1000 / (\Delta t_{\text{кип}}^{\circ} m_A). \quad (4)$$

$$\text{Аналогично } M_B = K m_B \cdot 1000 / (\Delta t_{\text{зам}}^{\circ} m_A). \quad (5)$$

Чем меньше молекулярная масса растворенного вещества и больше эбуллио- или криоскопическая постоянная растворителя, тем больше  $\Delta t_{\text{кип}}^{\circ}$  или  $\Delta t_{\text{зам}}^{\circ}$  и, следовательно, тем больше точность определения молекулярной массы. Для разбавленных растворов высокомолекулярных соединений (ВМС)  $\Delta t_{\text{кип}}^{\circ}$  и  $\Delta t_{\text{зам}}^{\circ}$  слишком малы, поэтому определить молекулярные массы ВМС методами эбуллио- и криоскопии почти невозможно.

В случае недостаточно растворимых соединений обычно применяют эбуллиоскопический метод, так как растворимость большинства соединений увеличивается с повышением температуры. Однако многие органические вещества подвергаются при кипячении химическим превращениям.

Для определения молекулярной массы хорошо растворимых веществ предпочитают применять криоскопический метод, так как уменьшается вероятность разложения веществ в растворе. Кроме того, криоскопические постоянные растворителей обычно значительно больше эбуллиоскопических (табл. 3). Поэтому  $\Delta t_{\text{зам}}^{\circ} > \Delta t_{\text{кип}}^{\circ}$ , а большая величина измеряется с большей точностью.

Обычно  $\Delta t_{\text{зам}}^{\circ}$  или  $\Delta t_{\text{кип}}^{\circ}$  составляет всего 1—2°. Для измерения температур замерзания или кипения растворов и растворителей применяют так называемый дифференциальный термометр Бекмана. Он отличается от обычного термометра градуировкой шкалы, позволяющей измерять температуру с точностью до 0,01°, и запасным верхним резервуаром, при помощи которого можно менять количество ртути в основном нижнем резервуаре, значительно расширяя тем самым диапазон измеряемых

температур. Таким образом, в отличие от обычных термометров, которые калибруются на заводе, шкала термометра Бекмана является условной и мобильной. Переводя некоторое количество ртути из нижнего резервуара в верхний или наоборот, термометр Бекмана настраивают на нужный температурный интервал.

Таблица 3

Криоскопические и эбуллиоскопические постоянные  
некоторых растворителей

Растворитель	$K$ , град/моль	$E$ , град/моль
Вода . . . . .	1,86	0,52
Бензол . . . . .	5,2	2,57
Этиловый спирт . . . . .	—	1,16
Диэтиловый эфир . . . . .	—	2,12

Молекулярная масса растворенного вещества может быть рассчитана и по результатам измерения осмотического давления раствора ( $\pi$ ). По закону Вант-Гоффа осмотическое давление растворов неэлектролитов пропорционально молярной концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре:

$$\pi = RT. \quad (6)$$

Следует отметить, что осмотические давления даже разбавленных растворов весьма велики. Так, если в 22,4 л раствора содержится 1 моль вещества, то при 0° С осмотическое давление этого раствора равно 1 атм. Соответственно, осмотическое давление одномолярного раствора при 0° С равно 22,4 атм.

Расчетная формула молекулярной массы по осмотическому давлению получается из уравнения (6) после подстановки в него развернутого выражения для молярности:

$$\pi = \frac{m_B}{M_B V} RT, \quad (7)$$

отсюда  $M_B = \frac{m_B}{\pi V} RT$ .

В отличие от  $\Delta t_{\text{кип}}^\circ$  и  $\Delta t_{\text{зам}}^\circ$  осмотическое давление является достаточно точно измеримой величиной даже для разбавленных растворов высокомолекулярных соеди-

нений. Поэтому определение молекулярных масс ВМС измерением осмотического давления их растворов получило особенно широкое распространение. Например, рассмотрим 0,5%-ные растворы двух веществ с молекулярными массами 250 и 10 000. Для первого раствора  $\Delta t_{\text{зам}}^{\circ} = 0,038^{\circ}$  и  $\pi = 361$  мм рт. ст. Для второго раствора  $\Delta t_{\text{зам}}^{\circ} = 0,00095^{\circ}$  и  $\pi = 9,1$  мм рт. ст. Из этих данных видно, что для раствора высокомолекулярного соединения измерить понижение температуры замерзания практически невозможно, но осмотическое давление остается еще вполне измеримой величиной.

### Работа 9. Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом

Получают склянку с водным раствором вещества-неэлектролита (сахара, глюкозы, мочевины и т. п.) известной процентной концентрации и прибор для криоскопических измерений (рис. 14). Прибор состоит из стеклянной пробирки 1, закрытой пробкой, в которую вставлен дифференциальный термометр Бекмана 2 и металлическая мешалка 3. Термометр Бекмана заранее настроен таким образом, что при  $0^{\circ}\text{C}$  мениск ртути находится в интервале  $1,75-2,25^{\circ}$ . При помощи резиновой прокладки пробирка 1 помещается в другую, более широкую пробирку 4, которая служит муфтой для предотвращения переохлаждения. Пробирка с муфтой помещается в толстостенный стакан 5 для охлаждающей смеси, в котором установлена мешалка 6 и термометр 7.

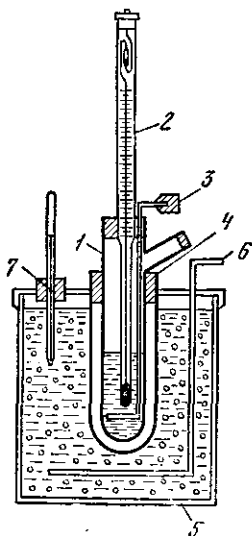


Рис. 14. Схема прибора для определения температуры замерзания

В толстостенный стакан со снегом или мелкими кусками льда добавляют поваренную соль и перемешивают. Охлаждающая смесь должна заполнять стакан примерно на  $\frac{3}{4}$  его объема. По термометру следят, чтобы температура смеси держалась около  $-6^{\circ}\text{C}$ . В пробирку 1 наливают такое количество дистиллированной воды,

чтобы полностью покрыть резервуар термометра, закрывают ее пробкой, вставляют в муфту и погружают в охлаждающую смесь. Непрерывно помешивая воду мешалкой 3, следят за изменением температуры. Обычно в этом опыте температура опускается немного ниже точки замерзания воды. Затем начинается кристаллизация, выделяется теплота и столбик ртути резко поднимается вверх. Отмечают максимальную температуру, которая и является истинной температурой замерзания воды при данной настройке термометра Бекмана. Записывают ее в журнал с точностью до  $0,005^\circ$ . Вынимают пробирку из муфты и, подогревая ее рукой, растворяют образовавшиеся кристаллы льда. Снова опускают пробирку в муфту и повторяют определение. Опыт следует проделать несколько раз, пока результаты будут отличаться друг от друга не более чем на  $0,005^\circ$ .

Вынимают пробирку из муфты и досуха протирают ее изнутри свернутой фильтровальной бумагой. Наливают в пробирку полученный раствор и определяют его температуру замерзания. Повторяют опыт 3—4 раза. Следует иметь в виду, что при сильном переохлаждении фактическая кристаллизация жидкости происходит при температуре более низкой, чем температура начала замерзания. Таким образом, сильное переохлаждение может привести к ошибкам в определении понижения температуры замерзания и, следовательно, молекулярной массы. Данные опытов и результаты записывают по форме:

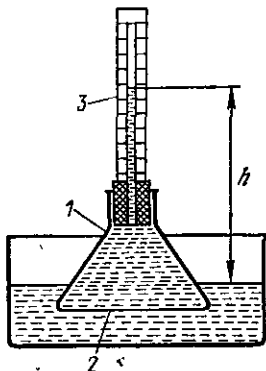
Концентрация полученного раствора, %  
 Температура замерзания воды по термометру Бекмана:  
     1-е определение  
     2-е определение и т. д.  
 Температура замерзания раствора по термометру Бекмана:  
     1-е определение  
     2-е определение и т. д.  
 Понижение температуры замерзания раствора  $\Delta t_{\text{зам}}^\circ$   
 Моляльность раствора  $c_{\text{м}} = \Delta t_{\text{зам}}^\circ / 1,86$   
 Молекулярная масса вещества  $M = c_{\text{м}} \cdot 1000 / (100 - c_{\text{м}}) \cdot c_{\text{д}}$   
 Истинная молекулярная масса вещества  
 Отклонение результата опыта

## Работа 10. Наблюдение явления осмоса

Прибор для наблюдения явления осмоса (рис. 15) состоит из склянки без дна 1, широкое отверстие которой затянато целлофановой пленкой 2, а узкое — закрыто

резиновой пробкой с вставленной в нее длинной стеклянной трубкой 3.

Наполняют сосуд раствором сахара определенной концентрации, подкрашенным красной краской, закрывают пробкой с трубкой и погружают в ванну с дистиллированной водой (не до дна!), закрепив сосуд лапкой на штативе. Записывают в лабораторный журнал наблюдаемое явление и его краткое объяснение. Рассчитывают, до какой высоты  $h$  может подняться жидкость в осмометре.



### Вопросы и задачи

1. Какие свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества? Какое из них не зависит также от природы растворителя?

2. Для каких растворов точно выполняются законы Рауля и Вант-Гоффа?

3. Какой пар называется насыщенным? От каких факторов зависит давление насыщенного пара?

4. Каково давление пара 10%-ного водного раствора сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  при  $100^{\circ}C$ ?

5. При  $20^{\circ}C$  давление водяного пара равно 17,5 мм рт. ст. Сколько граммов мочевины  $CO(NH_2)_2$  нужно растворить в 90 г  $H_2O$ , чтобы понизить давление пара на 1 мм рт. ст.?

6. Каков физический смысл эбуллио- и криоскопической постоянных? От каких факторов они зависят?

7. Сколько граммов глюкозы нужно растворить в 270 г воды для понижения температуры замерзания на  $1^{\circ}$ ? Для повышения температуры кипения на  $1^{\circ}$ ? Криво- и эбуллиоскопические постоянные воды см. в табл. 3.

8. Смесь, содержащая 0,1 г ПАСК (противотуберкулезное средство — парааминосалициловая кислота) и 2 г камфоры, плавится при  $165^{\circ}C$ . Найти молекулярную массу ПАСК, если температура плавления камфоры  $178^{\circ}C$ , а ее криоскопическая постоянная равна 40 град/моль.

9. Раствор, содержащий 1,2 г аспирина  $C_9H_8O_3$  и 20 г диоксана, замерзает при  $10,43^{\circ}C$ . Определите криоскопическую постоянную диоксана. Температура плавления диоксана  $12^{\circ}C$ .

10. Понижение температуры замерзания плазмы крови равно  $0,56^{\circ}$ . Рассчитайте количество воды, которое необходимо добавить к 100 мл 12%-ного раствора глюкозы ( $\rho = 1,046$  г/мл) для получения раствора, изотоничного крови при  $37^{\circ}C$ .

Рис. 15. Прибор для наблюдения явления осмоса

11. Понижение температуры замерзания плазмы крови равно  $0,56^\circ$ . Вычислите количество хлорида натрия, которое следует растворить в 1 л воды для приготовления раствора, изотоничного крови при  $37^\circ\text{C}$ .

12. При растворении 1,5 г фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в 10 г этилового спирта температура кипения повысилась на  $0,185^\circ$ . Определите эбуллиоскопическую постоянную спирта.

13. Определите формулу вещества, содержащего 40% углерода, 6,66% водорода и 53,33% кислорода, если 2%-ный водный раствор этого вещества замерзает при  $-0,21^\circ\text{C}$ .

14. Температура кипения 3%-ного раствора серы в бензоле на  $0,31^\circ$  выше температуры кипения чистого бензола. Из скольких атомов состоит молекула серы в растворе? Эбуллиоскопическую постоянную бензола см. в табл. 3.

15. В чем заключается явление осмоса? Что такое осмотическое давление? Какие растворы называются изотоническими, гипотоническими, гипертоническими?

16. Осмотическое давление водного раствора, содержащего 5,4 г/л глюкозы, при  $25^\circ\text{C}$  равно 0,733 атм. Найдите величину  $R$  в уравнении Вант-Гоффа.

17. В каком объеме раствора должен содержаться 1 моль неэлектролита, чтобы осмотическое давление раствора было равно 1 атм?

18. Концентрация хлорида натрия в среде, окружающей клетку, при которой начинается гемолиз, является мерой осмотической стойкости (резистентности) эритроцитов. У эритроцитов человека гемолиз начинается в 0,4%-ном растворе хлорида натрия, а в 0,34%-ном растворе разрушаются все эритроциты. Каково осмотическое давление этих растворов при  $37^\circ\text{C}$ ?

19. Каков физический смысл изотонического коэффициента? Как он связан со степенью диссоциации?

20. В 1 мл 0,1 М HF содержится  $6,9 \cdot 10^{18}$  частиц растворенного вещества — молекул и ионов. Определите изотонический коэффициент и степень диссоциации HF в данном растворе.

21. Сколько частиц растворенного вещества (молекул и ионов) содержится в 1 мл 0,01 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , если ее степень диссоциации в данном растворе равна 4,2%?

22. При растворении 1 моля  $\text{KNO}_3$  в 1 л воды температура замерзания понизилась на  $3,01^\circ$ . Определите кажущуюся степень диссоциации  $\text{KNO}_3$  в данном растворе.

23. Растворы, содержащие в равном количестве воды: первый — 0,5 моля глюкозы и второй — 0,2 моля  $\text{CaCl}_2$  кипят при одинаковой температуре. Определите кажущуюся степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  в этом растворе.

24. Температура замерзания кровяной сыворотки равна  $-0,56^\circ\text{C}$ . Рассчитайте молярную концентрацию солей в крови, условно считая все соли бинарными и полностью распадающимися на ионы по схеме:  $\text{KA} \rightarrow \text{K}^+ + \text{A}^-$ . Наличие в сыворотке неэлектролитов во внимание не принимать.

25. Осмотическое давление 0,1 н.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при  $0^\circ\text{C}$  равно 2,69 атм. Определите кажущуюся степень диссоциации  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в этом растворе.

26. В чем заключается явление плазмолиза и гемолиза?

27. Рассчитайте осмотическое давление физиологического раствора — 0,86%-ного раствора  $\text{NaCl}$  при  $37^\circ\text{C}$ . Степень диссоциации  $\text{NaCl}$  принять за 1.

28. По величине осмотического давления, найденной в предыдущей задаче, рассчитайте молярные концентрации веществ в крови, если известно, что  $1/4$  осмотического давления крови вызвана присутствием незлектролитов, а  $3/4$  — солями, полностью распадающимися на 2 иона.

29. Осмотическое давление плазмы крови человека при  $37^\circ\text{C}$  составляет 7,7 атм. Какое количество сахарозы следует взять для приготовления 0,5 л раствора, изотоничного крови?

30. В физиологических экспериментах и клинической практике широко используется физиологический раствор Тироде, который имеет состав (в г на 1 л воды): 8,0 хлорида натрия, 0,2 хлорида калия, 0,2 хлорида кальция, 0,1 гидрокарбоната натрия, 0,1 хлорида магния, 0,05 дигидрофосфата натрия, 1,0 глюкозы. Рассчитайте осмотическое давление этого раствора при  $37^\circ\text{C}$ . Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

## Глава VI

### ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Все процессы, имеющие значение в химии, — химические реакции, реакции диссоциации, растворение и кристаллизация, фазовые переходы — сопровождаются различными энергетическими эффектами. Скрытая энергия вещества может выделяться в виде механической, световой, электрической или тепловой энергии. Столь же часто происходит и обратный переход различных видов энергии в скрытую энергию вещества. Механическая, электрическая и световая энергия, в свою очередь, легко и полностью переходят в теплоту. Поэтому для энергетической характеристики химических процессов наиболее целесообразно измерять тепловые эффекты ( $Q$ ). Величина  $Q$  зависит от природы происходящего процесса, состояния исходных и полученных веществ и условий протекания процесса.

Для процесса, протекающего при постоянной температуре и объеме, тепловой эффект по абсолютной величине равен изменению внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ). Следует помнить, что  $\Delta U$  считается положительным, если внутренняя энергия возрастает, а  $Q$  считается положительным, если теплота выделяется. Поэтому  $Q_v = -\Delta U$ . Для процесса, протекающего при постоянной температуре и давлении, тепловой эффект  $Q_p = -\Delta H$ , где  $\Delta H$  — изменение энтальпии системы.

Тепловые эффекты процессов всегда относятся к превращению или образованию 1 моля вещества при стандартных условиях:  $p = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 298 \text{ К}$ .

### § 11. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Определение тепловых эффектов химических процессов является задачей термохимии. Термохимические методы имеют большое значение не только в химических, но и в медико-биологических науках. Энергия, необходимая живым организмам для совершения работы, поддержания постоянной температуры тела и т. д., получается за счет экзотермических реакций окисления, протекающих в клетках. Запас окисляющихся веществ (углеводов, жиров) постоянно возобновляется при приеме пищи. Пищевые рационы, необходимые человеку при различных условиях труда и жизни, определяются с учетом теплотворной способности пищевых продуктов.

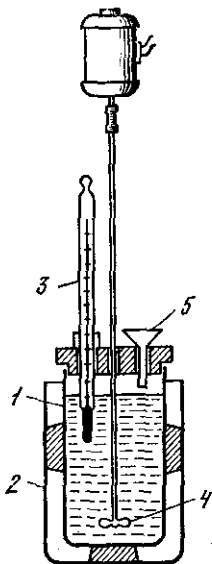


Рис. 16. Схема калориметра

Для определения тепловых эффектов служат специальные приборы, называемые калориметрами. Калориметр состоит из сосуда для проведения химической реакции, погруженного в емкость с водой, которая поглощает большую часть выделяющейся при реакции теплоты. По изменению температуры воды, ее массе и удельной теплоемкости вычисляют общее количество теплоты, которое затем пересчитывают на один моль реагирующего вещества или продукта реакции, что и дает тепловой эффект.

Часто применяется калориметр, в котором для проведения реакции служит толстостенный, герметически закрывающийся металлический сосуд — калориметрическая бомба. В подобных калориметрах определяют обычно теплоты сгорания веществ. В сосуд помещают пробу вещества и кислород под давлением. Реакция в смеси инициируется искрой, создаваемой электрическим

током. Этим методом была определена, в частности, теплотворная способность различных пищевых продуктов.

Несколько другие типы калориметров (рис. 16) применяются для измерения тепловых эффектов реакций, протекающих в водных растворах. В этом случае теплота реакции передается в основном воде (или забирается у воды), служащей растворителем. Потери теплоты в калориметре по возможности уменьшают, помещая сосуд с раствором 1 во внешнюю оболочку 2. Целесообразно применение в качестве калориметра сосуда Дьюара. Калориметр снабжается точным термометром 3, мешалкой 4 для быстрого достижения однородности раствора и воронкой 5 для введения в сосуд реагирующих веществ. Количество теплоты, выделяющейся в калориметре, определяют по общей теплоемкости ( $C$ ) всех частей калориметра и изменению температуры:  $Q = C\Delta t^\circ$ . Массу реагирующих веществ и воды подбирают таким образом, чтобы изменение температуры было невелико и процесс мог считаться изотермическим.

## **§ 12. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ**

Калориметрическое измерение теплового эффекта возможно не для всякой реакции. Если взаимодействие веществ протекает медленно, то в калориметре становятся значительными потери теплоты, точно учесть которые невозможно. Во многих случаях вещества реагируют не полностью или в системе протекает несколько реакций одновременно, так что выделяющаяся теплота не характеризует какой-то один процесс. Тепловые эффекты таких процессов рассчитываются на основе термохимических законов. Расчетное определение тепловых эффектов позволяет свести к минимуму объем трудоемких калориметрических измерений.

Термохимические законы являются частными выражениями закона сохранения энергии. Особенно важен закон Гесса, так как он позволяет вычислить тепловой эффект любой стадии процесса, если известны тепловые эффекты всех других стадий, и процесса в целом. При использовании закона Гесса процесс удобно представлять графически в виде многоугольника, две соседние вершины которого соответствуют исходному и конечному состоя-

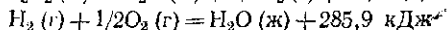
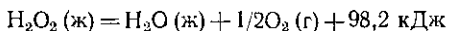
ниям, а остальные вершины — промежуточным состояниям. Вычисление тепловых эффектов реакций по теплотам образования (1) или теплотам сгорания (2) всех веществ, входящих в уравнение реакции, также основано на законе Гесса:

$$\bar{Q} = \sum n \bar{Q}_{\text{обр. пр}} - \sum n \bar{Q}_{\text{обр. исх}}, \quad (1)$$

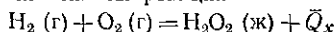
$$\bar{Q} = \sum n \bar{Q}_{\text{сгор. исх}} - \sum n \bar{Q}_{\text{сгор. пр}}. \quad (2)$$

**Пример 1.** Вычислить теплоту образования перекиси водорода.

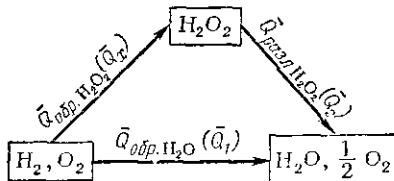
**Решение.** Теплоту образования перекиси водорода нельзя измерить, так как при взаимодействии кислорода и водорода образуется вода. Однако можно измерить теплоту разложения перекиси водорода на воду и кислород и теплоту образования воды:



Для вычисления теплоты реакции



нарисуем треугольник Гесса

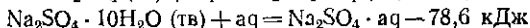
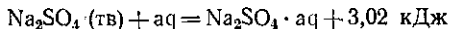


Из треугольника видно, что теплота образования перекиси водорода  $Q_x = Q_1 - Q_2$ . Подставляя численные значения тепловых эффектов отдельных стадий, находим  $Q_x$ :

$$\bar{Q}_x = 285,9 - 98,2 = 187,7 \text{ кДж/моль},$$

**Пример 2.** Вычислить теплоту гидратации безводной соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

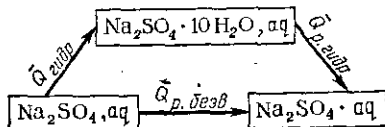
**Решение.** Гидратация солей протекает медленно и обычно приводит к образованию смеси кристаллогидратов. Теплоту гидратации можно вычислить, если известны теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата:



Теплота растворения безводной соли включает теплоту гидратации, поэтому

$$\bar{Q}_{\text{гидр}} = \bar{Q}_{\text{р. безв}} - \bar{Q}_{\text{р. гидр}} = 3,02 - (-78,6) = 81,62 \text{ кДж/моль}.$$

Это также можно вывести из схемы:

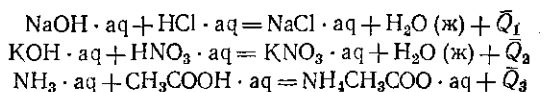


## Работа 11. Определение теплоты нейтрализации

Для выполнения работы используют калориметр (см. рис. 16). Внутренний стакан имеет емкость 0,5 л, внешний — 0,8 л. Цена деления термометра должна составлять 0,1°. Для проведения работы могут быть использованы стаканы меньшего объема, но при этом увеличиваются потери теплоты.

Во взвешенный калориметрический стакан помещают 150 мл 1,0 н раствора щелочи и записывают показание термометра. В отдельный стакан отмеривают 150 мл 1,0 н. раствора кислоты и измеряют его температуру. Затем при работающей мешалке через воронку вливают раствор кислоты в калориметр. Отмечают самую высокую температуру, которую покажет термометр после сливания растворов.

Определение проводят по два раза с сильными кислотами и основаниями и один раз со слабыми, например:



Результаты опытов записывают в таблицу по форме:

Измеряемые величины	NaOH + HCl	KOH + HNO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> COOH
Масса калориметрического стакана $m_1$ , г			
Концентрация растворов, н.			
Объем каждого раствора $V$ , мл			
Температура щелочи $t_{\text{щ}}^{\circ}$			
Температура кислоты $t_{\text{к}}^{\circ}$			
Начальная температура $t_1^{\circ} = 0,5 (t_{\text{щ}}^{\circ} + t_{\text{к}}^{\circ})$			
Температура после нейтрализации $t_2^{\circ}$			
Общая масса растворов $m_2 = 2V\rho$			

По результатам опытов вычисляют теплоты нейтрализации, используя формулу

$$\bar{Q}_n = \Delta t^\circ C / VN,$$

где  $\Delta t^\circ = t_2^\circ - t_1^\circ$ ,  $C = m_1 C_1 + m_2 C_2$ .

Удельную теплоемкость стекла ( $C_1$ ) принять равной 0,753 Дж/г · град, раствора ( $C_2$ ) — 4,184 Дж/г · град, плотность раствора — 1 г/мл. В какой единице необходимо выразить объем, подставляя его в формулу? Сравните полученные величины  $\bar{Q}_n$  с общепринятым значением теплоты нейтрализации. Найдите отклонения результатов первых двух опытов от истинного значения теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Для вычисления ошибки примененного метода и доверительного интервала возьмите результаты аналогичных опытов у 3—4 студентов и проведите их математическую обработку.

### Работа 12. Определение теплоты гидратации карбоната натрия

Во взвешенный калориметрический стакан наливают 300 мл дистиллированной воды. Отвешивают около 7 г безводного карбоната натрия с точностью до 0,01 г. Записывают температуру воды в калориметре и затем при работающей мешалке через воронку (воронка должна быть сухой!) всыпают навеску соли. Отмечают максимальную температуру раствора. Во избежание ошибки целесообразно вести запись показаний температуры через каждые 15 с. Повторяют опыт, взяв навеску кристаллогидрата карбоната натрия около 15 г. В этом опыте отмечают минимальную температуру раствора. Результаты опытов записывают в таблицу по форме:

Измеряемые величины	Безводная соль	Кристаллогидрат
Масса калориметрического стакана		
$m_1$ , г		
Масса воды $m_2$ , г		
Навеска соли $m_3$ , г		
Температура воды $t_1^\circ$		
Температура раствора $t_2^\circ$		

По результатам опытов рассчитывают теплоты растворения, используя формулу

$$Q_{\text{раств}} = \Delta t^{\circ} C M / m_3,$$

где  $\Delta t^{\circ} = t_2^{\circ} - t_1^{\circ}$ ;  $M$  — молекулярная масса соли;  $C = m_1 C_1 + m_2 C_2$ .

Удельную теплоемкость стекла ( $C_1$ ) и раствора ( $C_2$ ) см. в работе 11. Определив теплоты растворения, найдите теплоту гидратации безводного карбоната натрия, руководствуясь примером 2. Напишите термохимическое уравнение гидратации данной соли, нарисуйте треугольник Гесса. Какова величина энтальпии гидратации?

### Работа 13. Определение теплоты осаждения сульфата бария

По уравнению реакции рассчитывают количества сульфата натрия и хлорида бария, необходимые для осаждения приблизительно 25 г сульфата бария. Отвешивают вещества с точностью до 0,01 г и растворяют в отдельных стаканах в 150 мл дистиллированной воды. Сульфат натрия целесообразно взять с избытком 5% и расчеты после окончания опыта вести по количеству хлорида бария.

Раствор хлорида бария переливают во взвешенный калориметрический стакан и перед началом осаждения измеряют температуру каждого раствора. Затем при работающей мешалке вливают раствор сульфата натрия в калориметр и отмечают максимальную температуру смеси. Данные эксперимента записывают по форме:

Масса калориметрического стакана  $m_1$ , г  
 Общая масса воды  $m_2$ , г  
 Масса хлорида бария  $m_3$ , г  
 Масса сульфата натрия  $m_4$ , г  
 Температура раствора хлорида бария  $t_1^{\circ}$   
 Температура раствора сульфата натрия  $t_1^{\circ}$   
 Начальная температура  $t_1^{\circ} = 0,5 (t_1^{\circ} + t_1^{\circ})$   
 Конечная температура  $t_2^{\circ}$

Теплоту осаждения сульфата бария рассчитывают по формуле:

$$Q = \Delta t^{\circ} C M / m_3,$$

где  $\Delta t^{\circ} = t_2^{\circ} - t_1^{\circ}$ ;  $M$  — молекулярная масса хлорида бария;  $C = m_1 C_1 + m_2 C_2$ .

Удельную теплоемкость стекла ( $C_1$ ) и раствора ( $C_2$ ) см. в работе 11. Масса воды  $m_2$  включает всю воду, взятую

для приготовления растворов и содержащуюся в кристаллогидратах солей.

Для вычисления ошибок определения и доверительного интервала возьмите результаты аналогичных опытов у 4—5 других студентов и проведите их математическую обработку. Напишите термохимическое уравнение осаждения сульфата бария. Какова величина энтальпии осаждения?

### Вопросы и задачи

1. Приведите примеры реакций, при которых внутренняя энергия вещества переходит в механическую, электрическую, световую тепловую.

2. Какой вид теплового эффекта ( $\bar{Q}_p$  или  $\bar{Q}_v$ ) определяется с помощью калориметрической бомбы? В открытом калориметре?

3. Докажите справедливость формул (1) и (2) с помощью построения треугольника Гесса.

4. Известно, что конечными продуктами превращения белков в организме являются вода, двуокись углерода и мочевина. Отличается ли теплота превращения белка в организме от теплоты сгорания белка?

5. Почему кристаллогидраты растворяются с поглощением теплоты, в то время как соответствующие безводные соли — с выделением?

6. Теплота реакции гашения извести составляет 66,94 кДж/моль. Сколько теплоты выделится при гашении 1 кг 85%-ной извести?

7. Теплота реакции взаимодействия гидроксида алюминия с соляной кислотой составляет 234,2 кДж/моль  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Сколько выделится теплоты, если для реакции взято 7,02 г  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ?

8. При сгорании 1 кг бензола выделяется 41 990 кДж. Определите теплоту сгорания бензола.

9. Теплоты образования оксида и диоксида азота равны соответственно  $-21,6$  и  $-7,43$  ккал/моль. Вычислите тепловой эффект реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  в кДж/моль.

10. Теплоты сгорания ацетилена и этана равны соответственно 1300 и 1540 кДж/моль. Чему равна теплота гидрирования ацетилена до этана?

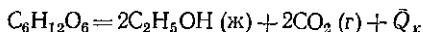
11. Вычислите теплоту образования кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  из безводной соли и воды по следующим данным: теплота растворения кристаллогидрата  $-18,02$  кДж/моль; теплота растворения безводной соли 72,9 кДж/моль.

12. Теплота растворения  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  равна 11,3 кДж/моль; теплота гидратации этой соли до  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  составляет 58,1 кДж/моль. Вычислите теплоту растворения кристаллогидрата.

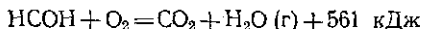
13. Превращение белого фосфора в красный идет по уравнению  $P_6 = P_{кр} + 16,72$  кДж. Теплота сгорания красного фосфора равна 1472 кДж/моль. Вычислите теплоту образования фосфорного ангидрида из белого фосфора и кислорода.

14. Теплота сгорания глюкозы равна 2816 кДж/моль; теплота сгорания этилового спирта равна 1236 кДж/моль. На основании

этих данных вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы:

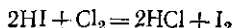


15. Горение формальдегида протекает по уравнению



Вычислите теплоту образования формальдегида, если теплота образования  $CO_2$  равна 393,6 кДж/моль и теплота образования воды 242 кДж/моль.

16. Теплота образования хлористого водорода равна 92,05 кДж/моль, а теплота образования иодистого водорода равна 25,10 кДж/моль. Рассчитайте тепловой эффект реакции:



17. Теплота сгорания углеводов и белков в организме человека составляет 4,1 ккал/г, жиров — 9,3 ккал/г. Среднесуточная потребность в белках, жирах и углеводах для студентов мужчин составляет соответственно 113, 106 и 451 г, для студентов женщин — 96, 90 и 383 г. Какова суточная потребность студентов в энергии?

18. На испарение 1 моля воды требуется 40,7 кДж. Сколько теплоты будет потеряно за день при выделении через кожу 800 г воды? Сколько граммов углеводов должно быть окислено для получения этого количества теплоты? Теплотворную способность глюкозы см. в задаче 17.

19. В 100 г трески в среднем содержится 11,6 г белков и 0,3 г жиров. Рассчитайте калорийность порции трески массой 220 г.

## Глава VII

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Химическая кинетика — учение о закономерностях протекания химических реакций. Кинетика рассматривает две важные и взаимосвязанные характеристики реакции — скорость и механизм, знание которых в конечном счете позволяет управлять реакциями, выбирать оптимальные условия для их проведения.

#### § 13. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ И ВЫВОД КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается кинетическим уравнением:

$$v = - \frac{dc}{dt} = kc_1^p c_2^n c_3^q \dots \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости, характерная для каждой химической реакции и зависящая только от температуры;  $c_1, c_2, c_3$  — концентрации реагирующих веществ.

Если реакция протекает с участием катализатора, то его концентрация также входит в кинетическое уравнение. Показатель степени ( $p, q, n$ ), с которым концентрация каждого реагирующего вещества входит в кинетическое уравнение, называется порядком реакции по соответствующему веществу. Сумма этих показателей представляет собой общий порядок реакции. Порядок реакции — экспериментально определяемая величина.

Измерить скорость химической реакции можно, найдя концентрации реагирующих веществ в разные моменты времени с помощью химического анализа или исследованием какого-либо свойства системы, зависящего от концентрации. Это может быть спектр поглощения, давление, показатель преломления, вращение плоскости поляризации света, электропроводность, рН раствора и т. п. Необходимо, чтобы концентрации мало изменялись за время проведения анализа или измерения.

Основной целью при изучении скорости реакции является вывод кинетического уравнения, т. е. определение константы скорости и порядка по каждому веществу (компоненту). Сразу определить все эти величины невозможно. Для определения порядка реакции по компонентам применяется метод изоляции. Пусть реагируют два вещества, и кинетическое уравнение имеет вид

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc_1^p c_2^n. \quad (2)$$

Если один из компонентов взять в большом избытке, то концентрация его после окончания реакции останется почти без изменения. Кинетическое уравнение принимает вид

$$v = -\frac{dc}{dt} = k' \cdot c_2^n, \quad \text{где } k' = kc_1^p. \quad (3)$$

Становится возможным определить  $n$  — порядок реакции по второму компоненту. Таким же образом, взяв в избытке второй компонент, определяют порядок реакции по первому компоненту. Очень часто порядок по отдельному компоненту равен 1 или 2. Для реакции первого порядка линейной оказывается зависимость  $\ln c$  от  $t$ :

$$\ln c = \ln c_0 - kt. \quad (4)$$

Из тангенса угла наклона прямой к оси  $t$  определяется константа скорости. Для реакции второго порядка линейной является зависимость  $1/c$  от  $t$ :

$$1/c = (1/c_0) + k't. \quad (5)$$

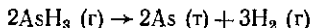
Здесь также тангенс угла наклона прямой равен константе скорости. Та зависимость, которая оказалась линейной, и определяет порядок реакции.

**Пример.** При  $310^\circ \text{C}$   $\text{AsH}_3$  разлагается с образованием твердого мышьяка и газообразного водорода. Во время реакции давление изменяется следующим образом (давление паров твердого мышьяка во внимание не принимается):

Время, ч . . . . .	0	5,5	8	20	30
Давление, мм рт. ст. . . . .	733,32	805,78	835,34	941,85	990,55

Определить порядок реакции и константу скорости разложения арсина.

**Решение.** Термическая диссоциация арсина протекает по уравнению



Давление в системе складывается из парциального давления арсина и парциального давления, образующегося при реакции водорода. Так как из двух молей арсина образуется 3 моля водорода, то прирост давления пропорционален половинному количеству разложившегося арсина. Рассчитаем парциальное давление ( $p$ ) арсина в каждый из данных моментов времени. Через 5,5 ч прирост давления составил

$$805,78 - 733,32 = 72,46 \text{ мм. рт. ст.}$$

В этот момент давление арсина составляло

$$733,32 - 72,46 \cdot 2 = 588,4 \text{ мм. рт. ст.}$$

Аналогично находим давление арсина через 8, 20 и 30 ч. Результаты расчета представим в виде таблицы:

Время, ч	$p_{\text{AsH}_3}$ , мм рт. ст.	$\lg p_{\text{AsH}_3}$	$1/p_{\text{AsH}_3}$
0	733,3	2,8651	0,00136
5,5	588,4	2,7698	0,00170
8,0	529,3	2,7238	0,00189
20	316,2	2,5000	0,00316
30	218,9	2,3403	0,00457

Построим графики зависимости логарифма парциального давления арсина от времени (рис. 17) и обратной величины давления арсина

от времени (рис. 18). Из приведенных рисунков видно, что линейной оказалась зависимость логарифма давления арсина от времени:  $\lg p_{\text{AsH}_3} = \lg p_0 - k_1 t$ . Следовательно, реакция разложения арсина имеет первый порядок. Тангенс угла наклона этой прямой согласно рис. 17 равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = (2,8651 - 2,3403)/30 = 0,01749.$$

Умножив эту величину на 2,303 (коэффициент пересчета десятичных логарифмов в натуральные), получим величину константы скорости реакции

$$k = 0,01749 \cdot 2,303 = 0,04 \text{ ч}^{-1}.$$

Иногда реакции характеризуются дробным порядком по компонентам. Тогда можно определить порядок

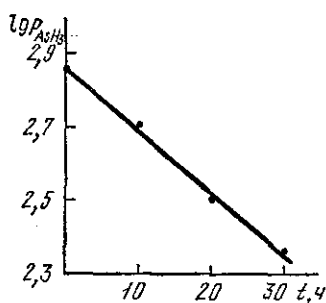


Рис. 17. Зависимость  $\lg p_{\text{AsH}_3}$  от  $t$

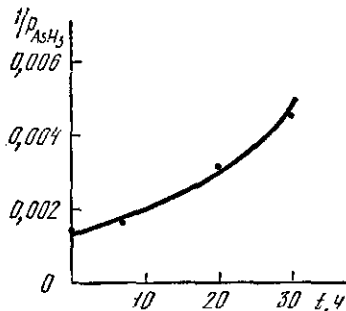


Рис. 18. Зависимость  $1/p_{\text{AsH}_3}$  от  $t$

реакции непосредственно из зависимости скорости от концентрации. Прологарифмируем уравнение (3):

$$\lg v = \lg k' + n \lg c_2.$$

На графике зависимости логарифма скорости от логарифма концентрации тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции.

Часто для определения порядка реакции используют период полураспада ( $t_{1/2}$ ) — время, за которое концентрация реагирующего вещества уменьшается в два раза. Сначала определяют  $t_{1/2}$  при различных начальных концентрациях реагирующего вещества. Зависимость логарифма периода полураспада от логарифма начальной концентрации выражается уравнением

$$\lg t_{1/2} = A - (n - 1) \lg c_0, \quad (6)$$

где  $A$  — постоянная величина, характерная для каждой реакции.

Уравнение (6) показывает, что на графике зависимости  $\lg t_{1/2}$  от  $\lg c_0$  тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции минус единица (рис. 19). В частном случае реакции первого порядка период полураспада не зависит от исходной концентрации. Прямая линия на графике идет параллельно оси, на которой откладывается логарифм концентрации, угол ее наклона равен нулю.

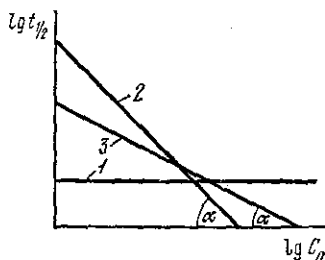


Рис. 19. Зависимость  $t_{1/2}$  от  $\lg c_0$  и определение порядка реакции:

- 1 —  $\operatorname{tg} \alpha = 0$ ,  $n - 1 = 0$ ,  $n = 1$ ;  
 2 —  $\operatorname{tg} \alpha = 1$ ,  $n - 1 = 1$ ,  $n = 2$ ;  
 3 —  $\operatorname{tg} \alpha = 0,5$ ,  $n - 1 = 0,5$ ,  $n = 1,5$

#### § 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Скорость химических реакций быстро возрастает при повышении температуры за счет увеличения доли эффективных соударений, при которых общая энергия частиц достаточна для образования активированного комплекса. Константа скорости химической реакции зависит от доли эффективных соударений, выражаемой величиной  $e^{-(E_{\text{акт}}/RT)}$ ,

$$k = A e^{-(E_{\text{акт}}/RT)}, \quad (7)$$

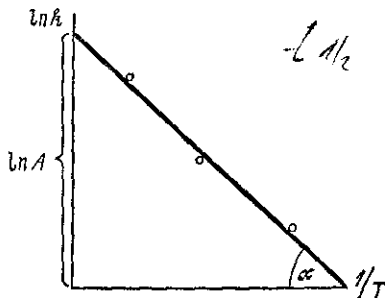


Рис. 20. Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  где  $E_{\text{акт}}$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $A$  — предэкспоненциальный множитель, пропорциональный общему числу соударений.

Уравнение Аррениуса (7) удобно применять в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - (E_{\text{акт}}/RT), \quad (8)$$

из которой видно, что натуральный логарифм константы скорости находится в линейной зависимости от обратной величины абсолютной температуры.

Из температурной зависимости скорости реакции можно определить энергию активации исследуемого процесса. Для этого измеряют скорость реакции не менее чем при трех температурах, наносят точки на график  $\ln k$  от  $1/T$  и проводят через них прямую линию (рис. 20). Тангенс угла наклона прямой равен  $E_{\text{акт}}/R$ , а отрезок, отсекаемый прямой на вертикальной оси,  $\ln A$ . Таким образом находят параметры уравнения (8) для вычисления константы скорости при любой температуре.

## § 15. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Большинство химических реакций обратимо, т. е. взаимодействовать между собой (согласно уравнению реакции) могут вещества, записанные как в левой части уравнения, так и в правой. Фактическое течение реакции определяется тем, в каком направлении скорость реакции больше при данных концентрациях реагирующих веществ. Когда скорости противоположно направленных реакций становятся равными, наступает состояние химического равновесия.

При химическом равновесии, согласно закону действия масс, отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная, называемая константой химического равновесия. Следует подчеркнуть некоторые особенности применения закона действия масс к скорости химической реакции и химическому равновесию.

1. Закон действия масс для химического равновесия справедлив для всех химических реакций, а для скорости химической реакции применим только к элементарным реакциям.

2. Состояние химического равновесия определяется только соотношением концентраций веществ, находящихся в газовой фазе или в растворе, и не зависит от количества реагирующих твердых веществ. К скоростям гетерогенных реакций закон действия масс вообще не применим.

3. Константа равновесия химической реакции не зависит от присутствия катализатора. Однако константа скорости реакции, протекающей с катализатором, имеет

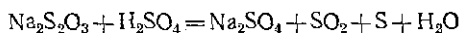
ное значение, чем без катализатора, так как он изменяет механизм реакции.

По величине константы равновесия определяют направление и глубину протекания реакции:  $K \gg 1$  — равновесие устанавливается почти при полном вступлении в реакцию веществ, записанных в левой части уравнения, равновесие «сдвинуто вправо»;  $K \ll 1$  — равновесие сдвинуто влево;  $K \approx 1$  — реакция заметно обратима, в равновесной системе можно обнаружить все вещества, входящие в химическое уравнение.

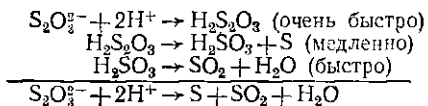
Внешние воздействия — изменение температуры, давления, разбавление или удаление из системы некоторых из реагирующих веществ — вызывают смещение равновесия в соответствии с принципом Ле-Шателье. Новое состояние равновесия устанавливается при иных концентрациях реагирующих веществ, удовлетворяющих константе равновесия данной реакции.

#### **Работа 14. Исследование скорости разложения тиосульфата натрия**

Тиосульфат натрия разлагается в растворе серной кислотой по уравнению реакции



Реакция состоит из следующих стадий:



Скорость суммарного процесса определяется второй (медленной) стадией.

**Опыт 1. Зависимость от концентрации.** В пять пробирок наливают из бюреток 0,1 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и воду в количествах, указанных в таблице. В другие 5 пробирок наливают из бюретки по 5 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сливают попарно приготовленные растворы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (первый раствор приливать ко второму) и отсчитывают время до начала появления помутнения содержимого каждой пробирки. Результаты записывают в таблицу по форме:

Объем, мл			$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{0,1a}{a+b+c}$ , моль/л	Время до появления мути $t$ , с	$v_{\text{усл}} = 1/t$ , с <sup>-1</sup>
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (а)	$\text{H}_2\text{O}$ (б)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (с)			
1	4	5	0,01		
2	3	5	0,02		
3	2	5	0,03		
4	1	5	0,04		
5	0	5	0,05		

В этом и следующих опытах измеряется не скорость реакции, а промежуток времени между началом реакции и ее видимым результатом. Однако этот промежуток времени обратно пропорционален скорости реакции  $v$ , поэтому величину  $1/t$  назовем условной скоростью реакции ( $v_{\text{усл}}$ ). Строят график зависимости скорости разложения тиосульфата натрия от концентрации. Какой вывод можно сделать о порядке исследуемой реакции на основании полученной зависимости?

**Опыт 2. Зависимость от температуры.** В три пробирки наливают по 5 мл 0,1 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а в три другие — по 5 мл 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Помещают все пробирки в стакан с водой и через 5—7 мин, измерив температуру воды в стакане, сливают вместе содержимое одной пары пробирок с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и отсчитывают время до начала помутнения. Приливают в стакан немного горячей воды так, чтобы температура воды в стакане увеличилась примерно на 10°. Вновь выдерживают растворы при этой температуре 5—7 мин. Слив содержимое второй пары пробирок с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , определяют также время до начала появления мути. Опыт с последней парой пробирок проводят при температуре приблизительно на 20° выше первоначальной. Результаты записывают в таблицу по форме:

$t$ , °С	$1/T$	Время от начала отсчета до помутнения $t$ , с	$v_{\text{усл}} = 1/t$ , с <sup>-1</sup>	$\lg v$

Строят график зависимости логарифма скорости реакции от обратной величины абсолютной температуры.

Из графика определяют тангенс угла наклона и вычисляют энергию активации:

$$E = 2,3R \operatorname{tg} \alpha.$$

### Работа 15. Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосульфата натрия от концентрации катализатора

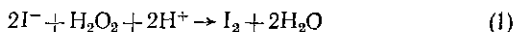
В три пробирки наливают по 2 мл 0,1 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и добавляют по 1; 2; 3 мл 0,05 М  $\text{CuSO}_4$ . Кроме того, в первые две пробирки добавляют 2 и 1 мл воды, чтобы общий объем раствора во всех пробирках составлял 5 мл. В другие три пробирки наливают по 5 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смешивают попарно растворы тиосульфата натрия и серной кислоты и определяют время до помутнения растворов. Результаты опытов записывают в таблицу по форме:

$[\text{Cu}^{2+}]$ , г-ион/л	Время от начала отсчета до помутнения $t$ , с	$v_{\text{усл}} = 1/t$ , с <sup>-1</sup>

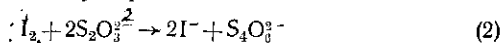
Строят график зависимости скорости реакции от концентрации катализатора — ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Работа 16. Определение константы скорости реакции первого порядка

Перекись водорода окисляет ионы иода в кислой среде согласно реакции



Данную реакцию можно проводить в присутствии тиосульфата натрия. Тогда образующийся иод быстро восстанавливается тиосульфат-ионом:



В результате реакция (1) будет протекать при постоянной концентрации ионов  $\text{I}^-$ . Кроме того, при наличии в растворе избытка кислоты концентрация ионов водорода

также будет оставаться практически постоянной. Следовательно, скорость реакции (1) будет зависеть только от концентрации перекиси водорода, и кинетическое уравнение для нее можно записать в виде

$$v = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2].$$

Таким образом, в данных условиях реакция (1) протекает как реакция первого порядка.

Для определения константы скорости  $k$  в коническую колбу на 200 мл наливают 100 мл 0,4%-ного раствора иодида калия и 5 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В штативе устанавливают бюретку и заполняют ее 0,05 М раствором тиосульфата натрия. Из бюретки в колбу отмеривают 1 мл раствора. Туда же наливают 5 капель раствора крахмала. В мерный цилиндр наливают 10 мл 0,025 М  $\text{H}_2\text{O}_2$  и быстро вливают этот раствор в колбу. В момент смешивания растворов включают секундомер.

Наблюдают за состоянием раствора в колбе и записывают момент появления голубой окраски. Быстро добавляют из бюретки еще 1 мл раствора тиосульфата натрия, перемешивают и записывают следующий момент появления голубой окраски. Эту операцию повторяют 5 раз. Затем в колбу добавляют несколько капель 0,05 М раствора молибдата аммония (катализатор), и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения голубой окраски. Записывают общий объем тиосульфата натрия, затраченный на проведение опыта. Количество  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , содержащееся в этом объеме раствора, эквивалентно общему количеству перекиси водорода, взятому для проведения опыта.

Реакция окисления ионов  $\text{I}^-$  в начальный момент ( $t_0$ ) протекала при концентрации перекиси водорода, пропорциональной объему тиосульфата натрия ( $V$ ), затраченному на проведение опыта. К моменту  $t_1$  прореагировало количество перекиси водорода, эквивалентное содержанию тиосульфата натрия в 1 мл раствора, а оставшаяся концентрация перекиси водорода пропорциональна  $V - 1$ . В последующие моменты появления окраски раствора концентрация перекиси водорода будет пропорциональна  $V - n$ , где  $n$  — количество миллилитров раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , добавленного к соответствующему моменту. Экспериментальные данные и расчетные записывают в таблицу по форме:

Отсчеты времени	Показание часов	Время от начала опыта $t$ , с	$(V - n)$ , мл	$2,303/t$	$\lg(V - n)$	$k$
0						
1						
2 и т. д.						

Из кинетического уравнения для реакции первого порядка в результате интегрирования получается следующее выражение для концентрации реагирующего вещества (перекиси водорода) в любой момент времени:

$$c = c_0 e^{-kt}, \text{ отсюда } \ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad \text{и} \quad k = -\frac{1}{t} \ln \frac{c}{c_0}. \text{ Так как}$$

в уравнение константы скорости входит отношение концентраций, то вместо концентраций можно использовать пропорциональные им величины. В нашем эксперименте  $\frac{c}{c_0} = \frac{V-n}{V}$ , откуда получаем

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{V-n}{V}.$$

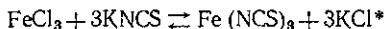
Переходя к десятичным логарифмам, получим

$$k = \frac{2,303}{t} [\lg V - \lg (V - n)].$$

Значения  $k$  рассчитывают для моментов  $t_1$ ,  $t_2$  и т. д. и вносят в таблицу. Затем находят среднюю величину константы скорости, соответствующую температуре раствора во время опыта. Что означает появление голубой окраски раствора в процессе выполнения опыта? С какой целью в конце опыта добавляют катализатор? От каких переменных величин, кроме температуры, зависит найденная константа скорости? Сделайте ориентировочный расчет, как изменяется концентрация ионов водорода в процессе выполнения опыта. Правомерно ли считать эту концентрацию приблизительно постоянной?

## Работа 17. Влияние различных факторов на положение равновесия химической реакции

**Опыт 1. Влияние концентрации.** Для опыта удобно воспользоваться реакцией образования роданида железа (III):

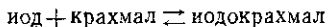


Роданид железа интенсивно окрашен в красный цвет,  $\text{FeCl}_3$  — в желтый, а  $\text{KNCS}$  и  $\text{KCl}$  — бесцветны. При изменении концентрации  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  окраска раствора меняется, что указывает на направление смещения равновесия.

К 20 мл воды в небольшом стакане прибавляют по 1—2 капли насыщенных растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KNCS}$  (или  $\text{NH}_4\text{NCS}$ ). Полученный раствор разливают в 4 пробирки. В 1-ю добавляют несколько капель концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , во 2-ю несколько капель концентрированного раствора  $\text{KNCS}$  (или  $\text{NH}_4\text{NCS}$ ), в 3-ю — немного кристаллического  $\text{KCl}$  (или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 4-ю оставляют для сравнения. Пользуясь законом действия масс, объясните изменение окраски в первых трех пробирках. Результаты записывают в таблицу по форме:

Добавленный раствор	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия

**Опыт 2. Влияние температуры.** При взаимодействии иода с крахмалом образуется синее вещество сложного состава (соединение включения):



В две пробирки наливают по 4—5 мл раствора крахмала и добавляют 3—4 капли 0,1 н. раствора  $\text{I}_2$ . Нагревают одну из пробирок, а затем снова охлаждают. Вторую пробирку оставляют для сравнения. Что происходит? Экзо- или эндотермической является реакция образования иодокрахмала?

\* Точнее, в данной реакции получают роданидные комплексы железа (III) с числом роданидных групп у атома железа от 1 до 6.

## Вопросы и задачи

1. Реакция идет по уравнению:  $A + B \rightarrow D$ . Какой знак следует поставить перед дробью в выражениях:  $v = \Delta c_A / \Delta t$ ,  $v = dc_D / dt$ ? Какое выражение соответствует истинной скорости реакции?

2. Константа скорости элементарной реакции  $A + 2B \rightarrow AB_2$  равна  $2 \cdot 10^{-3}$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·с. Рассчитайте скорость реакции при начальных концентрациях А и В по 0,4 моль/л. Рассчитайте скорость этой реакции к моменту образования 0,1 моль/л вещества  $AB_2$ .

3. Скорость реакции  $NO$  с  $H_2$  возрастает прямо пропорционально квадрату парциального давления  $NO$  при постоянном парциальном давлении  $H_2$  и прямо пропорционально парциальному давлению  $H_2$  при постоянном парциальном давлении  $NO$ . Каков порядок этой реакции? Как изменится скорость этой реакции при увеличении общего давления вдвое?

4. Период полураспада радиоактивного  $^{14}C$  равен 20,5 мин. Рассчитайте константу скорости.

5. Константа скорости мономолекулярной реакции равна  $8 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>. Вычислите время, за которое начальная концентрация реагента уменьшается на 1/4.

6. Определите порядок реакции  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  при 310°, если в одном случае давление за 30 мин уменьшилось с 786,8 до 693 мм рт. ст., а в другом за тот же промежуток времени с 535,3 до 468,1 мм рт. ст.

7. Содержание витамина  $B_{15}$  в крови после инъекции изменяется следующим образом:

Время, ч . . . . .	1	6	24	72	96
Содержание витамина, мг/кг	0,42	0,37	0,22	0,05	Следы

Определите полупериод процесса исчезновения витамина и константу скорости.

8. При увеличении температуры от 10 до 50° С скорость реакции увеличилась в 16 раз. Определите ее температурный коэффициент.

9. В каком случае скорость одной и той же реакции в большей степени зависит от температуры: при проведении ее с катализатором или без катализатора?

10. Константа скорости реакции второго порядка равна  $1,5 \times 10^{-5}$  л/моль·с при 25° и  $5,2 \cdot 10^{-5}$  л/моль·с при 50° С. Вычислите константу скорости при 60° С и энергию активации.

11. Константа равновесия реакции  $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$  равна 4. Вычислите равновесные концентрации всех компонентов системы, если начальные концентрации  $CH_3COOH$  и спирта равны 2 моль/л и 1 моль/л соответственно.

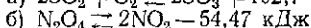
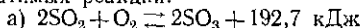
12. Твердый  $NH_4Cl$  при нагревании разлагается по уравнению:  $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$ . В трех запаянных сосудах емкостью 1 л каждый содержится соответственно 0,2; 1 и 2 моля  $NH_4Cl$ . Сосуды нагревают до температуры, при которой давление в 1-м сосуде достигает 0,33 атм. Вычислите давление в других сосудах.

13. В сосуд объемом 0,5 л было помещено 0,5 моль  $H_2$  и 0,5 моль  $N_2$ . При некоторой температуре к моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $NH_3$ . Вычислите константу равновесия.

14. Скорость какой реакции — экзо- или эндотермической — больше увеличивается при нагревании равновесной системы?

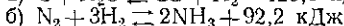
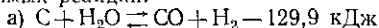
15. Влияет ли катализатор на положение равновесия и почему? Зависит ли константа равновесия от катализатора?

16. Определите направление смещения равновесия следующих обратимых реакций:



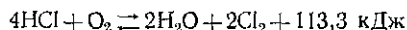
при понижении температуры; при понижении давления.

17. В каком направлении сместится равновесие следующих обратимых реакций:



при повышении давления; при повышении температуры? Как при этом будут изменяться концентрации компонентов каждой системы?

18. Как изменить температуру, давление и концентрации компонентов, чтобы увеличить выход хлора в реакции



## Глава VIII

### ЭЛЕМЕНТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

#### § 16. ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ ХИМИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ

Аналитическая химия — это одна из важнейших химических наук, предметом которой является разработка методов определения качественного и количественного состава всевозможных объектов, встречающихся в природе или изготовленных искусственным путем. Это могут быть минералы, почва, природные воды, воздух, металлы, искусственные материалы, ткани и органы животных, пищевые продукты. Вообще необходимо знание состава любого материала или продукта. Не менее важен также химико-аналитический контроль производственных, биологических и природных процессов, т. е. определение зависимости состава от времени.

Чрезвычайно важное значение принадлежит аналитической химии в биологии и медицине. Без знания состава различных сред живых организмов невозможны ни понимание сущности протекающих в них процессов, ни разработка научно обоснованных методов лечения. Диагностика множества заболеваний основана на сравнении результатов анализа для данного больного с нормальным содержанием определенных компонентов в крови, моче, желудочном соке, других жидкостях и тканях организма. Поэтому медицинским работникам, особенно врачам,

необходимо знать основные принципы и методы аналитической химии.

Методы аналитической химии основаны на общехимических законах и на химических свойствах элементов. Выделим некоторые разновидности химико-аналитических работ в зависимости от решаемых задач.

**Качественный и количественный анализ.** Качественный анализ служит для определения наличия в изучаемом объекте отдельных химических элементов или химических соединений.

Количественный анализ служит для определения количественного состава изучаемого объекта. В этом случае находят или содержание химических элементов, или содержание химических соединений. Качественный анализ в принципе предшествует количественному, так как для выполнения количественного анализа требуется знать качественный состав. Однако практически редко приходится прибегать к качественному анализу, так как почти всегда из предшествующего опыта качественный состав уже известен. Например, гемоглобин в крови содержится всегда. При анализе крови требуется определять именно количественное содержание гемоглобина. То же самое относится и к содержанию в крови многих химических элементов, например железа, цинка, меди.

Один из важнейших методов анализа — спектральный анализ — позволяет одновременно осуществлять качественный и количественный анализ. По наличию определенных линий в спектре поглощения или излучения анализируемой пробы определяется качественный состав, а по интенсивности соответствующих линий — количественное содержание элементов.

**Анализ индивидуальных веществ и смесей (растворов).** Путем анализа индивидуального вещества определяют количественное содержание в нем отдельных химических элементов и устанавливают формулу вещества. Если формула вещества известна, то по результатам анализа судят о чистоте вещества. Отклонение данных анализа от теоретического состава вещества означает, что образец содержит примеси.

При анализе смесей устанавливают количественное содержание в них индивидуальных веществ. Например, при анализе молока определяют содержание в нем белка, жира, сахара, витаминов. Особенно большое практическое значение имеет анализ растворов, целью которого

является определение концентрации растворенных веществ. Анализ растворов настолько удобен в практическом отношении, что в большинстве случаев изучаемый образец стремятся перевести в растворенное состояние и анализировать полученный раствор.

**Определение содержания основного вещества и примесей.** В природе не существуют и принципиально не могут быть получены искусственным путем абсолютно чистые вещества. Развитие науки и производства требует применения все более и более чистых веществ и материалов. Задачей химии является разработка методов их получения и анализа.

Любой образец вещества или смеси содержит вместе с основными компонентами также и примеси. Оценка качества продукта возможна только на основе аналитического определения как основных веществ, так и примесей. Небольшые количества примесей могут сильно менять свойства вещества. Очень строгие требования предъявляются к чистоте лекарственных препаратов. Понижение содержания основного вещества («действующего начала») в препарате уменьшает его эффективность, а наличие случайных примесей может придать ему неожиданные и, как правило, нежелательные свойства.

Возможность обнаружения определенного компонента в системе зависит от его относительного содержания. Поэтому наиболее сложную задачу представляет количественное определение отдельных примесей и микропримесей.

## **§ 17. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

При анализе всякого вещества, определении любой примеси необходимы специальные методы анализа. Поэтому разнообразие методов аналитической химии очень велико. Их можно разделить на химические и физико-химические.

**Химические методы анализа** основаны на проведении химических реакций между изучаемым образцом и специально подобранными и приготовленными реактивами. По количеству затраченных реактивов или по количеству полученных продуктов реакции рассчитывают состав анализируемого образца. Например, имеется смесь,

состоящая из сахара и хлорида натрия. Растворив некоторое количество этой смеси в воде, можно провести реакцию раствора с нитратом серебра и определить, сколько этого реактива нужно для осаждения всех ионов хлора, или определить количество осадка хлорида серебра. И те и другие данные позволяют рассчитать содержание хлорида в растворе, а следовательно, и в смеси.

Различают *весовой* и *объемный* химический анализ. Весовой, или гравиметрический, анализ основан на полном (количественном) выделении какого-либо компонента из анализируемого образца в виде строго определенного вещества и последующем точном взвешивании его. Пусть, например, требуется проанализировать образец нитрата бария на содержание основного вещества. Точную навеску образца растворяют в воде и осаждают ионы бария в виде сульфата бария, добавляя к раствору серную кислоту в избытке. Осадок отфильтровывают, промывают, сушат и взвешивают. По количеству полученного сульфата бария рассчитывают содержание нитрата бария в исходном образце. Весовой анализ дает очень точные результаты, но он очень трудоемок и длителен, поэтому все более вытесняется другими методами анализа.

Объемный, или титриметрический, анализ заключается в точном определении объема раствора химического реактива, необходимого для полного протекания реакции с данным объемом исследуемого раствора.

Добавляя серную кислоту известной концентрации к раствору нитрата бария небольшими порциями, можно каким-либо способом определить момент, когда произошло полное выпадение сульфата бария. В этот момент затраченное количество  $H_2SO_4$  эквивалентно количеству  $Ba(NO_3)_2$ . Целый ряд операций весового анализа заменяется в объемном анализе лишь одной — смешиванием растворов. При этом затраты времени сокращаются от часов до минут. Однако объемный анализ менее точен, так как взвешивание связано с меньшей относительной ошибкой, чем измерение объемов.

Объемный анализ широко применяется в клинических и санитарно-гигиенических лабораториях для анализа крови, желудочного сока, мочи, пищевых продуктов, питьевых и сточных вод.

**Физико-химические методы анализа** основаны на количественном изучении зависимости состав — свойство объекта.

Физико-химические методы анализа связаны с применением сложной и чувствительной аппаратуры. Достоинствами методов являются их объективность, автоматизируемость и быстрота получения результатов анализа, что дает существенное повышение производительности труда и расширяет возможности исследования.

Простейший физико-химический метод анализа применяется при установлении концентрации раствора по плотности. Быстрота выполнения этого анализа несравнима с определением концентрации раствора по массе сухого остатка, получающегося после упаривания раствора. К тому же в первом случае на анализ не требуется расходовать раствор.

Пример более сложного физико-химического метода — потенциометрическое определение рН раствора с помощью специальных приборов — рН-метров, которые позволяют не только измерять рН, но и непрерывно следить за его изменением при каких-либо процессах, в частности биохимических.

В количественном анализе используют также оптические методы, из которых наиболее широко применяются колориметрические методы, основанные на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

Т а б л и ц а 4

Классификация методов анализа в зависимости от величины анализируемых образцов

Методы анализа	Масса проб, г	Реакционный объем, мл
Макро-	$0,1 \div 10$	$10 \div 100$
Полумикро-	$10^{-2} \div 10^{-1}$	$1 \div 10$
Микро-	$10^{-3} \div 10^{-2}$	$10^{-1} \div 1$
Ультрамикро-	$10^{-4} \div 10^{-5}$	$10^{-3} \div 10^{-4}$
Субмикро-	$10^{-7} \div 10^{-6}$	$10^{-6} \div 10^{-7}$
Субультрамикро-	$10^{-10} \div 10^{-11}$	$10^{-9} \div 10^{-8}$

Химические и физико-химические методы анализа в зависимости от массы и объема проб анализируемых веществ классифицируют в соответствии с табл. 4. В нашем практикуме работы проводятся по полумикрометоду.

## § 18. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЪЕМНОГО (ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО) АНАЛИЗА

**Применение закона эквивалентов.** Объемный анализ основан на законе эквивалентов: вещества вступают в химические реакции и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам:

$$m_1 : \mathcal{E}_1 = m_2 : \mathcal{E}_2 \quad (1)$$

В этом уравнении отношения  $m : \mathcal{E}$  представляют собой количества грамм-эквивалентов реагирующих или образующихся веществ, на основании чего можно написать

$$n_1 = n_2. \quad (2)$$

Количество грамм-эквивалентов можно вычислить не только исходя из массы и грамм-эквивалента вещества, но и из объема и нормальности раствора:

$$n = VN. \quad (3)$$

Подставляя уравнение (3) в (2), получаем основную формулу расчета в объемном анализе:

$$V_1 N_1 = V_2 N_2, \quad \text{Закон } \quad (4)$$

т. е. объемы растворов веществ, вступающих в реакцию, обратно пропорциональны их нормальностям. Концентрацию определяемого раствора ( $N_1$ ) вычисляют по формуле

$$N_1 = V_2 N_2 / V_1. \quad (5)$$

Результаты объемного анализа удобно давать также в виде титра раствора:

$$T = N\mathcal{E}/1000.$$

**Пример 1.** Для нейтрализации 5,0 мл раствора серной кислоты потребовалось 4,78 мл 0,1012 н. раствора едкого натра. Вычислить нормальность и титр кислоты.

**Решение.** Используя формулу (4), находим

$$N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}} / V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4,78 \cdot 0,1012 / 5,0 = 0,0967.$$

В общем случае объемы должны быть выражены в литрах. Однако когда берется отношение объемов, как в этом примере, их можно выражать в любых одинаковых единицах.

Вычисляем титр раствора

$$T = N\mathcal{E}/1000 = 0,0967 \cdot 49/1000 = 4,74 \cdot 10^{-3}.$$

**Пример 2.** Сколько миллилитров 0,16 н. раствора хлорида натрия необходимо для осаждения всего серебра из раствора, содержащего 3,4 г нитрата серебра?

**Решение.** В этом примере количество грамм-эквивалентов  $\text{AgNO}_3$  удобно выразить через массу и эквивалент ( $\mathcal{E}_{\text{AgNO}_3} = 170$ ), а количе-

ство грамм-эквивалентов хлорида натрия через объем и нормальность раствора. Получаем комбинированное уравнение

$$V_{\text{NaCl}}N_{\text{NaCl}} = m_{\text{AgNO}_3}/\mathcal{E}_{\text{AgNO}_3}, \quad V_{\text{NaCl}} = 3,4/(170 \cdot 0,16) = 0,125 \text{ л.}$$

Вычисления в объемном анализе могут основываться и на более сложных уравнениях. Весьма распространен случай, когда одно вещество последовательно реагирует с двумя другими веществами, в результате чего все три вещества полностью вступают в реакцию. Этому случаю соответствует формула

$$n_1 = n_2 + n_3 \quad (6)$$

$$\text{или} \quad V_1N_1 = V_2N_2 + V_3N_3. \quad (7)$$

**Пример 3.** К 12,0 мл раствора гидроксида калия добавили 20,0 мл 0,12 н. серной кислоты. Для нейтрализации избытка кислоты потребовалось прилить к раствору 6,0 мл 0,09 н. раствора гидроксида натрия. Вычислить нормальность взятого раствора гидроксида калия.

**Решение.** Количество грамм-эквивалентов кислоты должно быть равно суммарному количеству грамм-эквивалентов щелочи. Используем уравнение (7):

$$(VN)_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (VN)_{\text{NaOH}} + (VN)_{\text{KOH}},$$

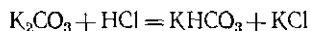
$$N_{\text{KOH}} = \frac{(VN)_{\text{H}_2\text{SO}_4} - (VN)_{\text{NaOH}}}{V_{\text{KOH}}},$$

$$N_{\text{KOH}} = \frac{20,0 \cdot 0,12 - 6,0 \cdot 0,09}{12,0} = 0,155.$$

В объемном анализе важно уметь определить грамм-эквивалент вещества в соответствующей реакции. Известные формулы для вычисления эквивалентов кислот, оснований, солей и оксидов справедливы для тех реакций, в которых происходит полный обмен катионов и анионов. Вообще же эквиваленты веществ могут меняться в зависимости от характера реакции. Например, эквивалент карбоната калия в соответствии с формулой для эквивалента соли равен

$$\mathcal{E} = M/2 = 138/2 = 69.$$

Однако в реакции



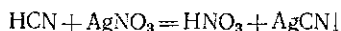
эквивалент  $\text{K}_2\text{CO}_3$  оказывается равным молекулярной массе, так как ионы калия обмениваются лишь наполовину.

Вычисление эквивалентов веществ в реакциях окисления — восстановления будет рассмотрено в § 31.

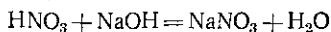
В некоторых методах объемного анализа используется эквивалентность количеств исходного вещества и продукта реакции. Если по каким-либо причинам анализируемое вещество невозможно определить прямым методом, то проводят промежуточную реакцию и один из продуктов этой реакции определяют объемным анализом. Согласно закону эквивалентов количества эквивалентов исходного и промежуточного вещества одинаковы. Следовательно, расчеты можно выполнять так, как будто никакой промежуточной реакции не проводилось.

**Пример 4.** К 10,0 мл раствора синильной кислоты добавили нитрат серебра в избытке. На нейтрализацию полученного раствора, содержащего азотную кислоту, потребовалось 7,65 мл 0,01986 н. раствора едкого натра. Рассчитать нормальность раствора синильной кислоты.

**Решение.** Синильная кислота  $\text{HCN}$  настолько слаба, что плохо взаимодействует со щелочью. Однако, проводя промежуточную реакцию



слабую синильную кислоту замещают на сильную азотную кислоту, которую определяют реакцией со щелочью:



$$n_{\text{HCN}} = n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{NaOH}},$$

$$N_{\text{HCN}} = \frac{7,65 \cdot 0,01986}{10,0} = 0,0152.$$

**Основные понятия объемного анализа.** Любое объемно-аналитическое определение вещества сводится к проведению химической реакции смешиванием растворов реагирующих веществ. Один из растворов содержит вещество неизвестной концентрации и представляет собой *анализируемый раствор*. Вторым раствором содержит реагент, концентрация которого известна с большой точностью и называется *рабочим раствором или титрантом*.

Объемный анализ основан на *титровании* — добавлении небольших порций одного из растворов к заранее известному объему другого раствора. В процессе титрования наступает момент эквивалентности (*точка эквивалентности*), когда количества реагирующих веществ в смеси становятся эквивалентными. В этот момент отмечают затраченный объем рабочего раствора, и титрование обычно заканчивают. При выполнении объемного анализа необходимо точное фиксирование момента эквивалентности. Некоторые свойства растворов (окраска, электропроводность и др.) резко меняются в точке

эквивалентности. В процессе титрования особенно удобно следить за изменением окраски раствора. Если одно из реагирующих веществ окрашено, а продукты реакции бесцветны или имеют другую окраску, то в момент эквивалентности окраска раствора меняется. Очень часто титриметрические реакции проводят в присутствии *индикаторов*. Индикаторами называются вещества, добавляемые в малом количестве в растворы при титровании и меняющие окраску в момент эквивалентности.

Для определения момента эквивалентности помимо окраски можно использовать изменение и других свойств раствора, но при этом необходимы физико-химические измерения. Последние находят все более широкое применение в объемном анализе.

**Требования к реакциям, применяемым в объемном анализе.** Химическая реакция может быть применена в объемном анализе только при наличии способа фиксирования точки эквивалентности. Другим условием является достаточная полнота протекания реакции, т. е. практическое отсутствие обратимости, большая величина константы равновесия. Это условие непосредственно связано с предыдущим. Если реакция сильно обратима, то в момент эквивалентности смесь содержит в сравнимых концентрациях и исходные вещества, и продукты реакции. В таком случае резкое изменение свойств раствора в момент эквивалентности не происходит и точное фиксирование этого момента оказывается невозможным.

Химическая реакция между рабочим и анализируемым раствором не должна сопровождаться никакими побочными реакциями. Если, например, рабочий раствор может реагировать с кислородом, попадающим в исследуемый раствор из воздуха, то неизбежно получение искаженных (завышенных) результатов. Реакцию иногда можно «приспособить» для применения в объемном анализе. В данном примере было бы необходимо изолировать растворы от контакта с воздухом. Однако такое усложнение метода анализа оказывается целесообразным лишь тогда, когда неизвестна более удобная химическая реакция.

Для объемного анализа можно применять только те реакции, которые протекают с достаточной скоростью. Вещество, содержащееся в одной капле добавленного раствора, должно вступить в реакцию за время, необходимое для перемешивания этой капли с остальным

раствором, т. е. за 1—3 с. Если реакция протекает медленно, то невозможно точно определить момент эквивалентности. После добавления каждой капли требовалось бы выждать достаточное время, чтобы вещество успело прореагировать. Было бы утрачено главное достоинство объемного анализа — быстрота выполнения анализа и получения результатов. Несмотря на перечисленные ограничения, объемный анализ применяется очень широко, так как при анализе почти всякого вещества удается найти подходящие реакции.

**Классификация методов объемного анализа.** Разнообразные методы объемного анализа можно классифицировать в зависимости от характера химической реакции, лежащей в их основе, и по способу проведения анализа. В объемном анализе используются следующие основные типы реакций: а) кислотно-основные (реакции нейтрализации). Это широкий круг реакций, определяемый на основе протолитической теории кислот и оснований; б) окисления — восстановления; в) осаждения; г) комплексообразования. Этим типам реакций соответствуют методы: ацидиметрии и алкалиметрии, оксидиметрии (редоксиметрии), осаждения и комплексометрии.

По способу проведения анализа различают следующие методы:

*Прямое титрование.* К раствору определяемого вещества непосредственно добавляют титрант. При работе по этому методу для определения кислоты необходим рабочий раствор щелочи, для определения окислителя — раствор восстановителя и т. д.

*Обратное титрование.* Определяемое вещество сначала реагирует с точно известным количеством реагента, взятого в избытке. Непрореагировавший избыток титруют рабочим раствором, затем рассчитывают количество реагента, вступившего в реакцию с определяемым веществом. Например, для определения содержания карбоната кальция в образце навеску растворяют в избытке титрованного раствора соляной кислоты. Непосредственно титровать нерастворимый в воде  $\text{CaCO}_3$  было бы невозможно. Избыток кислоты титруют раствором щелочи. Пример 3 также иллюстрирует метод обратного титрования.

*Метод замещения.* Процесс титрования, хотя и занимает небольшое время (в среднем около минуты), может оказаться слишком продолжительным для определения

неустойчивого вещества. В таких случаях удобно провести быструю реакцию определяемого вещества с каким-либо реагентом и титровать один из продуктов этой реакции. В этом случае определяемое вещество замещается продуктом реакции, откуда и получил название данный метод.

Метод замещения может быть целесообразным и в тех случаях, когда непосредственная реакция исследуемого вещества и реагента не удовлетворяет перечисленным выше требованиям. В примере 4 анализ проводится именно по методу замещения. Методы обратного титрования и замещения позволяют обойти многие трудности, связанные с выбором реакции для объемного анализа.

### **§ 19. ПОСУДА, ПРИМЕНЯЕМАЯ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ**

В объемном анализе применяется специальная мерная посуда: бюретки, пипетки и мерные колбы.

**Бюретки.** Это градуированные стеклянные трубки, приспособленные для отмеривания растворов небольшими порциями или отдельными каплями. Бюретка укрепляется вертикально в штативе, и отсчет делений ведется сверху вниз. Нижняя часть бюретки сужена и соединяется короткой резиновой трубкой с тонким стеклянным носиком. В резиновую трубку вставляется стеклянный шарик чуть большего диаметра, чем диаметр самой трубки. Шарик служит для удерживания раствора в бюретке. В тех случаях, когда применяемый раствор может реагировать с резиной, используют бюретку с обычным стеклянным краном. На рис. 21 показаны некоторые разновидности бюреток. Они изготавливаются объемом от 1 до 50 мл. Для работы выбирается бюретка в зависимости от объема раствора, применяемого в анализе. В полумикроанализе удобны бюретки объемом 3—6 мл («микробюретки»).

В зависимости от объема, а следовательно, и диаметра бюретки цена делений может составлять от 0,01 до 0,1 мл. Для точного измерения объема необходимо постоянство сечения бюретки по всей ее длине. Для проведения наиболее точных анализов бюретки калибруют, определяя взвешиванием массу воды, помещающейся в отдельные участки градуированной трубки.

В простейшем случае раствор заливают в бюретку сверху через воронку. Часто бюретки снабжают различными устройствами для наполнения. На рис. 22 показана микробюретка, вставленная через пробку в склянку с раствором. Нижний конец ее доходит почти до дна склянки и отделяется от градуированной части бюретки крапом. Носик для отмеривания раствора припаивается сбоку. При открытом кране раствор вытя-

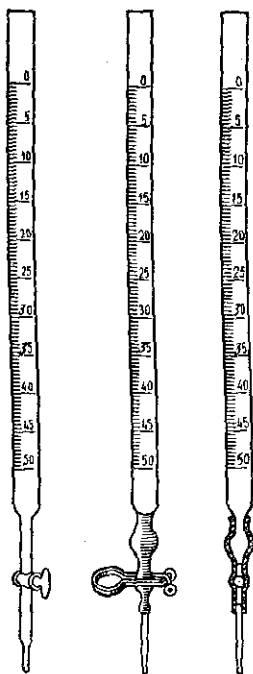


Рис. 21. Бюретки

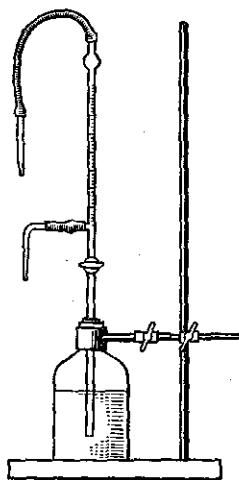


Рис. 22. Микробюретка, вставленная в сосуд с раствором

вают резиновой грушей, надеваемой на верхний конец бюретки. После наполнения бюретки кран закрывают.

**Пипетки.** Это специальные стеклянные трубки, предназначенные для отмеривания и переноса заданного объема раствора из одного сосуда в другой. Часто применяемые разновидности пипеток показаны на рис. 23. Пипетка Мора 1 имеет в средней части шаровое или цилиндрическое расширение, нижний конец ее сужен, а выше расширения нанесена кольцевая метка (риска). На расширенной части пипетки указывается ее объем и температура, при которой производилась калибровка. При выливании раствора из пипетки, наполненной до

метки, объем раствора в точности соответствует маркировке. Наполнение пипетки производят всасыванием раствора резиновой грушей, плотно приставленной к верхнему концу пипетки.

Другая разновидность пипеток 2 напоминает бюретки. С их помощью можно набирать заданные количества

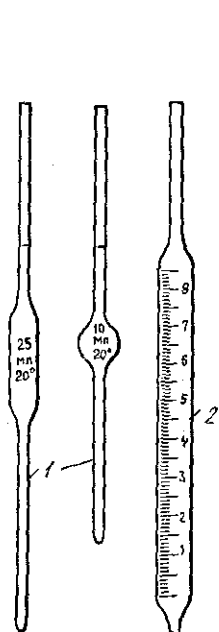


Рис. 23. Пипетки

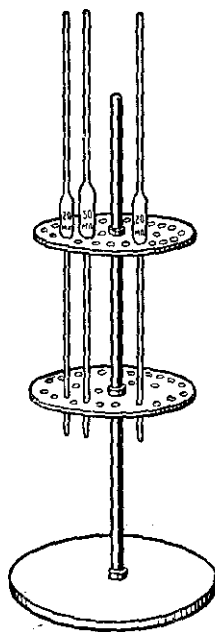


Рис. 24. Подставка с пипетками

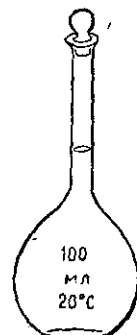


Рис. 25. Мерная колба

раствора. Пипетки изготавливаются различных объемов: пипетки Мора — от 5 до 50 мл; градуированные — от 0,1 до 10 мл. Их держат в специальных подставках в вертикальном положении (рис. 24).

**Мерные колбы.** Это колбы с длинным узким горлышком, на котором наносится кольцевая метка (рис. 25). На колбе указывается ее объем, который реализуется при наполнении колбы до метки. Мерные колбы бывают на 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 или 2000 мл. Они изготавливаются из тонкого стекла и предназначаются для приготовления заданных объемов растворов точной концентрации. Нагревание их на пламени или плитках

не допускается. Возможно лишь погружение колбы в подогретую воду, если, например, требуется ускорить растворение вещества.

**Конические колбы** (колбы Эрленмейера). Они служат непосредственно для проведения реакций в объемном анализе. В зависимости от объемов титруемых растворов берут колбы от 25 до 250 мл. При работе колба не должна наполняться раствором более чем на  $1/3$  ее высоты.

**Мерные цилиндры.** В объемном анализе они используются для приблизительного измерения объемов некоторых вспомогательных растворов или воды и имеют второстепенное значение.

**Мытье посуды.** Посуда, предназначенная для выполнения химических анализов, должна быть тщательно вымыта. Это относится к числу важнейших элементов работы, обеспечивающих получение точных результатов. Критерием чистоты стеклянной посуды является полная стекаемость капель воды с внутренних стенок. Если капли появляются на стенках при ополаскивании, то, приступая к работе, необходимо вымыть посуду заново. Новую и сильно загрязненную посуду моют теплой водой с содой или синтетическими моющими средствами. Можно применять специальные ерши. После этого наполняют ее хромовой смесью, которая окисляет следы органических веществ на стекле, и выдерживают некоторое время (до получаса). Если моют пипетку, то на верхний конец ее надевают резиновую трубку с зажимом, препятствующим вытеканию хромовой смеси. После мытья посуды хромовая смесь собирается для повторного использования. Вылив хромовую смесь в сборную склянку, посуду ополаскивают сначала водопроводной водой, а затем дистиллированной. Внутренние стенки посуды недопустимо вытирать. Если посуда должна применяться сухая, ее сушат в специальных сушильных шкафах. Во избежание преждевременного загрязнения в промежутках между работой бюретки накрывают специальными колпачками или перевернутыми короткими пробирками, а пипетки в подставках и горлышки колб — бумажными гильзами.

## § 20. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ

Раствор с точно известной концентрацией может быть получен растворением навески вещества в известном объеме раствора или установлением концентрации по

другому раствору, концентрация которого заранее известна. В первом случае получается раствор *с приготовленным титром*, во втором — *с установленным титром*.

Концентрация титрованных растворов должна быть известна с точностью до четырех значащих цифр. Наиболее надежны растворы с приготовленным титром, но не всегда они могут быть получены таким способом. Например, растворы обычно применяемых кислот — соляной, серной, азотной — нельзя приготовить с точно известной концентрацией из навесок, так как исходные кислоты всегда содержат переменное количество воды. Едкие щелочи поглощают из воздуха воду и двуокись углерода, и их растворы также не могут быть приготовлены по точной навеске.

Вообще, для приготовления раствора с заданной концентрации пригодны лишь такие вещества, которые могут быть получены в очень чистом виде, имеют постоянный состав, не изменяются на воздухе и при хранении. К таким веществам относятся многие соли (тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , хлорид натрия  $\text{NaCl}$ ); щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и некоторые другие. Вещества, удовлетворяющие перечисленным требованиям, называются исходными или стандартными.

Для приготовления раствора стандартного вещества рассчитывают необходимую навеску исходя из объема раствора и заданной концентрации. Вещество отвешивают на аналитических весах. Не обязательно, чтобы фактическая величина навески в точности совпала с рассчитанной. Достаточно совпадения первых двух цифр после запятой. Для работы важно знание точной величины навески, а не абсолютное совпадение ее с вычисленной величиной. Навеску, как правило, берут по разности. Точно взвешивают бюкс с веществом, затем пересыпают его через сухую воронку в мерную колбу. Бюкс с остатками вещества снова взвешивают. Разность первого и второго взвешиваний дает количество вещества, перенесенного в колбу. Воронку, не вынимая из колбы, ополаскивают дистиллированной водой из промывалки, вынимая ее, ополаскивают также внешнюю поверхность трубки воронки. Колбу наполняют водой приблизительно на  $2/3$  объема и растворяют все вещество, осторожно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями. После этого колбу наполняют водой немного

ниже метки и окончательно доводят до метки, осторожно добавляя недостающую воду пипеткой по каплям. Колбу закрывают пробкой и перемешивают раствор, переворачивая колбу 20—25 раз вверх дном.

**Пример 1.** Требуется приготовить 400 мл 0,05 н. раствора тетрабората натрия. Грамм-эквивалент тетрабората натрия равен половине грамм-молекулярной массы, или 190,68 г.

**Решение.**  $N = m/(ЭV)$ , следовательно, масса вещества, которая должна содержаться в объеме  $V$  раствора с нормальностью  $N$ , определяется из формулы

$$m = VNЭ.$$

Подставляя исходные данные, получим

$$m = 0,4 \cdot 0,05 \cdot 190,68 = 3,8136 \text{ г.}$$

Допустим, что фактически взята навеска 3,8198 г. Истинная концентрация раствора, приготовленного из этой навески, находится по формуле

$$N = m/(VЭ) = 3,8198/(0,4 \cdot 190,68) = 0,05008.$$

Это вполне соответствует заданной величине нормальности, так как она была записана в виде 0,05, а не 0,05000.

Растворы веществ, которые не удовлетворяют требованиям, предъявленным к стандартным веществам, готовят сначала приблизительной концентрации, а затем устанавливают точную концентрацию по стандартным растворам.

**Пример 2.** Требуется приготовить 10 л 0,05 н. раствора соляной кислоты из 36%-ной соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл). Грамм-эквивалент HCl равен 36,5 г.

**Решение.** Заданный раствор должен содержать хлористый водород в количестве

$$m_{\text{HCl}} = VNЭ = 10 \cdot 0,05 \cdot 36,5 = 18,25 \text{ г.}$$

Это количество HCl содержится в следующем объеме исходного раствора:

$$V = m_{\text{HCl}} \cdot 100/(c\% \rho) = 18,25 \cdot 100/(36 \cdot 1,18) = 43,0 \text{ мл.}$$

Рассчитанный объем исходного раствора отмеривают цилиндром и разбавляют водой до заданного объема, высокая точность измерения которого здесь не требуется.

**Пример 3.** Допустим, что на взаимодействие с 20,00 мл полученного раствора кислоты затрачивается 19,86 мл раствора тетрабората натрия 0,05008 н. Найти нормальность раствора.

**Решение.** Реакция идет по уравнению



Вычисляем точную нормальность кислоты

$$N = \frac{V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{19,86 \cdot 0,05008}{20,00} = 0,04972.$$

Точное определение концентрации рабочих растворов является одной из главных предпосылок получения хороших результатов объемного анализа. Тщательно приготовленные и проверенные рабочие растворы хранятся в условиях, исключающих изменение концентрации раствора за счет испарения, разложения вещества или попадания загрязнений из окружающей среды. Концентрацию рабочих растворов периодически проверяют по стандартным растворам.

Для приготовления титрованных растворов можно также пользоваться имеющимися в продаже *фиксаналями*. Это стеклянные ампулы, содержащие точно отвешенные количества различных твердых веществ или точно отмеренные объемы жидкостей, необходимые для приготовления 1 л раствора точной нормальности, например 0,1000 н. или 0,05000 н. Для приготовления раствора из фиксаналя содержимое ампулы переносят в мерную колбу на 1 л, после чего растворяют вещество и доводят объем до метки.

#### **§ 21. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА**

Для получения правильных результатов все операции в объемном анализе необходимо выполнять очень тщательно. Приступая к работе, следует убедиться в чистоте рабочего места, наличии всей необходимой посуды и ее готовности к работе, внимательно ознакомиться с методикой анализа, произвести расчеты и приготовить лабораторный журнал для записи результатов.

**Наполнение бюретки рабочим раствором.** Бюретку ополаскивают сначала дистиллированной водой, а затем раствором, которым будут ее заполнять. Для ополаскивания раствор наливают в бюретку на 1/3 высоты и сливают через носик. После этого рабочий раствор наливают немного выше нулевого деления. Пузырек воздуха из носика бюретки выгоняют, отогнув слегка носик вверх и нажимая при этом на шарик бюретки. Устанавливают уровень раствора на нулевом делении после того, как носик заполнен раствором и вынута

воронка, через которую наливали раствор. Нажимая на шарик, по каплям выпускают раствор из бюретки до тех пор, пока нижняя часть мениска раствора окажется на уровне нулевого деления. Производить отсчет необходимо всегда так; чтобы глаз находился на одном уровне с мениском. Для повышения точности отсчета целесообразно за бюреткой помещать бумажный квадрат, наполовину закрашенный черной тушью. В этом случае мениск



Рис. 26. Экран для отсчета показаний бюретки

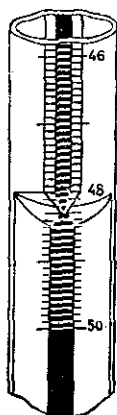


Рис. 27. Отсчет уровня раствора в бюретке с впаянной цветной полоской

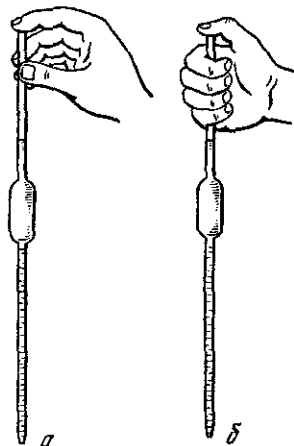


Рис. 28. Как следует (а) и не следует (б) держать пипетку

выделяется резче (рис. 26). Очень удобны бюретки с впаянной цветной полоской (рис. 27). Преломление света в мениске вызывает появление разрыва этой полоски, точно указывающего уровень раствора. Установив нулевой уровень, нужно снять каплю жидкости с носика бюретки, поднеся к нему горлышко стеклянной колбочки. Снимать каплю фильтровальной бумагой нельзя, так как бумага может вытянуть раствор из носика и в него проникнет воздух.

При титровании полезно бывает заранее определить объем одной капли данной бюретки. Для этого из бюретки отмеривают 10 или 20 капель и, сделав отсчет, делят найденный объем на число капель. В среднем на 1 мл приходится 20 капель раствора (1 капля = 0,05 мл).

Для выполнения каждого титрования бюретку наполняют до нулевого деления. Недопустимо производить отсчет очередного титрования, принимая за нуль показания бюретки после предыдущего титрования. Начиная титрование каждый раз с «0», уменьшают ошибку, связанную с возможным непостоянством диаметра бюретки. Если для работы применяется микробюретка, вставляющаяся в склянку с титрованным раствором, то ее нужно споласкивать раствором, наливая его сверху, и лишь после этого вставлять бюретку в склянку. Отсчет показаний бюретки всегда производят с точностью до 0,2 или 0,5 наименьшего деления.

**Отмеривание растворов пипетками.** Один из растворов при титровании (чаще исследуемый раствор) отмеривают пипеткой, конец которой опускают в раствор почти до дна. Сначала пипетку ополаскивают, набирая раствор примерно до половины. После слива его в специальную склянку набирают раствор немного выше метки. Верхний конец пипетки быстро зажимают указательным пальцем (рис. 28). Ослабляя нажим пальца, дают избытку раствора вытекать по каплям, чтобы мениск установился точно против метки. Снимают каплю с носика пипетки, коснувшись им горлышка склянки. Осторожно, следя за тем, чтобы раствор не капал, подносят пипетку к колбочке, в которую нужно перенести отмериваемый объем раствора. Открывают верхний конец пипетки и дают раствору вытечь. Остаток раствора не выдувают и не вытряхивают. Дав раствору стечь со стенок вниз в течение приблизительно 15 с, касаются носиком пипетки горлышка колбы изнутри. Раствор при этом вытекает из него и стекает по стенке колбы на дно. Если капля остается на горлышке колбы, это значит, что колба не была хорошо вымыта и проверена перед началом работы.

Раствор, подлежащий титрованию, часто должен содержать какие-либо добавочные компоненты, которые создают определенную среду или реагируют с определяемым веществом, превращая его в форму, необходимую для титрования. Растворы этих компонентов отмеривают цилиндрами или специальными бюретками.

**Проведение титрования.** Коническую колбу с раствором, приготовленным для титрования, помещают на листе белой бумаги под носиком бюретки. Кончик носика должен находиться на уровне горлышка колбы. Нажимая большим и указательным пальцами левой руки на шарик

бюретки, выливают раствор в колбочку небольшими порциями. Важно, чтобы нажатие производилось не по диаметру шарика, а немного сбоку; в этом случае резиновая трубка отстает от шарика, пропуская раствор. Это требует самого минимального усилия. Проводя титрование, нельзя сжимать трубку ниже шарика, так как после этого в носик попадает воздух.

Добавляя раствор в колбу небольшими порциями, правой рукой осторожно встряхивают колбу для быстрого перемешивания раствора. Вблизи точки эквивалентности раствор в колбе в месте падения капли рабочего раствора на некоторое время приобретает окраску, характерную для точки эквивалентности. Это может служить признаком приближающегося конца титрования. Раствор начинают прибавлять по одной капле, каждый раз наблюдая окраску смеси в колбе. После стойкого изменения окраски титрование прекращают и записывают показания бюретки. Первое титрование служит для ориентировочного установления объема и при расчетах не используется. Затем проводят титрование еще не менее четырех раз. При этом каждый раз сначала отмеривают из бюретки объем раствора лишь немного меньший результата первого титрования. После этого точно дотитровывают раствор по каплям.

**Приготовление исследуемого раствора для титрования.** Если анализируемый образец — твердое вещество, то навеску его растворяют в мерной колбе, доводят водой до метки, перемешивают и берут пипеткой полученный раствор для титрования. Если определяемое вещество находится в растворе, то точный объем его разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой и далее берут отдельные пробы для титрования.

Иногда отдельные точные навески вещества растворяют в некотором количестве воды непосредственно в колбе для титрования и оттитровывают весь полученный раствор. Для каждого титрования в этом случае приходится брать отдельную навеску, что требует большей затраты времени. Однако при этом уменьшаются ошибки, связанные с приготовлением растворов.

## **§ 22. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ**

В результаты химических анализов могут вкрадываться те же самые виды ошибок, которые сопровождают и любые другие измерения. При выполнении анализа

всегда производят несколько параллельных определений. Это позволяет исключить промахи и произвести статистическую обработку результатов.

Систематические ошибки в объемном анализе могут возникнуть из-за неправильного определения концентрации рабочих растворов, изменения нормальности при хранении, неточности мерной посуды, неправильного выбора индикатора, субъективных особенностей восприятия окраски индикаторов и др. Тщательная разработка и проверка методики, калибровка мерной посуды, а также мастерство исполнителя позволяют довести до минимума величину систематической ошибки.

Источником случайных ошибок в объемном анализе являются неточность заполнения бюретки до нулевого деления, неточность отсчета объема по шкале бюретки, неопределенность избытка реагента после добавления последней капли рабочего раствора при титровании. При обработке результатов анализов используются формулы, приведенные в § 5.

**Пример 1.** При титровании некоторого раствора в пяти опытах были затрачены следующие объемы реагента: 4,72; 4,68; 4,74; 4,72; 4,70 мл. Требуется определить доверительный интервал для истинного объема реагента.

**Решение.** Для удобства расположим результаты вычислений в таблицу:

$x_i$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
4,72	+0,01	$1 \cdot 10^{-4}$
4,68	-0,03	$9 \cdot 10^{-4}$
4,74	+0,03	$9 \cdot 10^{-4}$
4,72	+0,01	$1 \cdot 10^{-4}$
4,70	-0,01	$1 \cdot 10^{-4}$
Сумма 23,56		$21 \cdot 10^{-4}$
Среднее ( $\bar{x}$ ) 4,71		

$$k = n - 1 = 4, \quad S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{21 \cdot 10^{-4}}{4}} = 2,29 \cdot 10^{-2}.$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{2,29 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 1 \cdot 10^{-2}.$$

Величину  $t_{\alpha}$  при  $\alpha = 0,95$  и  $k = 4$  находим в табл. 1 приложения:  $t_{\alpha} = 2,78$ .

$$s = S_x \cdot t_{\alpha} = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 2,78 = 2,78 \cdot 10^{-2} \approx 0,03.$$

Окончательно получаем  $x = 4,71 \pm 0,03$  или искомая величина заключена между 4,68 и 4,74 мл. Эти пределы вовсе не обязательно совпадают с крайними измеренными значениями объема.

**Пример 2.** Предположим, что в предыдущем примере титровали каждый раз 10,00 мл  $\pm 0,02$  мл кислоты 0,1024 н. раствором щелочи. Определить нормальность кислоты.

**Решение.** По формуле  $N_k = V_{щ} N_{щ} / V_k$  находим

$$N_k = \frac{(4,71 \pm 0,03) 0,1024}{10,00 \pm 0,02}.$$

Здесь с наибольшей относительной ошибкой определен объем щелочи, поэтому в окончательном результате будем учитывать только эту ошибку:

$$N_k = \frac{(4,71 \pm 0,03) 0,1024}{10,00} = 0,0482 \pm 0,0003.$$

## Глава IX

# ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

### § 23. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

В основе многих методов объемного анализа лежат реакции ионного обмена. К их числу относятся и кислотно-основные реакции (реакции нейтрализации), с помощью которых определяют кислоты (алкалометрия) и основания (ацидиметрия).

Реакциями нейтрализации в водных растворах являются все реакции между кислотами и основаниями, одним из продуктов которых является вода. Сущность реакции нейтрализации заключается в переносе иона водорода (протона) от кислоты к основанию. Кислотно-основные реакции сопровождаются изменением концентрации ионов  $H^+$ . Определение последней играет важную роль в методах кислотно-основного титрования. На практике очень часто вместо концентрации ионов водорода  $[H^+]$  используют водородный показатель  $pH = - \lg [H^+]$ . Объясняется это тем, что физико-химические методы позволяют непосредственно определить именно  $pH$  раствора. По изменению  $pH$  раствора следят за

наступлением момента эквивалентности при кислотно-основном титровании.

Простейшей реакцией нейтрализации является взаимодействие сильной кислоты с сильным основанием (щелочью). Эти вещества полностью диссоциированы на ионы, поэтому взаимодействие любой сильной кислоты с любым сильным основанием выражается одним и тем же ионным уравнением:



В данном уравнении ион водорода записан в виде иона гидроксония, т. е. в той форме, в какой он действительно существует в водном растворе. Не является грубой ошибкой и запись сокращенного уравнения  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ . Нельзя лишь забывать, что под ионом водорода в действительности подразумевается ион гидроксония. Реакция между ионами гидроксония и гидроксила сильно смещена вправо в соответствии с малой величиной ионного произведения воды  $K_w = 10^{-14}$  г-ион<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>. Это значит, что реакция (1) идет вправо до тех пор, пока произведение  $[\text{OH}_3^+][\text{OH}^-]$  уменьшится до этой величины. Таким образом, данная реакция оказывается практически необратимой и с этой точки зрения вполне подходит для применения в объемном анализе. Кроме того, реакция переноса протона является очень быстрой.

При взаимодействии кислоты и щелочи в эквивалентных количествах получаемый раствор содержит растворитель (воду), катионы взятого основания и анионы кислоты. В случае реакции сильной кислоты с сильным основанием эти катионы и анионы практически не взаимодействуют с ионами воды  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Поэтому в растворе, получаемом после нейтрализации, ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  содержатся в такой же концентрации (в случае разбавленных растворов), как и в чистой воде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  г-ион/л, и  $\text{pH} = 7$ .

Если в реакции нейтрализации участвует слабая кислота или слабое основание, то процесс оказывается более сложным. Рассмотрим случай взаимодействия слабой кислоты с сильным основанием. Исходный раствор содержит два вида кислот: молекулы слабой кислоты и ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ . В случае уксусной кислоты равновесие имеет вид



Гидроксильные ионы при нейтрализации кислоты могут взаимодействовать как с молекулами кислоты, так и с ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



Складывая уравнения (2), (3) и (4), получим суммарное уравнение нейтрализации данной слабой кислоты, которое по форме совпадает с уравнением (3) (проверьте сами). Реакция нейтрализации слабой кислоты сильным основанием заметно обратима, так как образующиеся при нейтрализации анионы кислоты (в данном случае  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) проявляют свойства основания и способны присоединять ионы водорода от молекул воды. Из уравнения (3) видно, что обратная реакция представляет собой гидролиз аниона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Часто говорят, что реакция нейтрализации оказывается обратной, если образующаяся соль подвергается гидролизу.

Уравнение (3) показывает также, что в растворе, содержащем эквивалентные количества слабой кислоты и сильного основания, гидроксильные ионы вступают в реакцию неполностью, и, следовательно, в момент эквивалентности концентрация ионов  $\text{OH}^-$  больше концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Следовательно, pH раствора больше 7. Для вычисления концентрации ионов водорода и pH в момент эквивалентности напишем выражение константы равновесия для реакции (3):

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} \quad (5)$$

Поскольку концентрацию воды в разбавленном растворе можно считать постоянной, перенесем эту величину в левую часть уравнения и введем новую константу, которую назовем константой нейтрализации:

$$K_n = \frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} \quad (6)$$

Концентрация ионов  $\text{OH}^-$  связана с концентрацией ионов водорода соотношением

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_B}{[\text{H}^+]} \quad (7)$$

Подставим выражение (7) в (6):

$$K_n = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_B} \quad (8)$$

Выражение, составленное из концентраций в правой части уравнения (8), представляет собой константу кислотности, следовательно,

$$K_n = K_k / K_b. \quad (9)$$

Обозначим концентрацию соли в растворе после нейтрализации кислоты через  $c$  моль/л. Например, если нейтрализовали 0,1 н. кислоту 0,1 н. раствором щелочи, то в момент эквивалентности  $c = 0,05$  н., так как объем раствора при смешивании кислоты и щелочи увеличился вдвое.

Из условия эквивалентности следует, что концентрация молекул кислоты равна концентрации гидроксильных ионов:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] \quad (10)$$

Концентрация анионов кислоты равна разности между общей концентрацией  $c$  и концентрацией молекул кислоты:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c - [\text{CH}_3\text{COOH}] = c - [\text{OH}^-] \quad (11)$$

Подставим выражения (9), (10) и (11) в уравнение (6):

$$K_k / K_b = (c - [\text{OH}^-]) / [\text{OH}^-]^2. \quad (12)$$

Если нейтрализация протекает достаточно полно ( $K_k$  не очень мала), то  $c - [\text{OH}^-] \approx c$ . Тогда

$$\frac{K_k}{K_b} \approx \frac{c}{[\text{OH}^-]^2} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] \approx \sqrt{\frac{cK_b}{K_k}}. \quad (13)$$

Уравнение (13) позволяет вычислить концентрацию гидроксильных ионов в момент эквивалентности. Переходя к концентрации водородных ионов, получаем

$$[\text{H}^+] = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_k K_b}{c}}. \quad (14)$$

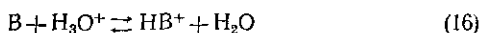
Формулы (13) и (14) дают вполне точные результаты при величинах констант ионизации кислоты в пределах от  $10^{-2}$  до  $10^{-10}$ . При  $K_k > 10^{-2}$  кислота нейтрализуется почти как сильная и  $[\text{H}^+]$  в точке эквивалентности близка к  $10^{-7}$  г-ион/л. При  $K_k < 10^{-10}$  нужно использовать уточненную формулу, получающуюся при точном решении квадратного уравнения (12). Из формулы (14) получается следующее выражение для вычисления рН в момент эквивалентности:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg c + \frac{1}{2} \text{p}K_k, \quad \text{где } \text{p}K_k = -\lg K_k. \quad (15)$$

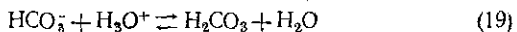
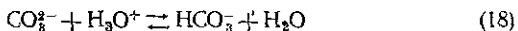
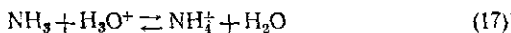
Например, в случае нейтрализации уксусной кислоты ( $K_x = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) щелочью при исходной концентрации растворов 0,1 н. в момент эквивалентности  $c = 0,05$  н. и  $pH = 7 - 0,65 + 2,37 = 8,72$ .

Следует обратить внимание на то, что при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием  $pH$  в точке эквивалентности не зависит от концентрации полученного раствора. В случае нейтрализации слабой кислоты  $pH$  зависит не только от константы ионизации кислоты, но и от концентрации. Обратимость реакции нейтрализации при титровании слабых кислот сильными основаниями не препятствует проведению объемного анализа, но титрование здесь должно вестись не до нейтральной реакции раствора, а до вычисленного  $pH$  в точке эквивалентности.

В объемном анализе применяется также взаимодействие сильной кислоты и слабого основания. Слабыми основаниями являются аммиак, амины, анионы слабых кислот, входящие в состав солей. Анионы сильных кислот в водных растворах практически не проявляют основных свойств. Малодиссоциированные гидроксиды металлов тоже являются слабыми основаниями, но они не имеют значения в объемном анализе в силу их нерастворимости в воде. В общем виде реакция взаимодействия слабого основания (В) с сильной кислотой выглядит следующим образом:



Вот примеры таких реакций:



Реакции такого рода осуществляются при анализе растворов аммиака, ограниченных азотсодержащих веществ, солей слабых кислот.

Реакция нейтрализации слабого основания является заметно обратимой, и в растворе в момент эквивалентности имеются непрореагировавшие ионы водорода. Следовательно,  $pH$  в точке эквивалентности меньше 7. В принципе, положение здесь аналогично нейтрализации слабой кислоты сильными основаниями. Рассуждения, подобные тем, которые были приведены для взаимодействия слабой

кислоты с сильным основанием, в данном случае дают следующее выражение для константы нейтрализации:

$$K_n = \frac{[HB^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_o}{K_b}, \quad (20)$$

где  $K_o$  — константа основности слабого основания.

Отсюда можно получить концентрацию водородных ионов и рН в точке эквивалентности:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_n c}{K_o}}, \quad (21)$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg c - \frac{1}{2} pK_o, \quad (22)$$

где  $c$  — концентрация соли в растворе в момент эквивалентности.

**Пример.** Определить  $[H^+]$  и рН в момент эквивалентности для случая нейтрализации аммиака ( $K_o = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) сильной кислотой. Исходные концентрации растворов 0,1н.

**Решение.** В момент эквивалентности объем увеличится в два раза и концентрация соли составит 0,05 н.

$$\text{Отсюда } [H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,05}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 2,36 \cdot 10^{-6},$$

$$pH = 7 + 0,65 - 2,37 = 5,28.$$

#### § 24. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОМЕНТА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ПРИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ТИТРОВАНИИ. ИНДИКАТОРЫ

Как уже было сказано, момент эквивалентности в методе нейтрализации определяется по рН раствора. В процессе титрования рН раствора изменяется и достигает расчетной величины, соответствующей точке эквивалентности. В объемном анализе для определения точки эквивалентности чаще всего применяют кислотно-основные индикаторы — вещества, которые меняют окраску в зависимости от рН раствора.

Индикаторы представляют собой довольно сложные органические вещества со слабыми кислотными или основными свойствами. Окраска молекулярной и ионизированной форм этих веществ различна. Известны одноцветные и двухцветные индикаторы. У первых одна из форм бесцветна. К ним относится, например, фенолфталеин; бесцветный в кислой и нейтральной среде и малиновый в щелочной. К двухцветным индикаторам относится метиловый оранжевый, принимающий в кислой

среде розовую окраску, а в нейтральной и щелочной — желтую.

Различие окраски зависит от способности молекулярной и ионной форм индикатора поглощать лучи различной длины волны. Та форма индикатора, которая преобладает в растворе при данных условиях, определяет окраску раствора. При равенстве концентраций обеих форм индикатор принимает промежуточную окраску. Поскольку состав и строение иона и молекулы одного и того же вещества отличаются, то неодинаковы и их спектры поглощения. Здесь нам нужно понять механизм изменения окраски, а не причину ее появления. Если индикатор является слабой кислотой, то равновесие его ионизации кратко записать следующим образом:



Это равновесие характеризуется определенной константой:

$$K_{\text{к}} = [\text{H}^+][\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]. \quad (24)$$

Как слабый электролит индикатор сам по себе ионизируется в растворе в незначительной степени. Однако если индикатор добавляется к раствору сильной кислоты или основания, то концентрация водородных ионов определяется уже не индикатором, а данным сильным электролитом. Надо помнить, что индикатор добавляется в раствор в очень малом количестве. Таким образом,  $[\text{H}^+]$  в уравнении (24) оказывается переменной величиной, не зависящей от индикатора. Из этого уравнения следует, что отношение концентраций ионизированной и молекулярной форм индикатора определяется следующим образом:

$$[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] = K_{\text{к}}/[\text{H}^+]. \quad (25)$$

Для данного индикатора это отношение зависит только от концентрации ионов водорода. Если индикатор принимает в растворе промежуточную окраску ( $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$ ), то

$$[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] = K_{\text{к}}/[\text{H}^+] = 1; \quad [\text{H}^+] = K_{\text{к}}. \quad (26)$$

В этом случае, согласно (26), концентрация ионов  $[\text{H}^+]$  численно равна константе кислотности индикатора; соответственно

$$\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{к}}. \quad (27)$$

Однако при изменении pH раствора переход окраски индикатора происходит не точно при  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{к}}$ , а в не-

Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Природа индикатора	Окраска индикатора		$K_a$ или $K_b$ индикатора	Интервал изменения окраски	Показатель титрования
		кислотная форма	основная форма			
Метилловый оранжевый	Кислота	Красная	Желтая	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,1—4,4	4,0
Метилловый красный	Основание	→	→	$1,05 \cdot 10^{-5}$	4,2—6,2	5,5
Лакмус (азолитмин)	Кислота	→	Синяя	$1 \cdot 10^{-7}$	5,0—8,0	7,0
Нейтральный красный	Основание	→	Желто-коричневая	$1,4 \cdot 10^{-7}$	6,8—8,0	
Фенолфталеин	Кислота	Бесцветная	Малиновая	$8 \cdot 10^{-10}$	8,2—9,8	9,0
Тимолфталеин	→	→	Синяя	$1 \cdot 10^{-11}$	9,3—10,5	
Нитрамин	Основание	→	Оранжево-коричневая	$1 \cdot 10^{-12}$	10,8—12,8	

котором интервале рН. Практически установлено, что окраску одной из форм индикатора можно различить, если концентрация ее составляет не менее  $1/10$  от концентрации другой формы. Отсюда легко получить границы интервала рН, в котором происходит изменение окраски. Пусть  $[Ind^-]/[HInd] = 0,1$ . При этом окраска ионизированной формы едва различима на фоне неионизированной. В этот момент  $K_k/[H^+]_1 = 0,1$ ,  $[H^+]_1 = 10K_k$ ,  $pH_1 = pK_k - 1$ . По мере повышения рН раствора концентрация ионизированной формы увеличивается, и, наконец, отношение концентраций становится равным 10:

$$\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 10, \quad \frac{K_k}{[H^+]_2} = 10, \quad [H^+]_2 = 0,1K_k, \quad pH_2 = pK_k + 1.$$

Таким образом, изменение окраски индикатора происходит в интервале рН от  $pK_k - 1$  до  $pK_k + 1$ , или при

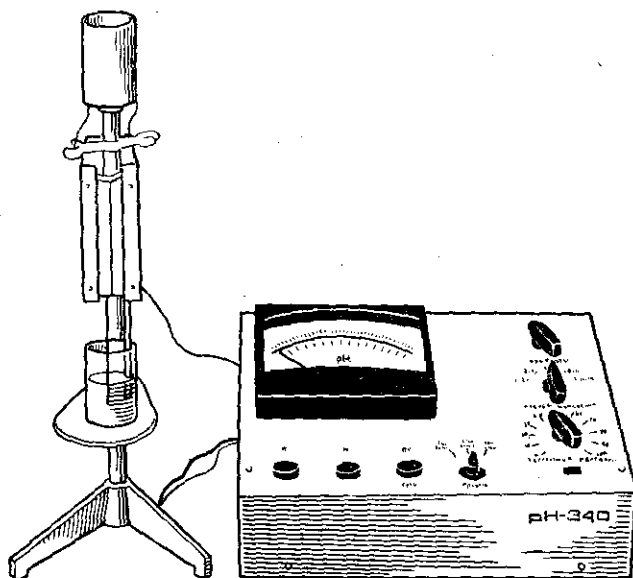


Рис. 29. рН-метр

изменении рН на две единицы. Середина этого интервала находится при  $pH = pK_k$ .

Из уравнения (27) видно, что чем больше константа кислотности индикатора, тем в более кислой области находится интервал перехода индикатора. В табл. 5 приведены данные о наиболее часто применяемых индикаторах.

торах. Для отдельных индикаторов интервал перехода окраски не обязательно в точности равен 2 единицам рН, но близок к этой величине.

Для каждого индикатора можно определить такое значение рН, при котором происходит наиболее отчетливое изменение окраски. Титрование с каждым индикатором заканчивается именно при этом значении рН, называемом показателем титрования. Например, для метилового оранжевого показатель титрования равен 4,0. Эта величина находится внутри интервала перехода окраски

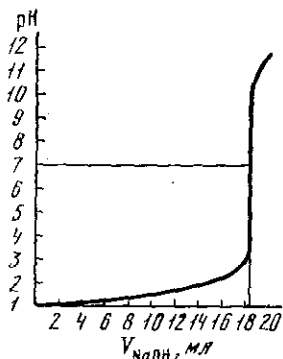


Рис. 30. Потенциометрическое определение точки эквивалентности

данного индикатора, но не совпадает с  $pK_{\kappa} = 3,34$ .

Из изложенного можно сделать вывод, что титрование различных кислот и оснований должно проводиться до определенных значений рН раствора. Кислотно-основные индикаторы характеризуются различными показателями титрования. Следовательно, для правильного определения момента эквивалентности нужно в каждом отдельном случае выбирать такой индикатор, чтобы его показатель титрования был возможно более близок к рН раствора в момент

эквивалентности. Конечно, маловероятен такой случай, чтобы указанные две величины были в точности одинаковы. Ниже будет показано, что такое точное совпадение в объемном анализе не обязательно.

**Другие методы определения момента эквивалентности.** В настоящее время для определения рН раствора широко применяются специальные приборы — рН-метры (рис. 29). В исследуемый раствор погружают два электрода — индикаторный и стандартный. Потенциал индикаторного электрода зависит от рН раствора. Милливольтметр прибора непосредственно градуируется в единицах рН. При потенциометрическом титровании в анализируемый раствор опускаются электроды и прибавляется рабочий раствор небольшими равными порциями. После прибавления каждой порции производится отсчет рН. По полученным данным строится график зависимости: объем рабочего раствора — рН анализируемого

раствора. Пример такого графика (кривая титрования сильной кислоты щелочью) приведен на рис. 30. Из графика можно определить объем рабочего раствора щелочи — 18,4 мл, при котором рН достиг 7, что соответствует точке эквивалентности. Применение рН-метров позволяет автоматизировать кислотно-основное титрование, а кривая титрования может записываться самописцем.

## § 25. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

В процессе кислотно-основного титрования происходит непрерывное изменение концентрации водородных ионов, соответственно рН раствора. Графическое изображение зависимости  $[H^+]$  или рН от объема добавленного рабочего раствора (или от степени нейтрализации анализируемого раствора) называется кривой титрования. Рассмотрим некоторые часто встречающиеся типы кривых титрования.

**1. Нейтрализация сильной кислоты сильным основанием.** В этом случае сначала происходит

уменьшение концентрации водородных ионов, пропорциональное объему добавленной щелочи. Однако в точке эквивалентности и после нее водородные ионы в растворе не исчезают, так как всегда происходит диссоциация воды. Поэтому кривая титрования не доходит до нуля и после точки эквивалентности идет почти параллельно горизонтальной оси (рис. 31). Эта кривая титрования не дает точного представления о характере изменения  $[H^+]$  вблизи точки эквивалентности. Гораздо большее практическое значение имеют кривые титрования, представляющие изменение в процессе титрования не  $[H^+]$ , а рН.

Будем строить зависимость рН раствора от количества добавленной щелочи, выраженного в процентах, от необходимого для нейтрализации кислоты. Тогда мы сможем проследить изменение рН раствора и после точки эквивалентности, когда количество щелочи превышает 100%.

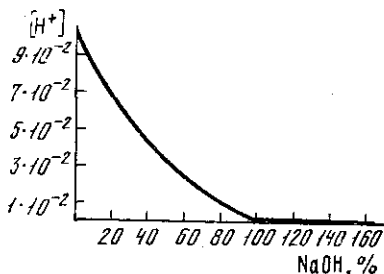
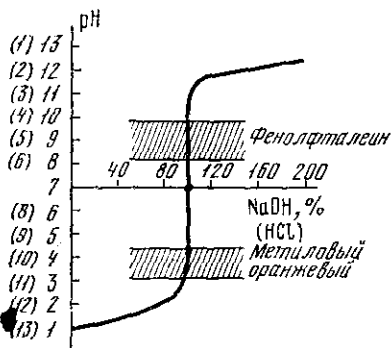


Рис. 31. Изменение  $[H^+]$  при титровании сильной кислоты сильным основанием

Предположим, что нейтрализуется 100 мл 0,1н. раствора сильной кислоты раствором щелочи такой же нормальности. Очевидно, что исходный раствор содержит 0,01 г-экв кислоты. Для построения кривой титрования вычислим рН в нескольких точках. В начальный момент рН раствора равен 1. После добавления 90 мл щелочи — 90% от необходимого количества — раствор будет содержать десятую часть от исходного количества кислоты, а объем раствора составит 190 мл (0,19 л). Найдем нормальность  $H^+$  и рН раствора в этот момент:

$$[H^+] = N = n/V = 0,01 \cdot 0,1/0,19 = 0,0053, \quad pH = 2,28.$$

После добавления 99 мл щелочи останется 0,01 часть от первоначального количества кислоты. Проведя такие же вычисления,



как и для первой точки, получим:  $[H^+] = N = 0,0005$ , рН 3,3. Далее, когда добавлено 99,9 мл щелочи, концентрация кислоты составит 0,00005 н., а рН 4,3. Наконец, при добавлении 100 мл щелочи наступает точка эквивалентности и рН 7. При дальнейшем добавлении щелочи — свыше 100% — рН продолжает повышаться. При избытке щелочи 0,1% концентрация ее в растворе составит 0,00005 н., рОН 4,3 и рН 9,7. Рассуждая так же, можно найти положение нескольких следующих точек.

Рис. 32. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Все данные для построения кривой титрования приведены в табл. 6, а сама кривая показана на рис. 32. Из рисунка видно, что рН раствора в процессе титрования изменяется с неодинаковой скоростью. В начале титрования от 0 до 99,9% (99,9 мл) добавленной щелочи рН постепенно изменяется на 3,3 единицы. Но при дальнейшем добавлении щелочи всего 0,2 мл (от 99,9 до 100,1%) рН резко изменяется на 5,6 единицы. Дальнейшее изменение рН снова происходит медленно.

Итак, вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение рН раствора, называемое скачком рН при титровании. Величина этого скачка зависит от концентрации раствора. Если бы исходные концентрации составляли 0,01 н., то скачок рН уменьшился бы приблизительно до 4 единиц.

Знание кривой титрования позволяет совершенно по-новому взглянуть на весь процесс титрования и на принцип выбора индикатора. Во-первых, наблюдаемое при титровании резкое изменение окраски индикатора, обычно от одной капли раствора, возможно только благодаря скачкообразному изменению рН. Во-вторых, при выборе индикатора нужно руководствоваться не столько

величиной рН в точке эквивалентности, сколько интервалом изменения рН, на который приходится скачок титрования. В рассмотренном случае рН в точке эквивалентности равен 7. Это значение практически совпадает с показателем титрования лакмуса (см. табл. 5). Но почти такие же результаты титрования можно было бы получить с индикаторами метиловым оранжевым и фенолфталеином. Для наглядности на рис. 32 заштрихованы интервалы изменения окраски метилового оранжевого и фенолфталеина. Эти интервалы попадают в область скачка рН при титровании. Изменение окраски и метилового оранжевого, и фенолфталеина происходит при объемах добавленной щелочи настолько близких к тому объему, который соответствует точке эквивалентности, что ошибка титрования (так называемая индикаторная ошибка) оказывается совершенно незначительной. Ее легко расчитать.

Таблица 6

Изменение рН при нейтрализации 0,1 н. раствора сильной кислоты 0,1 н. раствором сильного основания

Количество добавленной щелочи, %	V*	[H <sup>+</sup> ], г-ион/л	[ОН <sup>-</sup> ], г-ион/л	рН
0	1	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-13}$	1
90	1,9	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	2,28
99	1,99	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-11}$	3,3
99,9	1,999	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$	4,3
100	2	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	7
100,1	2,001	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-5}$	9,7
101	2,01	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10,7
110	2,1	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	11,68
200	3	$3 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	12,52

\* Начальный объем принят за единицу.

Пусть в нашем примере титрование с метиловым оранжевым закончено при рН 4. В растворе осталась недотитрованная кислота в количестве  $n = 10^{-4} \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-5}$ . Это и есть абсолютная ошибка титрования. Исходное количество кислоты составляло  $10^{-2}$  г-экв. Отсюда можем найти относительную ошибку:

$$x = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} \cdot 100 = 0,2\%.$$

При титровании с фенолфталеином кислота оказалась бы перетитрованной, и относительная ошибка составила бы 0,02%. Таким образом, несмотря на то, что эти показатели двух индикаторов

существенно отличаются от рН в точке эквивалентности, титрование с ними приводит лишь к небольшой индикаторной ошибке. Объясняется это тем, что показатели титрования в рассматриваемом случае все же не выходят за пределы скачка рН.

Однако при титровании более разбавленных растворов скачок рН был бы меньше, и показатель титрования метилового оранжевого оказался бы вне скачка рН. Например, при исходной концентрации растворов 0,01 н. метиловый оранжевый изменил бы окраску слишком рано, и ошибка титрования увеличилась бы до 2%.

Зная характер кривой титрования в каждом конкретном случае анализа кислот и оснований, можно более рационально выбирать индикатор: показатель титрования индикатора должен находиться в пределах скачка рН при титровании.

Кривая титрования сильного основания сильной кислотой имеет такой же вид, как на рис. 32, но в этом случае следует использовать значения рН, показанные в скобках. Возможности выбора индикаторов остаются без изменения.

**2. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием.** Все сильные кислоты титруются одинаково. При титровании слабой кислоты важнейшее значение имеет константа диссоциации кислоты.

Предположим, что титруется уксусная кислота ( $K_K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) раствором едкого натра. Будем считать, что исходные растворы имеют концентрацию 0,1 н. Раствор кислоты имеет теперь рН не 1, а 2,87, так как кислота диссоциирована лишь частично. (Расчет производится по закону Оствальда:  $[H^+] = \sqrt{K_K c}$ .) В точке эквивалентности рН будет равен 8,73. В этом можно убедиться, подставив соответствующие данные в уравнение (15). После прохождения точки эквивалентности в растворе создается избыток сильного основания, и далее рН изменяется так же, как в случае титрования сильной кислоты сильным основанием. Вычисление рН для точек, расположенных между 0 и 100% добавленной щелочи, производится по закону действия масс:

$$K_K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Здесь концентрация анионов кислоты принимается равной концентрации добавленной щелочи, а концентрация молекул кислоты равна разности между общей концентрацией и концентрацией анионов. Результаты вычислений приведены в табл. 7 и представлены на рис. 33.

При добавлении щелочи к слабой кислоте вдали от точки эквивалентности изменение рН происходит быстрее, чем в случае титрования сильной кислоты. Скачок рН вблизи точки эквивалентности теперь оказывается значительно меньше, чем при титровании сильной кислоты, и составляет около трех единиц рН. В данном случае

интервал изменения окраски метилового оранжевого лежит вне скачка pH. Он меняет окраску при нейтрализации всего 20% уксусной кислоты. Ясно, что этот индикатор уже не подходит для титрования уксусной кислоты.

Интервал изменения окраски фенолфталеина попадает точно в область скачка pH. Следовательно, фенолфталеин как нельзя лучше удовлетворяет требованию совпадения интервала изменения окраски и скачка pH при титровании.

При титровании еще более слабых кислот, чем уксусная кислота, скачок pH продолжает уменьшаться и при  $K_k \approx 10^{-7}$  практически исчезает, превращаясь в пегрибг на кривой титрования. Изменение окраски индикаторов становится расплывчатым. Очень слабые кислоты нельзя определять титрованием с кислотно-основными индикаторами. Но их все же можно определять путем pH-метрического титрования.

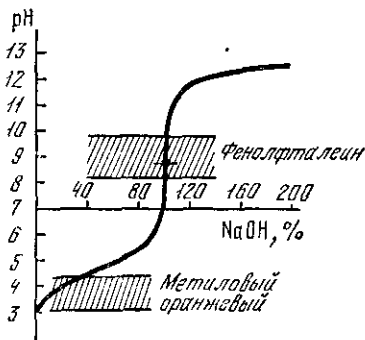


Рис. 33. Кривая титрования слабой кислоты ( $K_k = 10^{-5}$ ) сильным основанием

Таблица 7

Изменение pH при нейтрализации 0,1 н. раствора уксусной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра

Количество добавленной щелочи, %	V	$[H^+]$ , г-ион/л	$[OH^-]$ , г-ион/л	pH
0	1	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$7,46 \cdot 10^{-12}$	2,87
10	1,1	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-11}$	3,80
30	1,3	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-10}$	4,38
50	1,5	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-10}$	4,75
70	1,7	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$	5,11
90	1,9	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$5,05 \cdot 10^{-9}$	5,70
99	1,99	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$5,53 \cdot 10^{-8}$	6,74
99,9	1,999	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$5,50 \cdot 10^{-7}$	7,74
100	2	$1,86 \cdot 10^{-9}$	$5,38 \cdot 10^{-6}$	8,73
100,1	2,001	$1,97 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-5}$	9,71
101	2,01	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10,70
110	2,1	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	11,68
200	3	$3 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	12,52

3. Кривая титрования слабого основания сильной кислотой. Общий характер изменения pH при титровании слабого основания сильной кислотой похож на случай 2.

Рассмотрим в качестве примера титрование 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором соляной кислоты. Исходный раствор аммиака имеет рН 11,13, а не 13, как было бы в растворе сильного основания. В точке эквивалентности рН вычисляется по формуле (22). Промежуточные точки между 0 и 100% добавленной кислоты сле-

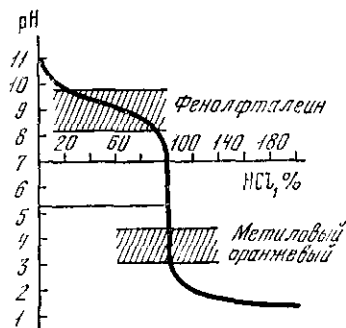


Рис. 34. Кривая титрования слабого основания ( $K_0 = 10^{-5}$ ) сильной кислотой

дует вычислять по закону действия масс. После точки эквивалентности рН изменяется так же, как в случае нейтрализации сильного основания сильной кислотой. Все рассчитанные значения рН в зависимости от количества добавленной кислоты даны в табл. 8 и представлены графически на рис. 34.

Сначала рН сравнительно медленно уменьшается до 7, а вблизи точки эквивалентности происходит скачок до рН 4.

Фенолфталеин изменил бы окраску слишком рано, но вполне пригодным индикатором оказывается метиловый оранжевый. Сравнивая данные табл. 5 и 8, можно видеть, что еще более точные результаты титрования

можно было бы получить с индикатором метиловым красным.

При взаимодействии слабой кислоты и слабого основания изменение рН происходит постепенно на протяжении всего процесса титрования, поэтому точно определить

Таблица 8

Изменение рН при нейтрализации 0,1 н. раствора аммиака 0,1 н. раствором соляной кислоты

Количество добавленной кислоты, %	V	[OH <sup>-</sup> ], г-ион/л	[H <sup>+</sup> ], г-ион/л	рН
0	1	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$7,46 \cdot 10^{-12}$	11,13
10	1,1	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$6,30 \cdot 10^{-11}$	10,20
30	1,3	$4,18 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-10}$	9,62
50	1,5	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-10}$	9,25
70	1,7	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$	8,89
90	1,9	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$5,05 \cdot 10^{-9}$	8,30
99	1,99	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$5,53 \cdot 10^{-8}$	7,86
99,9	1,999	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$5,50 \cdot 10^{-7}$	6,86
100	2	$1,86 \cdot 10^{-9}$	$5,38 \cdot 10^{-6}$	5,27
100,1	2,001	$1,97 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-5}$	4,29
101	2,01	$2 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-4}$	3,80
110	2,1	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	2,84
200	3	$3 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,48

момент эквивалентности невозможно. Этот случай не имеет практического значения в объемном анализе, так как в качестве рабочего раствора всегда берут сильную кислоту или сильное основание.

## § 26. РАБОЧИЕ РАСТВОРЫ В МЕТОДАХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

В качестве рабочих растворов при кислотно-основном титровании обычно используют 0,1 н. растворы соляной кислоты и едкого натра. Непосредственно приготовить растворы точной концентрации для этих веществ невозможно. Едкий натр гигроскопичен и, кроме того, всегда содержит примесь карбоната натрия. Соляная кислота — это раствор, содержащий переменные количества хлористого водорода.

Предварительно готовят растворы этих веществ с концентрацией, близкой к заданной. Едкий натр — растворением приблизительной навески вещества в требуемом объеме воды. Соляную кислоту — разбавлением водой рассчитанного объема исходного концентрированного раствора HCl.

Точную концентрацию соляной кислоты устанавливают по исходному раствору тетрабората натрия (буры)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Это вещество очищается перекристаллизацией, не изменяется на воздухе и имеет состав, строго соответствующий формуле. Тетраборат натрия — соль слабой тетраборной кислоты, и поэтому титруется кислотой как достаточно сильное основание (см. пример 3, § 20). Нормальность раствора едкого натра устанавливают затем по раствору соляной кислоты.

### Работа 18. Приготовление рабочего раствора соляной кислоты

Задание: приготовить 200 мл приблизительно 0,1 н. раствора соляной кислоты.

Измеряют ареометром плотность имеющейся в лаборатории концентрированной соляной кислоты и по таблице находят ее процентную концентрацию. Нормальность исходной кислоты вычисляют по формуле

$$N_1 = 10cp/\mathcal{E}.$$

Вычисляя объем исходной кислоты, примем во внимание, что общее количество грамм-эквивалентов кислоты при разбавлении не изменяется, т. е.

$$V_1 N_1 = V_2 N_2,$$

где  $V_2$  и  $N_2$  — объем и нормальность кислоты после разбавления (заданные величины);  $V_1$  и  $N_1$  — соответствующие величины до разбавления.

Подставим выражение для  $N_1$ :

$$V_1 \frac{10_{\text{ср}}}{\mathcal{E}} = V_2 N_2 \text{ или } V_1 = \frac{V_2 N_2 \mathcal{E}}{10_{\text{ср}}}.$$

С какой точностью следует рассчитать  $V_1$  для отмеривания мерным цилиндром?

Рассчитанный объем кислоты  $V_1$  отмеривают небольшим мерным цилиндром и переливают в чистую склянку с пробкой. Другим цилиндром отмеривают дистиллированную воду так, чтобы общий объем воды и кислоты составил 200 мл. Воду выливают в ту же склянку и полученный раствор перемешивают. На склянку наклеивают этикетку с названием раствора и фамилией студента.

### **Работа 19. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия**

Задание: приготовить 100 мл 0,1 н. раствора тетрабората натрия.

Величину навески рассчитывают по формуле  $m = VN\mathcal{E}$  с точностью до 0,01 г. Предварительно находят грамм-эквивалент тетрабората натрия. Сначала можно взвесить бюкс без вещества и с веществом на технических весах. Затем бюкс с навеской переносят на чашку аналитических весов и взвешивают его с точностью до 0,0001 г. Вещество из бюкса осторожно пересыпают через сухую воронку в мерную колбу. Бюкс с остатками вещества снова взвешивают на аналитических весах, и количество вещества, перенесенного в колбу, находят по разности.

Вынимая воронку, ополаскивают ее подогретой дистиллированной водой и наполняют колбу на  $\frac{2}{3}$  объема. Взбалтывают содержимое колбы до полного растворения вещества. Затем оставляют на некоторое время, чтобы раствор охладился до комнатной температуры. После этого наполняют колбу водой до метки и перемешивают.

Раствор переливают в чистую сухую склянку, закрывают пробкой и наклеивают этикетку. По величине навески рассчитывают точную концентрацию полученного раствора (см. пример 1, § 20).

### **Работа 20. Определение нормальности соляной кислоты по раствору тетрабората натрия**

Приготовленный в работе 18 приблизительно 0,1 н. раствор соляной кислоты наливают в бюретку. В колбу для титрования помещают точно 2 мл раствора тетрабората натрия, прибавляют 2 мл дистиллированной воды и 1 каплю индикатора метилового оранжевого. Раствор приобретает желтую окраску. Титруют кислотой до перехода окраски в бледно-розовую. Для повышения точности титрования используют «свидетель», который готовят, наливая в колбу 4 мл воды, 1 каплю кислоты и 1 каплю индикатора. Из общего объема, затраченного на титрование вычитают каждый раз объем капли, найденный для данной бюретки, находя таким образом исправленный объем HCl. Опыт повторяют не менее 5 раз. Данные титрования записывают в таблицу по форме:

Объем буры, мл	Нормальность буры	Объем HCl, мл	Исправленный объем HCl, мл

Рассчитывают нормальность и титр соляной кислоты и ошибку анализа.

### **Работа 21. Приготовление рабочего раствора едкого натра и установление его нормальности**

Задание: приготовить 200 мл 0,1 н. раствора едкого натра.

Для приготовления раствора едкого натра рассчитывают навеску с точностью до 0,01 г и увеличивают результат на 10%. Навеску в стакане, в котором производили взвешивание, ополаскивают холодной водой для растворения карбоната натрия на поверхности твердого вещества. Слив первую порцию воды, растворяют оставшееся

вещество в 200 мл дистиллированной воды. Раствор переливают в склянку с пробкой и наклеивают этикетку.

Определение нормальности полученного раствора щелочи по соляной кислоте производится так же, как определение нормальности раствора кислоты по раствору тетрабората натрия. В колбу для титрования переносят мерной пипеткой 2,0 мл раствора щелочи, прибавляют 2 мл дистиллированной воды и одну каплю индикатора метилового оранжевого. Титруют из бюретки соляной кислотой до перехода окраски в бледно-розовую. Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

Объем NaOH, мл	Нормальность HCl	Объем HCl, мл	Исправленный объем HCl

По данным титрования рассчитывают нормальность и титр раствора щелочи и ошибку анализа.

#### **§ 27. ПРИМЕРЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ ПО МЕТОДУ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ**

Известны разнообразные варианты методов кислотно-основного титрования, позволяющие проводить анализы кислот и щелочей, солей слабых кислот, смесей сильных и слабых кислот и оснований. Наиболее просто определяют сильные кислоты и щелочи. Примерами таких анализов является установление нормальности растворов соляной кислоты и едкого натра в предыдущем разделе. Методы кислотно-основного титрования широко применяются в медико-биологических исследованиях, при проведении клинических анализов, в санитарно-гигиеническом контроле пищевых продуктов, воды и т. д.

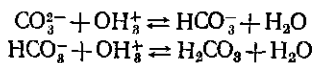
Остановимся в качестве примера на определении кислотности желудочного сока. При клинических анализах определяют содержание соляной кислоты и общую кислотность. Для этого к 10 мл сока добавляют два индикатора — метиловый желтый и фенолфталеин. В присутствии HCl метиловый желтый окрашивает раствор в ярко-красный цвет. Пробу титруют 0,1 н. раствором едкого натра до перехода окраски в розовато-оранжевую.

Затраченное количество щелочи эквивалентно содержанию в данной пробе хлористого водорода. Затем продолжают титрование до перехода окраски через желтую в красную, вызванную присутствием фенолфталеина. Количество щелочи, затраченное на второе титрование, эквивалентно содержанию в желудочном соке остатальных кислот. Кислотность желудочного сока определяется количеством миллилитров раствора щелочи, затраченного на титрование. Ее выражают в титриметрических единицах — это количество миллилитров 0,1 н. NaOH, затраченных на титрование 100 мл желудочного сока. Нормальное содержание HCl составляет 20—40 титриметрических единиц, общая кислотность — 40—60 титриметрических единиц.

Ниже приводятся методики анализа некоторых веществ, которые выполняются студентами в качестве контрольных задач с применением приготовленных ими рабочих растворов.

### **Работа 22. Определение едкой щелочи и карбоната при совместном присутствии в растворе**

Растворы щелочей почти всегда содержат некоторое количество примеси карбоната. Эти вещества могут быть отдельно определены в одном растворе титрованием кислотой. Карбонат-ион представляет собой слабое двухкислотное основание и может последовательно присоединить два иона водорода:



Точке эквивалентности первой реакции соответствует рН 8,34. При этом получается раствор гидрокарбоната. Если в растворе одновременно присутствует и едкая щелочь, то при данной величине рН она также практически полностью вступает в реакцию. Таким образом, титруя исходный раствор кислотой до рН 8,34, одновременно нейтрализуют едкую щелочь и карбонат превращают в гидрокарбонат. Индикатором в этом титровании может служить фенолфталеин. Дальнейшее добавление кислоты приводит к превращению гидрокарбоната в свободную угольную кислоту. Точке эквивалентности соответствует рН 4. Титрование при этом следует вести с индикатором метиловым оранжевым.

Итак, анализ смеси щелочи и карбоната сводится к последовательному титрованию исследуемого раствора кислотой сначала до обесцвечивания фенолфталеина, а затем до перехода желтой окраски метилового оранжевого в розовую.

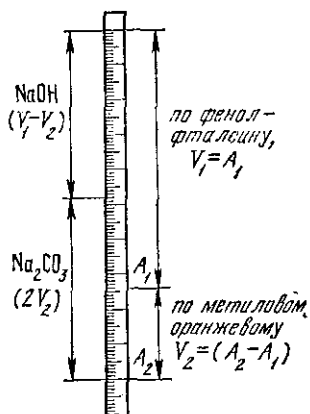


Рис. 35. К расчету результатов титрования при совместном определении щелочи и карбоната

Объем раствора кислоты, затраченный на первое титрование ( $V_1$ ), эквивалентен содержащейся в растворе щелочи и половине карбоната, так как последний присоединяет один ион водорода. Объем кислоты, затраченный на второе титрование ( $V_2$ ), эквивалентен половине карбоната, так как при этом титровании идет реакция присоединения второго иона водорода. На взаимодействие с карбонатом по каждой реакции затрачиваются равные количества

кислоты. Поэтому всего на титрование карбоната идет  $2V_2$  мл кислоты. Остальная кислота, т. е.  $(V_1 - V_2)$  мл, идет на нейтрализацию щелочи. По объемам затраченной кислоты рассчитывают нормальность анализируемого раствора по каждому веществу.

**Реактивы.** Титрованный раствор 0,1 н. соляной кислоты; раствор метилового оранжевого; спиртовой раствор фенолфталеина.

**Ход определения.** Раствор, подлежащий анализу, количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой 5,0 мл анализируемого раствора, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют кислотой до обесцвечивания. Записывают показание бюретки. Затем добавляют в колбу 1 каплю метилового оранжевого и титруют кислотой дальше до перехода желтой окраски в бледно-розовую. Записывают второе показание бюретки. Титрование повторяют 4—5 раз.

Вычисляют объемы кислоты, затраченные на взаимодействие с карбонатом и щелочью, нормальность и титр раствора по обоим веществам. Рис. 35 поясняет принцип

расчета по данным титрования. Окончательный результат должен быть представлен в виде масс веществ, содержащихся в анализируемой пробе раствора, для вычисления которых используют формулу  $m = TV$ . Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

Нормальность кислоты	Объем анализируемого раствора, мл	Первый отсчет по бюретке $A_1$	Второй отсчет по бюретке $A_2$	Объем кислоты, затраченный на титрование карбоната $2(A_2 - A_1)$ , мл	Объем кислоты, затраченный на титрование щелочи $A_1 - (A_2 - A_1)$ , мл

### Работа 23. Определение карбоната и гидрокарбоната при совместном присутствии в растворе

Гидрокарбонат натрия (питьевая сода) может содержать примесь карбоната натрия. Определение содержания обоих веществ в пробе осуществляется по методу, основанному на том же принципе, что и определение щелочи и карбоната в смеси (см. предыдущую работу).

Сначала анализируемый раствор титруют кислотой с индикатором фенолфталеином. При этом карбонат превращается в гидрокарбонат. Затем весь имеющийся в растворе гидрокарбонат титруют кислотой с индикатором метиловым оранжевым. Кислота, затраченная на первое титрование ( $V_1$ ), эквивалентна половине содержащегося в растворе карбоната, а на второе титрование ( $V_2$ ) — эквивалентна гидрокарбонату и половине карбоната, так как последний уже был наполовину оттитрован.

Следовательно, объем кислоты, идущий на титрование всего карбоната, равен  $2V_1$ , а объем кислоты, идущей на титрование гидрокарбоната, равен  $V_2 - V_1$ .

**Р е а к т и в ы.** Титрованный раствор 0,1 н. соляной кислоты; раствор метилового оранжевого; спиртовой раствор фенолфталеина.

**Ход определения.** Раствор, подлежащий анализу, количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования переносят мерной пипеткой 5,0 мл анализируемого раствора, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют до обесцвечивания. Записывают показания бюретки. Затем добавляют в колбу каплю метилового оранжевого и титруют кислотой до перехода желтой окраски в бледно-розовую. Записывают показания бюретки. Титрование повторяют 4—5 раз. Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

Нормальность кислоты	Объем анализируемого раствора, мл	Первый отсчет по бюретке $A_1$	Второй отсчет по бюретке $A_2$	Объем кислоты, затраченный на титрование карбоната $2A_1$ , мл	Объем кислоты, затраченный на титрование гидрокарбоната $A_2 - 2A_1$ , мл

Вычисляют объемы кислоты, затраченные на взаимодействие с карбонатом и гидрокарбонатом, нормальность и титр раствора по обоим веществам. Окончательный результат должен быть представлен в виде массы каждого вещества, содержащегося в пробе.

#### **Работа 24. Определение концентрации водного раствора аммиака**

Аммиак в водном растворе титруют кислотой с индикаторами метиловым оранжевым или метиловым красным.

**Р е а к т и в ы.** Водный раствор аммиака; титрованный раствор 0,1 н. соляной кислоты; раствор метилового оранжевого.

*Ход определения.* Подлежащий анализу раствор аммиака следует разбавить водой для получения приблизительно 0,1 н. раствора. Для этого измеряют ареометром плотность исходного раствора, находят по табл. 4 приложения его концентрацию и вычисляют объем раствора, который необходимо взять для приготовления 100 мл 0,1 н. раствора. Отмеривают этот объем раствора цилиндром и переливают его в предварительно точно взвешенный бюкс с крышкой. Взвешивают бюкс с раствором и по разности находят массу раствора, количественно переносят его в мерную колбу, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

На титрование берут мерной пипеткой по 2,0 мл приготовленного раствора, добавляют 2 мл воды и каплю индикатора. Титруют кислотой до перехода желтой окраски в бледно-розовую. Данные расчетов и опытов записывают по форме:

Плотность исходного раствора аммиака, г/мл  
 Концентрация исходного раствора аммиака, %  
 Объем раствора аммиака для разбавления на 100 мл  
 Масса бюкса с раствором, г  
 Масса бюкса, г  
 Масса раствора  $m$ , г

Данные титрования записывают в таблицу по форме:

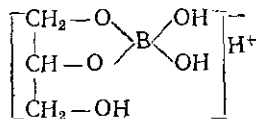
Объем раствора, мл	Нормальность кислоты	Объем кислоты, мл

Вычисляют нормальность, титр и массу аммиака ( $m_{\text{NH}_3}$ ) в приготовленном растворе. Точное значение процентного содержания аммиака в исходном растворе рассчитывают по формуле

$$c_{\%} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m} \cdot 100.$$

### Работа 25. Определение соляной и борной кислот при совместном присутствии

Константа кислотности борной кислоты настолько мала ( $5,8 \cdot 10^{-10}$ ), что в обычных условиях ее нельзя титровать щелочью. Однако при взаимодействии с глицерином борная кислота образует комплекс, кислотные свойства которого значительно сильнее:



При совместном присутствии в растворе соляной и борной кислот щелочью оттитровывается соляная кислота (индикатор метиловый оранжевый). Затем к титруемому раствору добавляют глицерин и фенолфталеин. Титрова-

ние щелочью продолжают до перехода окраски из желтой в оранжевую (объясните наблюдающееся здесь необычное изменение окраски). Щелочь, израсходованная на титрование с метиловым оранжевым, соответствует содержанию соляной кислоты, а с фенолфталеином — содержанию борной кислоты.

**Реактивы.** Титрованный 0,1 н. раствор едкого натра; раствор метилового оранжевого; спиртовой раствор фенолфталеина; глицерин.

**Ход определения.** Пробу анализируемого раствора количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В колбу для титрования переносят мерной пипеткой 5,0 мл приготовленного раствора, добавляют каплю метилового оранжевого и титруют рабочим раствором едкого натра до перехода окраски из розовой в желтую. Записывают показание бюретки. К раствору в колбе добавляют 1 мл глицерина, 1—2 капли фенолфталеина и продолжают титрование щелочью до перехода окраски из желтой в оранжевую. Если оранжевая окраска оказывается неустойчивой, добавляют еще 1 мл глицерина и дотитровывают раствор. Записывают новое показание бюретки. Опыт повторяют не менее 4—5 раз. Данные титрования записывают в таблицу по форме:

Объем титруемого раствора, мл	Нормальность щелочи	Первый отсчет по бюретке $V_1$	Второй отсчет по бюретке $V_2$	Объем щелочи, затраченный на $H_3BO_3$ $V_2 - V_1$ , мл

По данным титрования рассчитывают нормальность, титр и массу кислот в анализируемой пробе раствора.

### **Работа 26. Определение содержания соли аммония в растворе**

Ион аммония представляет собой кислоту, но очень слабую ( $K_K = 5,56 \cdot 10^{-10}$ ), вследствие чего соли аммония нельзя определять непосредственным титрованием щелочью. Практическое применение находит определе-

ние солей аммония по методу замещения, основанное на предварительном взаимодействии их с формальдегидом:



По этой реакции образуется гексаметилентетрамин (уротропин) и сильная кислота в количестве, эквивалентном исходной соли аммония. Кислота в полученном растворе оттитровывается щелочью. Это наиболее точный метод количественного определения солей аммония.

**Р е а к т и в ы.** Титрованный 0,1 н. раствор едкого натра; 40%-ный водный раствор формалина; спиртовой раствор фенолфталеина.

**Ход определения.** Пробу раствора количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают.

В колбу для титрования наливают мерной пипеткой 2,0 мл анализируемого раствора, 1 мл раствора формалина и каплю фенолфталеина. Раствор формалина предварительно нейтрализуют едким натром, так как он обычно содержит примесь муравьиной кислоты. Раствор в колбе оставляют на несколько минут и затем титруют рабочим раствором едкого натра до появления исчезающей в течение 30 с розовой окраски. Данные титрования записывают в таблицу по форме:

Объем титруемого раствора, мл	Нормальность щелочи	Объем щелочи, мл

По данным титрования рассчитывают нормальность, титр и массу хлорида аммония в анализируемой пробе.

### Вопросы и задачи

1. Как связаны между собой реакции нейтрализации и гидролиза?
2. Что такое основания и кислоты?
3. В чем сущность кислотно-основных реакций?
4. Вычислите рН для растворов, в которых  $[\text{H}^+]$  равна 0,2; 0,03;  $4 \cdot 10^{-3}$ ;  $7 \cdot 10^{-5}$ ;  $7 \cdot 10^{-7}$ ;  $3 \cdot 10^{-8}$ ;  $5 \cdot 10^{-10}$  г-ион/л.
5. Вычислите  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  для растворов, имеющих следующие величины рН: 1,3; 2,7; 4,0; 6,9; 7,48; 9,0; 10,3; 12,7.
6. В 1 л раствора содержится по 0,1 г-экв  $\text{HCl}$  и  $\text{HCN}$  ( $K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$ ). Вычислите степень ионизации  $\text{HCN}$  в этом растворе.

7. Вычислите степень ионизации уксусной кислоты ( $K_K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) в 0,001 н. растворе и pH этого раствора.

8. Приготовили раствор, содержащий уксусную кислоту и ацетат натрия в равных молярных концентрациях. Вычислите pH раствора ( $K_K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

9. Исходя из величин константы кислотности угольной кислоты ( $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ ) сделайте оценку pH раствора гидрокарбоната натрия (больше или меньше 7?).

10. Чем можно объяснить, что раствор дигидрофосфата калия имеет кислую реакцию, а раствор гидрофосфата — щелочную?

11. Выделите соли, подвергающиеся гидролизу, и напишите равновесия гидролиза:  $K_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $NH_4I$ ,  $ZnCl_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ .

12. Выделите соли, подвергающиеся гидролизу, и напишите равновесия гидролиза:  $KI$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaBr$ ,  $KHCO_3$ ,  $NaCN$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $K_2S$ ,  $VaS$ ,  $Ca(CH_3COO)_2$ .

13. Вычислите степень гидролиза 0,01 н. раствора хлорида аммония (для  $NH_3$   $K_0 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ).

14. Вычислите степень гидролиза 0,0001 М раствора карбоната натрия по первой ступени (для  $HCO_3^-$   $K_K = 5 \cdot 10^{-11}$ ).

15. Растворы соляной и уксусной кислот одинаковой нормальности разбавили водой в 4 раза. Во сколько раз уменьшилась концентрация ионов водорода в каждом из растворов?

16. Вычислите степень диссоциации уксусной кислоты ( $K_K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) и фенола ( $K_K = 1,3 \cdot 10^{-10}$ ) в 0,01 н. растворах. Как изменится степень диссоциации каждого вещества, если смешать равные объемы этих растворов?

17. Сколько ионов водорода содержит 1 мм<sup>3</sup> раствора при pH 13?

18. Что такое интервал перехода индикатора и показатель титрования?

19. Каково соотношение между точкой нейтральности и точкой эквивалентности?

20. Вычислите pH 0,1 н. растворов следующих кислот (в скобках указана константа кислотности): азотистой ( $5,1 \cdot 10^{-4}$ ), борной ( $5,8 \cdot 10^{-10}$ ), дихлоруксусной ( $5,0 \cdot 10^{-2}$ ), муравьиной ( $1,8 \cdot 10^{-4}$ ), мышьяковой ( $K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$ ), перекиси водорода ( $2 \cdot 10^{-12}$ ), сероводородной ( $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ ).

21. Вычислите pH в точке эквивалентности при нейтрализации тех же растворов кислот (упражнение 20) 0,1 н. раствором едкого натра.

22. Вычислите константы основности (константы гидролиза) для следующих веществ: ацетата натрия ( $1,8 \cdot 10^{-5}$ ), карбоната калия ( $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ ), фосфата натрия ( $K_1 = 7,3 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$ ), цианида калия ( $7,2 \cdot 10^{-10}$ ). В скобках указаны константы кислотности соответствующих кислот.

23. Вычислите pH в точке эквивалентности при нейтрализации веществ, перечисленных в упражнении 11, по первой стадии. Концентрации всех растворов 0,1 н.

24. К 10 мл 0,1 н. соляной кислоты добавили 5 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Вычислите pH полученного раствора.

25. К 15 мл 0,1 н. соляной кислоты добавили 21 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Вычислите pH полученного раствора.

26. Построить кривую титрования 0,02 н. едкого натра 0,02 н. соляной кислотой.

27. К 24 мл 0,1 н. уксусной кислоты добавили 8 мл 0,3 н. раствора едкого натра. Вычислите рН полученного раствора.

28. Имеется раствор, содержащий  $\text{KHCO}_3$  (0,2 н.) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,1 н.). Сколько миллилитров 0,1 н. соляной кислоты пойдет на титрование 10 мл этого раствора с фенолфталеином и с метиловым оранжевым.

29. Почему для приготовления рабочих растворов всегда используют сильные кислоты и сильные основания?

30. Вычислите нормальность и титр раствора едкого натра, если на титрование 5 мл его израсходовано 4,76 мл 0,106 н. соляной кислоты.

31. На титрование раствора, содержащего 0,4980 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \times 10 \text{H}_2\text{O}$ , израсходовано 25,2 мл соляной кислоты. Вычислите нормальность и титр соляной кислоты.

32. На титрование 5 мл уксусной кислоты израсходовано 4,12 0,102 н. едкого натра. Вычислите рН раствора кислоты.

33. Навеска  $\text{KOH}$  массой 1,2046 г растворена в мерной колбе на 250 мл. На титрование 20 мл полученного раствора пошло 14,82 мл 0,105 н. соляной кислоты. Определите процентное содержание  $\text{KOH}$  в образце.

34. Смешали равные объемы 0,004 н.  $\text{NaOH}$  и 0,002 н.  $\text{HCl}$ . Каков рН полученного раствора?

35. Содержание соляной кислоты в желудочном соке человека составляет 0,4—0,5%. Вычислите рН желудочного сока, приняв его плотность 1 г/мл.

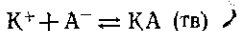
36. Для определения общей кислотности желудочного сока 5 мл сока оттитровали 0,095 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. На реакцию израсходовано 2,8 мл раствора щелочи. Рассчитайте кислотность анализируемого сока в титриметрических единицах.

37. Рассчитайте содержание соляной кислоты и общую кислотность желудочного сока в титриметрических единицах, если на титрование 10 мл сока с метиловым желтым израсходовано 3,1 мл 0,098 н. раствора щелочи, а с фенолфталеином — 6,0 мл щелочи.

## Глава X

### РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ. АРГЕНТОМЕТРИЯ

Реакции осаждения принадлежат к числу обратимых ионообменных реакций. Они протекают в том случае, если противоположно заряженные ионы двух растворимых веществ-электролитов образуют малорастворимое вещество. Реакции осаждения заканчиваются установлением гетерогенного равновесия: ионы в растворе — осадок малорастворимого вещества



Процесс образования новой фазы — осадка — очень сложен. Первоначальное образование его затруднено, так

как ионы могут образовывать кристаллы не в любой точке раствора, а только на так называемых центрах кристаллизации, которыми могут быть частицы того же вещества или другие твердые частицы. Осадок может сорбировать из раствора посторонние ионы, в результате чего состав его не всегда бывает постоянным.

〔Реакция осаждения по существу противоположна растворению осадка.〕 Она протекает тем полнее, чем меньше растворимость осадка. Для характеристики растворимости осадка используют константу, называемую произведением растворимости  $PR = [A^-][K^+]$ . Чем меньше произведение растворимости, тем менее растворим данный осадок. О полноте протекания реакции осаждения тоже можно судить по величине  $PR$ : чем меньше  $PR$ , тем полнее смещено равновесие реакции осаждения вправо. На равновесие реакции осаждения влияют факторы, изменяющие концентрации реагирующих ионов. Так, если  $A^-$  — анионы слабой кислоты, то при понижении  $pH$  раствора они все более связываются в молекулы  $HA$ . Концентрация анионов уменьшается, и равновесие осаждения смещается влево, т. е. уменьшается полнота протекания реакции. Если  $K^+$  — катионы слабого основания, то при повышении  $pH$  раствора может образоваться осадок этого основания вместо труднорастворимой соли, в результате чего невозможно получить правильные результаты анализа. Катионы могут образовывать комплексные соединения, в результате чего происходит уменьшение их концентраций в растворе и осаждение становится неполным. Ион серебра, например, образует с аммиаком комплексное соединение  $[Ag(NH_3)_2]^+$ . Из аммиачного раствора соли серебра уже не может выпасть осадок хлорида серебра. Таким образом, для проведения титриметрических реакций осаждения необходимо создание в растворе оптимального значения  $pH$ . Должны отсутствовать вещества, образующие комплексные соединения с взаимодействующими ионами.〕

Применение реакций осаждения в объемном анализе ограничено обычными требованиями, которым должны удовлетворять титриметрические реакции. Образующийся осадок должен иметь достаточно малое произведение растворимости. Это условие выполняется для ряда солей серебра и ртути. Поэтому в объемном анализе применяется осаждение малорастворимых соединений серебра (аргентометрия) и ртути (меркурометрия).

Точка эквивалентности в методах осаждения определяется с помощью специальных индикаторов, которые изменяют окраску осадка или раствора. В первом случае индикатор дает окрашенный осадок с осадителем более растворимый, чем осадок с определяемым ионом. Он может образоваться только после осаждения определяемого иона. На применении такого индикатора основан метод Мора. Во втором случае индикатор образует с осадителем окрашенное соединение в растворе, но только после окончания основной реакции. Такой индикатор применяется в методе Фольгарда.

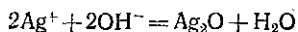
Методы осаждения применяются в клинических лабораториях для количественного определения хлоридов в крови, желудочном соке и моче. В санитарно-гигиенических лабораториях этот метод применяется для анализа воды. Методы осаждения широко применяются также для анализа фармацевтических препаратов.

#### § 28. МЕТОД МОРА

В методе Мора индикатором служит хромат калия, который образует с ионом  $\text{Ag}^+$  красный осадок хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Метод применяется для определения бромидов и хлоридов. Иодиды этим методом не определяют, так как осадок  $\text{AgI}$  сорбирует из раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и определить точку эквивалентности становится невозможно.

Растворимость  $\text{AgCl}$  ( $1,25 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и  $\text{AgBr}$  ( $7,94 \times 10^{-7}$  моль/л) значительно меньше, чем растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л). При титровании растворов хлоридов и бромидов раствором нитрата серебра сначала образуются осадки  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ . Первое вещество белое, второе слегка желтоватое. После полного их осаждения избыток нитрата серебра образует хромат серебра, и осадки окрашиваются в розовый цвет. Поскольку осадки взвешены в титруемом растворе, то практически наблюдается переход окраски титруемой смеси из слабо-желтой, свойственной хромату калия, в розовую.

Титрование по методу Мора проводится в нейтральной или слабощелочной среде, а именно при pH от 7 до 10. В кислой среде хромат серебра не образуется, а в щелочной среде выпадает в осадок оксид серебра по реакции



Определению веществ по методу Мора мешает присутствие аммиака и ионов, образующих осадки с хроматом калия:  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  и др. Анализ галогенидов сильно гидролизующихся катионов цинка, железа, марганца и алюминия по методу Мора не проводится, так как растворы их имеют кислую реакцию.

Рабочим раствором в методе Мора является 0,01 н. раствор нитрата серебра. Сначала готовят раствор  $AgNO_3$  приблизительно требуемой концентрации. Для точного определения концентрации рабочего раствора применяют стандартный раствор хлорида натрия, который готовят из точной навески. Рабочий раствор  $AgNO_3$  защищают от действия света во избежание разложения вещества.

**Пример 1.** Приготовлен 1 л раствора нитрата серебра из навески 1,75 г  $AgNO_3$ . Для приготовления 200 мл раствора хлорида натрия взята навеска 0,1228 г. На титрование 5,0 мл раствора хлорида натрия израсходовано в среднем 5,18 мл раствора нитрата серебра. Вычислить нормальность нитрата серебра.

**Решение.** Находим сначала эквиваленты веществ:  $\mathcal{E}_{AgNO_3} = 169,87$ ,  $\mathcal{E}_{NaCl} = 58,44$ .

Рассчитываем нормальность раствора хлорида натрия

$$N_{NaCl} = \frac{m}{\mathcal{E}V} = \frac{0,1228}{58,44 \cdot 0,2} = 0,01054,$$

отсюда нормальность раствора  $AgNO_3$

$$N_{AgNO_3} = V_{NaCl} N_{NaCl} / V_{AgNO_3} = 0,01054 \cdot 5,0 / 5,18 = 0,01018.$$

Если рассчитывать нормальность  $AgNO_3$  по величине навески, то получается несколько большая величина:

$$N = 1,75 / (169,87 \cdot 1) = 0,0103.$$

Очевидно, нитрат серебра содержит примеси.

### **Работа 27. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия и определение нормальности рабочего раствора нитрата серебра**

**Задание:** приготовить 100 мл 0,01 н. раствора хлорида натрия.

Рассчитывают массу навески хлорида натрия, вещество взвешивают на аналитических весах в бюксе, переносят через воронку в мерную колбу на 100 мл и взвешивают пустой бюкс. Точную величину навески определяют по разности. Колбу наполняют на  $\frac{2}{3}$  дистиллированной водой, растворяют вещество, доводят объем до метки и тщательно перемешивают.

Для титрования в мерную пипетку набирают 3,0 мл раствора NaCl и переносят в коническую колбу, туда же добавляют 1—2 капли 3%-ного раствора хромата калия. В бюретку наливают раствор нитрата серебра и титруют до перехода желтой окраски смеси в красноватую. Титрование проводят не менее четырех раз. Расчет проводят так же, как в примере 1.

### Работа 28. Определение содержания хлорида натрия в растворе

**Реактивы.** Титрованный 0,01 н. раствор нитрата серебра; раствор хромата калия 3%-ный.

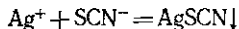
**Ход определения.** Пробу раствора хлорида натрия количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Титрование проводят так же, как и при определении нормальности рабочего раствора нитрата серебра. Данные анализов записывают в таблицу по форме:

$V_{\text{NaCl}}$ , мл	$V_{\text{AgNO}_3}$ , мл	$N_{\text{AgNO}_3}$

Рассчитывают нормальность раствора хлорида натрия, титр и общее содержание вещества в пробе.

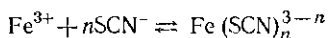
### § 29. МЕТОД ФОЛЬГАРДА

В методе Фольгарда основной реакцией является осаждение ионов серебра ионами роданида:



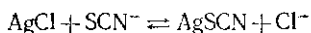
Метод находит применение для определения серебра, галогенидов и роданидов. Для установления точки эквивалентности индикатором служат железоаммонийные квасцы. Раствор, содержащий соль серебра и индикатор, титруют раствором роданида калия или аммония. Пока осаждение роданида серебра не закончилось, ионы  $\text{SCN}^-$ , содержащиеся в рабочем растворе, полностью реагируют с ионами серебра в титруемом растворе. При достижении момента эквивалентности избыточные ионы

SCN<sup>-</sup> начинают реагировать с ионами Fe<sup>3+</sup>, образуя роданидные комплексы железа красного цвета:



Титрование раствором роданида с тем же индикатором применяется и для определения ртути. Прямое титрование роданидом позволяет проводить определение серебра, ртути или самого роданида.

Галогенид-ионы определяют методом обратного титрования. К исследуемому раствору добавляют точно отмеренный объем титрованного раствора нитрата серебра в избытке. Часть нитрата серебра вступает в реакцию с образованием осадка галогенида. Непрореагировавшее серебро оттитровывают раствором роданида до появления устойчивой красноватой окраски раствора. Однако в случае определения хлоридов при продолжительном перемешивании раствора эта окраска может исчезнуть, так как идет постепенный обмен роданид-ионов из раствора с осадком хлорида серебра:



Метод Фольгарда применим в нейтральной и кислой среде. Ионы Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> и другие определению мешают, поэтому он находит более широкое применение, чем метод Мора. В щелочной среде железо образует осадок Fe(OH)<sub>3</sub>. В этом случае требуется предварительное добавление в раствор азотной кислоты до кислой реакции. В анализируемых растворах не должно содержаться сильных окислителей, так как последние окисляют роданид-ионы.

Рабочим раствором в методе Фольгарда является 0,05 н. раствор роданида аммония или роданида калия. При меньшей концентрации раствора становится нечетким изменение окраски в точке эквивалентности. В этом методе применяется также титрованный раствор нитрата серебра. Железоаммонийные квасцы применяются в виде насыщенного раствора, подкисленного азотной кислотой.

**Пример 2.** На титрование 3 мл раствора, содержащего нитрат серебра, затрачено в среднем 2,16 мл 0,05036 н. раствора роданида аммония. Каково содержание серебра в граммах на 1000 мл анализируемого раствора?

**Решение.** Находим нормальность анализируемого раствора:

$$N_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{NH}_4\text{SCN}} N_{\text{NH}_4\text{SCN}} / V_{\text{AgNO}_3} = 2,16 \cdot 0,05036 / 3 = 0,03627,$$

отсюда содержание серебра

$$m_{\text{Ag}} = VN\text{Э} = 1 \cdot 0,03627 \cdot 107,87 = 3,912 \text{ г/л.}$$

**Пример 3.** Для определения концентрации бромида натрия в растворе к 3,0 мл этого раствора добавляют 5,0 мл 0,04172 н. раствора нитрата серебра. На титрование избытка нитрата серебра затрачено в среднем 1,88 мл 0,05036 н. раствора роданида аммония. Каковы нормальность и титр раствора бромида натрия?

**Решение.** Взятое количество нитрата серебра эквивалентно суммарному количеству бромида и роданида:

$$(VN)_{\text{AgNO}_3} = (VN)_{\text{NaBr}} + (VN)_{\text{NH}_4\text{SCN}}$$

или

$$N_{\text{NaBr}} = \frac{(VN)_{\text{AgNO}_3} - (VN)_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{V_{\text{NaBr}}},$$

отсюда

$$N_{\text{NaBr}} = \frac{5,00 \cdot 0,04172 - 1,88 \cdot 0,05036}{3,00} = 0,0380,$$

$$T_{\text{NaBr}} = N\text{Э}/1000 = 0,0380 \cdot 102,89/1000 = 0,00391.$$

### **Работа 29. Определение содержания серебра в растворе**

**Реактивы.** Титрованный 0,05 М раствор роданида аммония; насыщенный раствор железоаммонийных квасцов.

**Ход определения.** Пробу раствора нитрата серебра количественно переносят в мерную колбу на 50 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. На титрование берут пипеткой 3,0 мл анализируемого раствора, добавляют 5 капель раствора железоаммонийных квасцов и титруют не менее 4 раз имеющимся в лаборатории раствором роданида аммония известной нормальности до появления не исчезающей розовой окраски. Данные анализа записывают в таблицу по форме:

$V_{\text{AgNO}_3}$ , мл	$V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ , мл	$N_{\text{NH}_4\text{SCN}}$

Рассчитывают содержание серебра в пробе раствора, как в примере 2.

### Работа 30. Определение содержания бромиды натрия в растворе

**Реактивы.** Титрованный 0,05 н. раствор нитрата серебра; титрованный 0,05 н. раствор роданида аммония; азотная кислота, 1н.; насыщенный раствор железоаммонийных квасцов.

**Ход определения.** Пробу раствора бромиды натрия количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Мерной пипеткой переносят 3,0 мл раствора в колбу для титрования. Добавляют сюда же 5,0 мл титрованного раствора нитрата серебра и 1 мл 1 н. азотной кислоты. Взбалтывают смесь, а затем дают ей немного отстояться. Добавляют 5 капель индикатора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и титруют раствором роданида аммония до появления устойчивой розовой окраски. Данные анализа записывают в таблицу по форме:

$V_{\text{NaBr}}$ , мл	$V_{\text{AgNO}_3}$ , мл	$N_{\text{AgNO}_3}$	$V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ , мл	$N_{\text{NH}_4\text{SCN}}$

Рассчитывают содержание бромиды натрия в пробе раствора, как в примере 3.

#### Вопросы и задачи

1. Что такое методы осаждения?
2. Какие существуют разновидности аргентометрии?
3. Сравните преимущества и недостатки методов Мора и Фольгарда.
4. Какие вещества определяют аргентометрическими методами?
5. Каков принцип действия индикаторов в аргентометрии?
6. Растворимость карбоната бария составляет  $1,7 \cdot 10^{-3}$  г на 100 г воды. Вычислите произведение растворимости.
7. Вычислите коэффициент растворимости AgI, если  $\text{PR} = 1,4 \cdot 10^{-16}$ .
8. Насыщенный раствор карбоната кальция содержит  $6,3 \cdot 10^{-3}$  г соли в литре. Вычислите произведение растворимости.
9. Молярность насыщенного раствора гидроксида железа (III) составляет  $1,9 \cdot 10^{-10}$  моль/л. Вычислите произведение растворимости.
10. Один литр насыщенного раствора хлорида серебра содержит  $1,2 \cdot 10^{-3}$  г серебра в виде ионов. Вычислите произведение растворимости.

11. Сколько граммов  $PbI_2$  может раствориться в 1 л 0,1 M KI и в 1 л чистой воды, если  $PP_{PbI_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$ .

12. Вычислите растворимость  $Mg(OH)_2$  (моль/л) в 0,01 н. растворе едкого кали и в 0,01 н. растворе сульфата магния, если  $PP_{Mg(OH)_2} = 3,4 \cdot 10^{-11}$ .

13. Для растворения 1 г  $PbVg_2$  необходимо 200 мл воды. Вычислите произведение растворимости.

14. Выпадет ли осадок при смешении равных объемов 0,01M растворов  $AgNO_3$  и  $K_2Cr_2O_7$ ; 0,001 н. растворов, если  $PP_{Ag_2Cr_2O_7} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ .

15. Смешали 10 мл 0,2 н. раствора  $Pb(NO_3)_2$  и 30 мл 0,01 н. раствора KCl. Выпадет ли осадок, если  $PP_{PbCl_2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ ?

16. Для определения содержания хлорида натрия в смеси его с нитратом натрия 0,5720 г смеси растворили в 200 мл воды. На титрование 5 мл полученного раствора идет в среднем 2,43 мл 0,01008 н. раствора нитрата серебра. Рассчитайте процентное содержание хлорида натрия.

17. На титрование 5 мл хлорида калия затрачено в среднем 6,32 мл 0,01042 н. раствора нитрата серебра. Вычислите содержание хлорида калия в 300 мл раствора.

18. В мерной колбе на 200 мл растворили 2,4450 г бромиды натрия. На 5 мл полученного раствора идет 5,78 мл 0,1025 н. раствора нитрата серебра. Определите количество примесей в данном образце.

19. Какой метод argentометрии следует применить для определения содержания: а) хлорида бария в смеси  $BaCl_2$  и  $Ba(NO_3)_2$ ; б) хлорида натрия в смеси NaCl и  $KNO_3$ .

20. Можно ли проводить определение роданида калия по методу Фольгарда. Укажите порядок титрования.

21. Сколько миллилитров 0,0534 н. раствора роданида калия необходимо для осаждения всего серебра из раствора, содержащего 3,3974 г нитрата серебра? Какова должна быть процентная концентрация нитрата серебра ( $\rho \approx 1$  г/мл), чтобы растворы реагировали в равных объемах?

22. К 3 мл раствора бромиды натрия добавили 6 мл 0,04036 н. раствора  $AgNO_3$ . На титрование избытка нитрата серебра идет 2,02 мл 0,05040 н. раствора роданида аммония. Определите титр раствора бромиды натрия.

23. Сколько граммов хлорида бария содержится в 0,5 л раствора, если после прибавления к 5 мл его 8 мл 0,1050 н. раствора  $AgNO_3$  на обратное титрование расходуется 3,24 мл 0,076 н. раствора  $NH_4SCN$ ?

24. Рассчитайте процентное содержание поваренной соли в пищевом продукте, если на титрование 20 мл водной вытяжки, полученной при настаивании 100 мл воды с 2,72 г продукта, израсходовано 7,50 мл 0,051 н.  $AgNO_3$ .

## Глава XI

### РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Окислительно-восстановительными реакциями называются такие реакции, при которых происходит переход электронов от одних молекул, атомов, ионов (восстано-

вителей) к другим (окислителям). В результате этого изменяются степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Окисление — это процесс отдачи электронов, восстановление — процесс присоединения. Поэтому степень окисления атома возрастает при окислении и уменьшается при восстановлении.

### **§ 30. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода: электронный и электронно-ионный. Электронный метод рекомендуется для уравнивания окислительно-восстановительных реакций, протекающих в газовой или твердой фазах. Здесь будет разобран электронно-ионный метод, применяемый для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах.

**Электронно-ионный метод** основан на составлении так называемых полуреакций для процессов окисления и восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. При использовании этого метода степени окисления не определяют, а рассматривают ионы или молекулы окислителя и восстановителя и продуктов реакции в том виде, как они существуют в растворе. При этом руководствуются общими правилами составления ионных уравнений: слабые электролиты и малорастворимые вещества записывают в молекулярном виде. С помощью электронно-ионного метода находят коэффициенты ко всем веществам, участвующим в реакции.

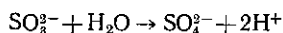
В кислой среде в ионное уравнение реакции могут быть включены молекулы воды и ионы водорода, в щелочной — молекулы воды и гидроксильные ионы. В нейтральной среде в левую часть уравнения кроме окислителя и восстановителя могут входить только молекулы воды, а в результате реакции могут получаться как ионы  $H^+$ , так и ионы  $OH^-$ . Разберем электронно-ионную схему на примере окисления сульфита натрия перманганатом калия в различных средах. Сульфит натрия окисляется до сульфата  $Na_2SO_4$ , а  $KMnO_4$  восстанавливается до различных степеней окисления в зависимости от рН.

**Реакция в кислой среде.** Фиолетовый перманганат калия переходит в бесцветный сульфат марганца:

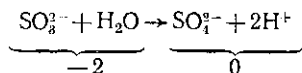


Составление полуреакций начинают с нахождения ионов и молекул, которые в процессе реакции изменяют свой заряд или состав или заряд и состав одновременно. В данной реакции ион  $\text{SO}_3^{2-}$  превращается в ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , ион  $\text{MnO}_4^-$  — в  $\text{Mn}^{2+}$ . Именно в состав этих ионов входят атомы серы и марганца, меняющие степени окисления. Записываем отдельно схемы превращения ионов

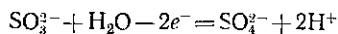
а)  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ . Составляем полуреакцию. Атомов серы слева и справа поровну. В левой части схемы недостает атома кислорода. В кислой (и нейтральной) среде кислород добавляется в виде молекулы воды. Записываем слева молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ , а освобождающиеся ионы водорода записываем в правую часть уравнения:



Подсчитываем суммарный заряд всех ионов в обеих частях уравнения:

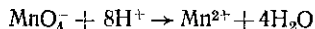


Для перехода от заряда  $-2$  к заряду  $0$  необходимо слева отнять два электрона:

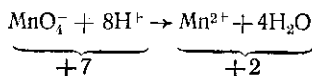


Из полученной полуреакции видно, что ион  $\text{SO}_3^{2-}$  подвергается окислению.

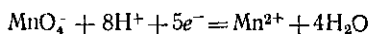
б)  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ . Ионы  $\text{O}^{2-}$ , освобождающиеся из иона  $\text{MnO}_4^-$ , в кислой среде соединяются с ионами водорода с образованием воды. В данном случае слева записываем 8 ионов водорода, справа — 4 молекулы воды:



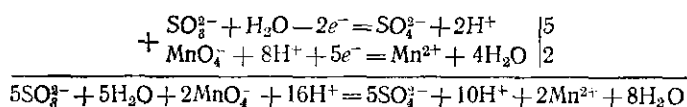
Подсчитываем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения:



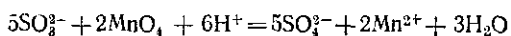
В данной полуреакции для компенсации избыточного положительного заряда слева требуется добавить 5 электронов:



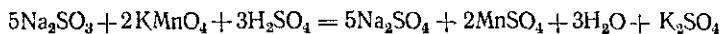
Количество отданных и принятых электронов в одной реакции должно быть одинаково. Для достижения электронного баланса умножаем первое полууравнение на 5, второе — на 2 и складываем уравнения почленно:



После приведения подобных членов получаем ионное уравнение реакции в сокращенной форме:

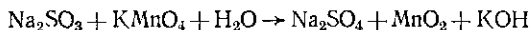


Получаемое сокращенное ионное уравнение отражает сущность процесса, указывает, какие именно частицы и в каком соотношении вступают в реакцию. По ионному уравнению легко можно написать молекулярное:

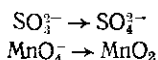


Коэффициент к  $\text{K}_2\text{SO}_4$  определен по количеству ионов калия в левой части уравнения. Для создания в растворе кислой среды чаще всего пользуются серной кислотой, так как анион  $\text{SO}_4^{2-}$  устойчив и не проявляет окислительных и восстановительных свойств.

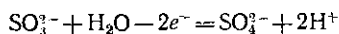
**Реакция в нейтральной среде.** Перманганат калия переходит в бурый диоксид марганца:



Записываем в отдельности превращения ионов:



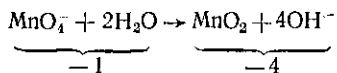
Сульфат-ион в нейтральной среде присоединяет кислород из воды (как в кислой среде):



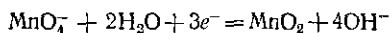
Перманганат-ион превращается в диоксид марганца с отщеплением кислорода.

В нейтральной или щелочной среде освободившийся ион  $\text{O}^{2-}$  реагирует с водой с образованием ионов  $\text{OH}^-$ :

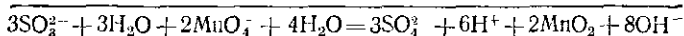
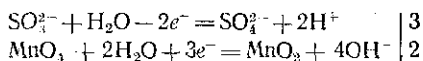
$O^{2-} + H_2O = 2OH^-$ . В нашем примере на два иона кислорода добавляем две молекулы воды:



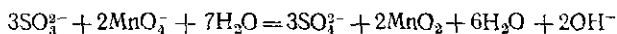
Как видно из суммарных зарядов в левой и правой частях данной полуреакции, произошло присоединение 3 электронов, т. е. восстановление:



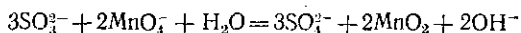
Для достижения баланса электронов подбираем коэффициенты к полуреакциям и складываем их:



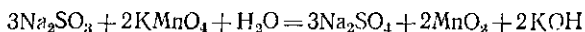
Справа имеем:  $6H^+ + 8OH^- = 6H_2O + 2OH^-$ , следовательно,



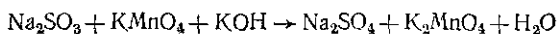
После сокращения получаем окончательное ионное уравнение:



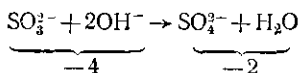
и соответствующее молекулярное уравнение:



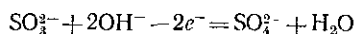
**Реакция в щелочной среде.** Перманганат калия переходит в зеленый манганат калия:



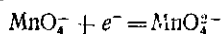
Сульфит-ион в щелочной среде присоединяет ион  $O^{2-}$  из иона  $OH^-$ , а оставшийся ион  $H^+$  образует молекулу воды еще с одним ионом  $OH^-$ . Поэтому в щелочной среде на каждый присоединенный ион  $O^{2-}$  расходуется два иона гидроксила:



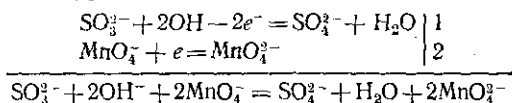
Подсчет зарядов показывает, что ион  $SO_3^{2-}$  теряет два электрона:



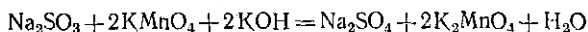
Перманганат-ион присоединяет один электрон:



Подбирая множители и складывая полуреакции, получаем ионное уравнение:

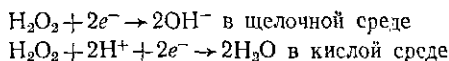


или в молекулярной форме:

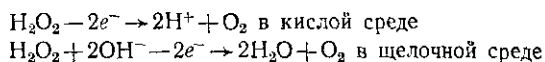


**Реакции с участием перекиси водорода.** Перекись водорода в реакциях окисления-восстановления может быть как окислителем, так и восстановителем. В зависимости от характера среды возможны следующие превращения перекиси водорода:

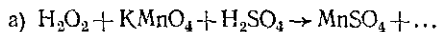
$\text{H}_2\text{O}_2$  как окислитель



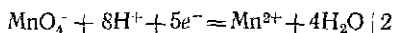
$\text{H}_2\text{O}_2$  как восстановитель



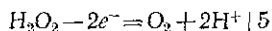
Используя приведенную схему, составим два уравнения реакций



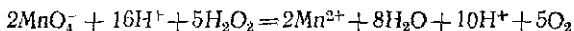
Первая полуреакция:



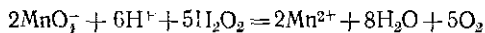
Вторую полуреакцию берем из схемы, учитывая, что реакция идет в кислой среде и перекись водорода является восстановителем:



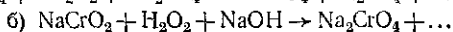
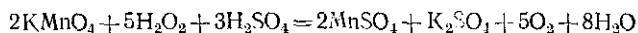
Складываем полуреакции, умножая их на записанные справа коэффициенты:



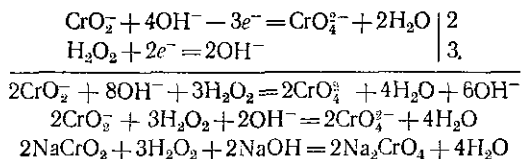
После сокращения ионов водорода получаем окончательно:



На основании ионного уравнения записываем молекулярное уравнение:



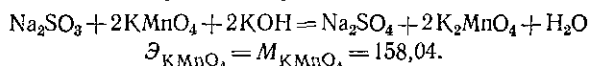
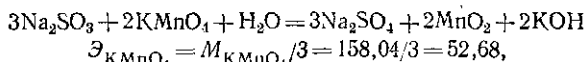
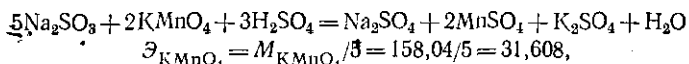
При составлении уравнения также используем схему превращения перекиси водорода:



### § 31. ОКСИДИМЕТРИЯ. ПЕРМАНГАНОМЕТРИЯ

Реакции окисления-восстановления лежат в основе ряда методов количественного анализа, которые объединяются под общим названием оксидиметрия. В качестве рабочих растворов в оксидиметрии применяют растворы окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KBrO}_3$  и др.) и восстановителей ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NaAsO}_2$  и др.).

Эквиваленты окислителей и восстановителей в оксидиметрии находят делением молекулярной массы соответствующего вещества на число электронов, которые оно принимает или отдает в рассматриваемой реакции. Например,



Эквивалент сульфита натрия во всех случаях одинаков:

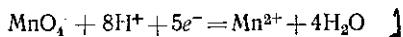
$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{SO}_3} / 2 = 126,04 / 2 = 63,02.$$

Все методы оксидиметрии классифицируют в зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в рабочем растворе. Например, все определения, связанные с применением в качестве рабочего раствора перманганата калия, называются *перманганометрией*, нода — *иодометрией*, бихромата калия — *хроматометрией*.

В оксидиметрии применяются различные методы определения точки эквивалентности. Например, в перманганометрии она фиксируется по изменению окраски титруемого раствора, вызываемому избытком окрашенного рабочего раствора перманганата калия. В иодоме-

три точки эквивалентности устанавливают при помощи индикатора крахмала, специфически реагирующего с иодом. В оксидиметрии применяют и специальные редокс-индикаторы (например, дифениламин), которые изменяют окраску в зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала. Методы оксидиметрии широко применяются в биологической химии и клиническом анализе. Например, методом перманганатометрии определяют содержание мочевой кислоты в моче,  $\text{Ca}^{2+}$  в кровяной сыворотке, сахара в крови. Методом иодометрии определяют содержание альдегидной и кетонной групп, ацетона, хинона и гидрохинона, антипирина и т. д.  $\Delta$

**Перманганатометрия.** Метод основан на реакции окисления различных веществ перманганатом калия. Окисление проводят в кислой среде, в которой перманганат-ион проявляет наиболее сильные окислительные свойства и способен реагировать с большинством восстановителей. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  составляет 1,52 В. Продуктом восстановления перманганата калия является почти бесцветный ион  $\text{Mn}^{2+}$ :



В полумикроанализе применяют 0,02 н. раствор  $\text{KMnO}_4$ . При титровании розовая окраска перманганат-иона становится заметной от одной избыточной капли рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ . Поэтому не требуется никакого специального индикатора. При определении восстановителей проводят прямое титрование перманганатом калия; при определении окислителей — обратное титрование.

### $\downarrow$ Работа 31. Приготовление рабочего раствора перманганата калия

Задание: приготовить 200 мл 0,02 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитывают необходимую навеску вещества по формуле

$$m = \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} NV. \quad m = MCV$$

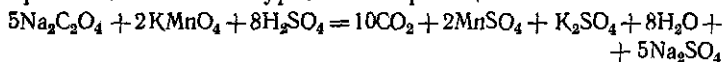
Перманганат калия, применяемый для приготовления рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , обычно содержит ряд примесей, из которых наиболее значительными являются соединения марганца (IV). Кроме того, в первые дни после приготовления раствора происходит восстановление

$\text{KMnO}_4$  случайными примесями органических веществ, имеющихся даже в дистиллированной воде, в результате чего концентрация раствора  $\text{KMnO}_4$  при его хранении изменяется. Поэтому сначала готовят рабочий раствор, концентрация которого только приблизительно отвечает требуемой нормальности. Следовательно, делать точные расчеты и точные взвешивания навески не имеет никакого смысла.

Рассчитанную навеску  $\text{KMnO}_4$  берут на теххимических весах и в склянке из оранжевого стекла готовят раствор. На склянку с раствором наклеивают этикетку, на которой указывают название раствора, дату приготовления и фамилию. Свежеприготовленный раствор должен оставаться в склянке не менее недели. За это время перманганат окислит все случайные органические примеси, содержащиеся в воде, а образовавшийся в результате частичного восстановления перманганата диоксид марганца осядет на дно склянки. Такой хорошо отстоявшийся раствор практически не меняет нормальности в течение многих месяцев.

### **Работа 32. Приготовление стандартного раствора оксалата натрия**

В качестве исходных веществ для установки точной концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  обычно применяют оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее удобным из этих веществ является оксалат натрия, так как он кристаллизуется без воды и не гигроскопичен. Взаимодействие между оксалатом натрия и перманганатом калия протекает согласно уравнению реакции



Разность окислительно-восстановительных потенциалов пар  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ( $E^\circ = +1,52$  В) и  $2\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ( $E^\circ = -0,49$  В) составляет 2,01 В. Большая величина разности потенциалов показывает, что реакция протекает практически необратимо. На скорость течения этой реакции оказывают каталитическое влияние ионы  $\text{Mn}^{2+}$ . Пока в растворе отсутствуют эти ионы или их еще мало, реакция идет очень медленно. По мере же накопления ионов  $\text{Mn}^{2+}$  течение реакции ускоряется до почти мгновенного взаимодействия.

Все продукты этой реакции бесцветны, тогда как раствор  $\text{KMnO}_4$  красно-фиолетовый. Поэтому течение реакции должно сопровождаться обесцвечиванием приготавливаемого раствора перманганата калия. Если прибавить к кислому раствору оксалата натрия 2—3 капли раствора  $\text{KMnO}_4$ , бесцветный раствор сразу окрасится в розовый цвет, что укажет на присутствие непрореагировавшего  $\text{KMnO}_4$ . Насколько мала вначале скорость протекающей реакции, видно из того, что появившаяся окраска исчезает только через несколько минут. Обесцвечивание раствора после прибавления последующих капель перманганата происходит все быстрее и быстрее и, наконец, будет происходить почти моментально вплоть до точки эквивалентности. Лишняя же капля  $\text{KMnO}_4$  окрасит титруемый раствор в длительно не исчезающий розовый цвет.

Задание: приготовить 100 мл 0,02 н. стандартного раствора оксалата натрия. Величину навески для приготовления раствора оксалата натрия рассчитывают по формуле

$$m = \mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} NV, \quad \lambda$$

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} / 2 = 67,0.$$

Нет необходимости отвешивать на аналитических весах точно рассчитанную навеску, но важно получить раствор с точно установленной концентрацией, близкой к вычисленной. Раствор оксалата натрия готовят следующим образом:

1. На теххимических весах взвешивают бюкс и берут рассчитанную навеску оксалата натрия.

2. Взвешивают бюкс с навеской на аналитических весах, пересыпают вещество через воронку в мерную колбу на 100 мл, а бюкс с остатками вещества снова взвешивают.

3. Тщательно ополаскивают воронку струей воды перед тем, как вынуть ее из мерной колбы; если навеска забьет трубку воронки, то ее прочищают запаянным стеклянным капилляром диаметром 1,5 — 2 мм, который затем также ополаскивают водой. Доливают воду до  $\frac{3}{4}$  объема колбы.

4. Осторожно взбалтывают колбу кругообразными движениями, добиваются полного растворения навески и доводят объем до метки.

5. Приготовленный раствор переливают в чистую сухую склянку на 100 мл, на которую наклеивают этикетку с указанием названия раствора, его нормальности, датой приготовления и фамилией. Данные работы записывают по форме:

Масса бюкса с оксалатом натрия, г  
 Масса бюкса без оксалата натрия, г  
 Навеска оксалата натрия, перенесенная в мерную колбу, г  
 Нормальность раствора  $N = m / (ЭВ)$

Приготовленный раствор используют для определения нормальности и титра раствора перманганата калия.

### Работа 33. Установление нормальности рабочего раствора перманганата калия

Для титрования заполняют микробюретку раствором перманганата калия. Из склянки с раствором оксалата натрия при помощи пипетки переносят в конические колбы по 2,0 или 2,5 мл раствора. Из мерного цилиндра или отдельной бюретки в эти же колбы добавляют по 2,0 мл 2 н. серной кислоты. Колбу нагревают, не доводя до кипения, и горячий раствор титруют раствором перманганата калия из бюретки, проверив перед этим установку уровня перманганата калия в бюретке на нуль.

Титрование прекращают, когда прибавление очередной капли раствора перманганата калия вызывает уже исчезающую розовую окраску содержимого колбы. Титрование проводят 4—5 раз. Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

$V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ , мл	$N_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$	$V_{\text{KMnO}_4}$ , мл

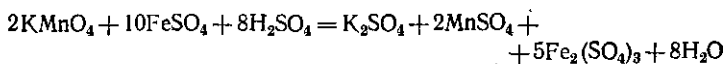
Нормальность и титр раствора перманганата калия вычисляют, исходя из среднего объема раствора  $\text{KMnO}_4$ , затраченного на титрование.

### Работа 34. Определение содержания железа в растворе соли Мора

Реактивы. Рабочий 0,02 н. раствор перманганата калия; раствор 2 н. серной кислоты.

Соль Мора — двойная соль сульфата железа и сульфата аммония,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , как и другие

соединения железа (II), легко окисляется перманганатом калия в кислой среде:



При окислении ионы  $\text{Fe}^{2+}$  переходят в  $\text{Fe}^{3+}$ , теряя один электрон. Поэтому эквивалент соли Мора в окислительно-восстановительных процессах равен ее молекулярной массе 392,16, а эквивалент железа — атомной массе 55,85.

*Ход определения.* Контрольный раствор соли Мора количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. В колбу для титрования вносят пипеткой 2,0 мл приготовленного раствора и 2 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из отдельной бюретки. Титруют раствором перманганата калия точно известной нормальности до появления не исчезающей розовой окраски титруемого раствора.

Анализируемый раствор не должен долго соприкасаться с воздухом во избежание частичного окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом, поэтому титровать нужно быстро. Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

$V_{\text{соль Мора}}$ , мл	$V_{\text{KMnO}_4}$ , мл	$N_{\text{KMnO}_4}$

Рассчитывают нормальность и титр соли Мора и массу железа в анализируемой пробе.

### **Работа 35. Определение содержания перекиси водорода в растворе**

Перекись водорода в кислой среде окисляется перманганатом калия (см. стр. 134). Эквивалент перекиси водорода равен половине ее молекулярной массы:  $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}_2} = M_{\text{H}_2\text{O}_2}/2 = 17$ .

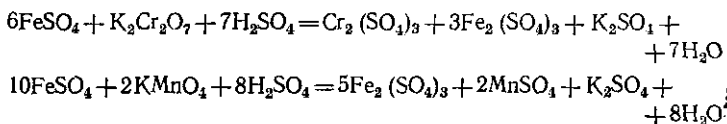
Анализируемый раствор перекиси водорода количественно переносят в мерную колбу, доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Титрование и расчет проводят так же, как при определении железа в соли Мора (см. работу 34).

### Работа 36. Определение содержания бихромата калия и хрома в растворе

Реактивы. Рабочий 0,02 н. раствор перманганата калия; подкисленный 0,02 н. раствор соли Мора.

Бихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  — сильный окислитель и с  $KMnO_4$  практически не взаимодействует. Для определения содержания его в растворе можно воспользоваться методом обратного титрования.

Определенное количество анализируемого раствора обрабатывают точно известным количеством восстановителя (соли Мора), взятого в избытке. При этом часть соли Мора вступает в реакцию с  $K_2Cr_2O_7$ , полностью восстанавливая его, а избыток остается в растворе. Оттитровав перманганатом калия избыток соли Мора и вычтя найденное его количество из всего взятого, находят, сколько соли Мора вступило в реакцию с бихроматом калия и сколько граммов последнего содержалось в анализируемом растворе. Реакции протекают по уравнениям:



Раствор соли Мора сравнительно быстро изменяет свой титр, так как в растворе ионы  $Fe^{2+}$  окисляются кислородом воздуха в ионы  $Fe^{3+}$ . Поэтому точную концентрацию раствора соли Мора не устанавливают, а вместо этого проводят «холостой» опыт, т. е. титрование раствора соли Мора без  $K_2Cr_2O_7$ , тем же раствором  $KMnO_4$ .

*Ход определения.* Контрольный раствор бихромата калия количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. В колбу для титрования наливают пипеткой 2,0 мл приготовленного раствора  $K_2Cr_2O_7$  и добавляют из специальной микробюретки 4,0 мл подкисленного раствора соли Мора и титруют рабочим раствором  $KMnO_4$ , как в работе 34. Титрование проводят не менее четырех раз. Затем проводят холостой опыт. В колбу для титрования наливают из микробюретки 4,0 мл подкисленного раствора соли Мора и титруют раствором  $KMnO_4$ . Титрование также проводят не менее четырех раз. Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

### Основной опыт

$V_{\text{соль Мора}}, \text{ мл}$	$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}, \text{ мл}$	$V_{\text{KMnO}_4}, \text{ мл}$	$N_{\text{KMnO}_4}$

### Холостой опыт

$V_{\text{соль Мора}}, \text{ мл}$	$V_{\text{KMnO}_4}, \text{ мл}$	$N_{\text{KMnO}_4}$

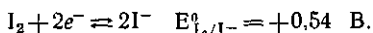
Разность объемов раствора  $\text{KMnO}_4$ , затраченных на титрование в холостом и основном опыте, дает объем, эквивалентный взятому для анализа бихромату калия. На основании этого рассчитывают нормальность по формуле

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} (V' - V)}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

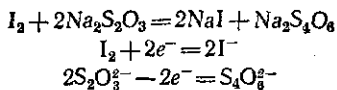
Затем находят титр раствора и содержание  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в полученной для анализа пробе.

### § 32. ИОДОМЕТРИЯ

Метод основан на окислительно-восстановительных реакциях, связанных с превращением  $\text{I}_2$  в  $\text{I}^-$  и обратно:



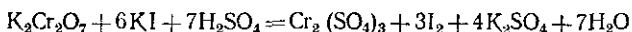
Многие восстановители можно окислять свободным иодом, а многие окислители восстанавливать иодидами. Основной титриметрической реакцией в иодометрии является взаимодействие раствора иода с рабочим раствором тиосульфата натрия:



Иод в зависимости от концентрации окрашивает растворы в цвета от желтого до красно-бурого. Для точного фиксирования момента эквивалентности в данной реакции применяют раствор крахмала, который добавляют

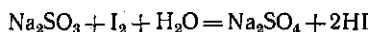
перед концом титрования (когда раствор становится бледно-желтым). Иод образует с крахмалом интенсивно синее соединение. В момент эквивалентности, когда восстанавливается весь иод, синяя окраска исчезает, и раствор становится бесцветным.

При иодометрическом определении окислителей применяют метод замещения. К анализируемому раствору добавляют раствор иодида калия в избытке. Окислитель выделяет из иодида калия эквивалентное количество иода, например



Выделившийся иод титруют рабочим раствором тиосульфата натрия.

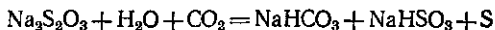
Иодометрическое определение восстановителей проводят по методу обратного титрования. К анализируемому раствору добавляют титрованный раствор иода в избытке. С определяемым веществом реагирует эквивалентное количество иода, например



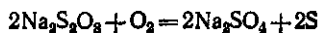
Избыток иода титруют рабочим раствором тиосульфата натрия. Зная общее количество иода и непрореагировавший избыток, рассчитывают количество иода, эквивалентное анализируемому веществу.

### **Работа 37. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия**

Из уравнения реакции иода с тиосульфатом натрия окислительно-восстановительный эквивалент  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  равен молекулярной массе. Кристаллический тиосульфат натрия имеет формулу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , однако состав его не бывает строго постоянным. Кроме того, при растворении тиосульфата натрия происходит частичное разложение его растворенной двуокисью углерода:



Вследствие выделения серы раствор сначала мутнеет, а затем на дне сосуда собирается белый осадок. Однако разложение тиосульфата двуокисью углерода можно предотвратить, прибавляя к раствору тиосульфата карбонат натрия. Тиосульфат натрия окисляется также кислородом воздуха:



Поэтому раствор тиосульфата следует защищать от действия воздуха и для растворения его применять прокипяченную дистиллированную воду.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что раствор тиосульфата натрия известной концентрации нельзя приготовить по точной навеске, взятой на аналитических весах. Раствор готовят, беря требуемую навеску на теххимических весах, а затем уже точно устанавливают его концентрацию.

Задание: приготовить 200 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия.

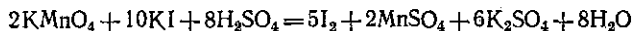
Рассчитывают массу требуемой навески по формуле

$$m = \varepsilon_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} V N.$$

Навеску тиосульфата натрия растворяют в 200 мл прокипяченной дистиллированной воды (отмерить цилиндром). На склянку с раствором наклеивают этикетку, где записывают название раствора, дату приготовления и фамилию. После приготовления раствор должен выстояться не менее недели.

### **Работа 38. Установление нормальности рабочего раствора тиосульфата натрия**

Нормальность раствора тиосульфата натрия можно установить по ранее приготовленному раствору перманганата калия, пользуясь методом замещения. К точному объему раствора  $\text{KMnO}_4$  добавляют избыток раствора  $\text{KI}$ . Происходит выделение иода:



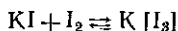
Иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия. В колбу для титрования наливают пипеткой 2,0 мл рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$ , из отдельных бюреток прибавляют туда же 2 мл 5%-ного раствора  $\text{KI}$ , 2 мл 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 мл воды. Колбу накрывают стеклом и 2—3 мин выдерживают в темноте (ставят в рабочий стол). Затем титруют раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  из микробюретки до соломенно-желтого окрашивания; затем прибавляют 1—2 капли раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания. Титрование проводят не менее 4 раз. Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

$V_{\text{KMnO}_4}$ , мл	$N_{\text{KMnO}_4}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , мл

Рассчитывают нормальность и титр рабочего раствора тиосульфата натрия. После установления нормальности раствора на этикетке склянки, где хранится раствор, указывают его нормальность и дату определения.

### Работа 39. Приготовление и установление нормальности рабочего раствора иода

Иод малорастворим в воде, насыщенный раствор содержит  $\sim 0,03\%$  иода. Такая концентрация недостаточна для большинства определений, поэтому для приготовления рабочего раствора пользуются хорошей растворимостью иода в присутствии иодида калия вследствие образования комплексного соединения:



Ион  $\text{I}_3^-$  в растворах ведет себя так же, как и  $\text{I}_2$ . Для того чтобы иод хорошо растворялся, раствор KI должен иметь концентрацию не ниже 10%. Приготовление раствора иода точно известной нормальности из навески представляет ряд трудностей. Поэтому сначала готовят раствор иода приблизительной концентрации, а затем определяют его точную нормальность, титруя раствором тиосульфата натрия.

Задание: приготовить 100 мл 0,02 н. раствора иода.

Для приготовления раствора отвешивают рассчитанную навеску иода с точностью до 0,01 г, смешивают его в стакане с приблизительно трехкратным по массе количеством KI и добавляют небольшое количество воды. Когда весь иод растворится, полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и переливают в склянку, на которую наклеивают этикетку с указанием названия раствора, даты приготовления и фамилии работающего.

Затем определяют нормальность раствора иода титрованием рабочим раствором тиосульфата натрия. Для этого 2,0 мл раствора иода наливают пипеткой в коническую колбу, прибавляют 2 мл раствора KI (мерным ци-

-линдром) и титруют из микробюретки раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора; добавляют 2 капли раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. Отмечают общий объем тиосульфата натрия, затраченный на титрование. Титрование повторяют 4 раза.

Результаты записывают в таблицу по форме:

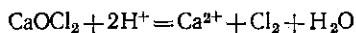
$V_{I_2}$ , мл	$N_{Na_2S_2O_3}$	$V_{Na_2S_2O_3}$ , мл

Рассчитывают нормальность и титр раствора иода. После установления нормальности раствора иода на этикетке склянки, где хранится раствор, указывают нормальность и дату определения.

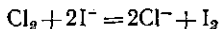
#### **Работа 40. Определение содержания активного хлора в белильной извести**

**Р е а к т и в ы.** Рабочий раствор 0,02 н. тиосульфата натрия; 10%-ный раствор иодида калия; раствор крахмала; 4 н. раствор соляной кислоты.

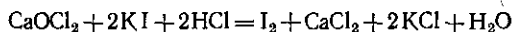
Белильная известь, или технический гипохлорит кальция, имеет состав, приблизительно выражаемый формулой  $CaCl(OCl)$ . В кислой среде белильная известь выделяет свободный «активный» хлор



который при обработке белильной извести иодидом калия окисляет ионы  $I^-$ :



Оба эти процесса могут быть выражены одним суммарным уравнением:



Выделяющееся количество иода эквивалентно содержащемуся в образце «активному» хлору.

**Ход определения.** Контрольный раствор белильной извести количественно переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки. Мерной пипеткой переносят 2,0 мл полученного раствора в колбу для

титрования, прибавляют туда же 2 мл 10%-ного раствора KI (избыток) и 2 мл 4 н. раствора HCl. Через 2—3 мин выделившийся иод титруют рабочим раствором тиосульфата натрия до светло-желтой окраски. Затем прибавляют 1—2 капли раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Титрование проводят не менее 4 раз. Результаты записывают в таблицу по форме:

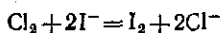
Объем белильной извести, мл	$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , мл

По среднему объему тиосульфата, идущего на титрование, рассчитывают нормальность и титр раствора белильной извести и массу активного хлора в анализируемом образце.

#### **Работа 41. Определение свободного хлора в водном растворе**

**Реактивы.** Рабочий 0,02 н. раствор тиосульфата натрия; 10%-ный раствор иодида калия; раствор крахмала.

Определение свободного хлора основано на его способности вытеснять из иодидов свободный иод:



Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Количество тиосульфата натрия, затраченное на титрование иода, эквивалентно содержанию хлора в исходном растворе.

**Ход определения.** В колбу для титрования при помощи пипетки переносят 20,0 мл воды, содержащей свободный хлор, и добавляют 10—15 мл 10%-ного раствора KI. В качестве индикатора в раствор прибавляют 2—3 капли раствора крахмала и тщательно перемешивают. Затем раствор титруют рабочим раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до обесцвечивания. Титрование проводят 4 раза. Результаты записывают в таблицу по форме:

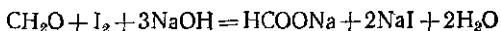
Объем хлорной воды, мл	$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , мл

Рассчитывают нормальность и титр хлорной воды.

### Работа 42. Определение содержания формальдегида в водном растворе

Реактивы. Рабочий 0,02 н. раствор тиосульфата натрия; титрованный 0,02 н. раствор иода; 2 н. раствор едкого натра; 2 н. раствор соляной кислоты; раствор крахмала.

В основе определения формальдегида иодометрическим методом лежит реакция взаимодействия формальдегида с иодом в щелочной среде:



Реакция идет очень медленно, поэтому определение проводят методом обратного титрования. К раствору формальдегида добавляют избыток титрованного раствора иода в щелочной среде. По окончании реакции между иодом и формальдегидом раствор подкисляют и непрореагировавший иод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия.

*Ход определения.* Контрольный раствор формальдегида количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 2,0 мл полученного раствора, переносят в колбу для титрования, добавляют пипеткой 8,0 мл раствора иода, а затем прибавляют по каплям 2 н. раствор едкого натра до соломенно-желтого окрашивания раствора. Колбу закрывают стеклом и выдерживают в темноте 4—5 мин. После этого к раствору прибавляют около 1 мл 2 н. раствора HCl и смесь титруют рабочим раствором тиосульфата натрия, как при определении нормальности рабочего раствора иода. Титрование повторяют не менее 4 раз. Результаты записывают в таблицу по форме:

$V_{\text{CH}_2\text{O}}$ , мл	$V_{\text{I}_2}$ , мл	$N_{\text{I}_2}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , мл	$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$

Нормальность формальдегида рассчитывают по формуле, применяемой в методе обратного титрования:

$$N_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{(VN)_{\text{I}_2} - (VN)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{CH}_2\text{O}}}$$

Затем вычисляют титр и массу формальдегида в анализируемой пробе.

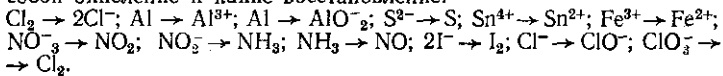
### Вопросы и задачи

1. Укажите, какие из перечисленных реакций являются окислительно-восстановительными:

- $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$
- $2\text{FeCl}_2 + 6\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{NaCl}$
- $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (разб)} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
- $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц)} = \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Ответ мотивировать и указать в окислительно-восстановительных процессах окислитель и восстановитель.

2. Укажите, какие из указанных процессов представляют собой окисление и какие восстановление:



3. Укажите, какие из указанных веществ могут проявлять только окислительные свойства; только восстановительные свойства; проявляют окислительно-восстановительную двойственность: а)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ; б)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ; в)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KCrO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}$ ; г)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ .

4. Какие из указанных ионов играют роль окислителей, а какие восстановителей:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

5. Составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

- $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH}$
- $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{KBiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

6. Составьте уравнения реакций:

- а)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3$  (разб)  $\rightarrow$
- б)  $\text{Al} + \text{HNO}_3$  (разб)  $\rightarrow$
- в)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (разб)  $\rightarrow$
- г)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц)  $\rightarrow$
- д)  $\text{KMnO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- е)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- ж)  $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- з)  $\text{KNO}_3 + \text{Zn} + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_3 +$

7. Составьте ионные уравнения реакций:

- а)  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow$
- б)  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow$
- в)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow$
- г)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- д)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow$
- е)  $\text{ClO}^- + \text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow$
- ж)  $\text{BiO}_3^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{MnO}_4^- +$

8. Рассчитайте навеску  $\text{KMnO}_4$  для приготовления 1 л 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ .

9. На титрование 2,5 мл точно 0,1 н. раствора щавелевой кислоты израсходовано в среднем 27,5 мл  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитайте нормальность раствора перманганата калия.

10. Большое санитарное значение имеет окисляемость воды, которая выражается числом миллиграммов кислорода, пошедших на окисление органических веществ в 1 л воды. Для определения окисляемости воды к 100 мл анализируемой воды прибавили 8 мл 0,09259 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , 5 мл 25%-ного раствора серной кислоты (среда) и смесь прокипятили. После кипячения к смеси прибавили 10 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты; на титрование избытка кислоты израсходовано 4,6 мл 0,09259 н. раствора перманганата. Определите окисляемость воды.

11. Для определения процентного содержания активного хлора в белильной извести навеску 2,5615 г растворили в мерной колбе на 250 мл. На титрование 5 мл раствора израсходовано в среднем 34,8 мл 0,01 н. тиосульфата натрия. Определите процентное содержание активного хлора в белильной извести.

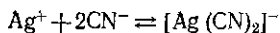
12. Для определения кальция в сыворотке крови его осаждают в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , добавляя к 0,5 мл сыворотки оксалат аммония в избытке. Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в серной кислоте. Раствор титруют 0,01 н. перманганатом калия до не исчезающего розового окрашивания. Вычислите содержание кальция в миллиграммах на 100 мл сыворотки, если на титрование израсходовано 0,25 мл раствора перманганата калия.

## Глава XII

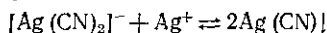
### РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Большое количество комплексных соединений может быть получено в результате реакций комплексообразования в водных растворах. В них участвуют катионы металлов в качестве центральных атомов и анионы или нейтральные молекулы, играющие роль лигандов.

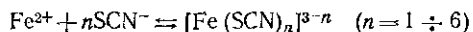
Для реакций комплексообразования характерны ступенчатость и обратимость. Обратные реакции называются реакциями диссоциации комплексных соединений. На реакциях комплексообразования основаны методы объемного анализа, называемые комплексометрией. Применяются реакции, которые протекают достаточно полно слева направо. Например, реакция образования цианидного комплекса серебра



характеризуется константой образования  $K = 1,2 \cdot 10^{21}$ . Ионы серебра практически полностью связываются в комплекс при добавлении раствора соли серебра к раствору цианида. В данном случае окончание реакции может быть определено по появлению нерастворимого в воде цианида серебра, как только в растворе появляется избыток ионов серебра.



Но известная реакция образования красного роданидного комплекса железа (III)



в объемном анализе не применяется, так как исходные вещества вступают в реакцию не полностью и одновременно образуется несколько комплексов. Это объясняется тем, что ступенчатые константы образования комплексов невелики и мало отличаются между собой, а именно:  $K_1 = 110$ ;  $K_2 = 20$  и т. д.

#### § 33. КОМПЛЕКСОМЕТРИЯ

Важное и широкое применение методы комплексометрии получили после открытия органических веществ, относящихся к классу аминокислот, которые оказались прекрасными комплексообразователями.



где через  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  обозначен анион двузамещенной соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Полнота протекания реакции увеличивается при повышении рН раствора (связывании ионов  $\text{H}^+$ ). В некоторых случаях, однако, при повышении рН может образоваться гидроксид металла. Поэтому при работе с комплексонами требуется создание оптимального значения рН раствора, зависящего от прочности комплекса и растворимости соответствующего гидроксида. В табл. 9 приведены константы нестойкости некоторых ионов металлов с ионами этилендиаминтетрауксусной кислоты ( $\text{Y}^{4-}$ ). Например, ион  $\text{Fe}^{3+}$  образует очень прочный комплекс с комплексомом III и очень труднорастворимый гидроксид. Реакция комплексообразования может происходить при рН не выше 3. Катион кальция образует сравнительно хорошо растворимый гидроксид и вступает в реакцию с комплексомом III при рН 9—10. Поскольку комплекс иона  $\text{Ca}^{2+}$  менее прочен, чем комплекс иона  $\text{Fe}^{3+}$ , проведение реакции при повышенном рН в случае кальция необходимо. Почти все приведенные в табл. 9 ионы образуют весьма прочные комплексы с комплексомом III. Связывается в комплекс даже такой слабый комплексообразователь, как ион лития.

Таблица 9

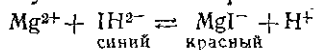
Константы нестойкости этилендиаминтетраацетатных комплексов некоторых металлов

Ион	$K_{\text{нест}}$	Ион	$K_{\text{нест}}$	Ион	$K_{\text{нест}}$
$\text{Li}^+$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$\text{Zn}^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-17}$	$\text{Fe}^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-15}$
$\text{Ag}^+$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$\text{Hg}^{2+}$	$1,6 \cdot 10^{-22}$	$\text{Fe}^{3+}$	$7,9 \cdot 10^{-26}$
$\text{Mg}^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$\text{Cu}^{2+}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$\text{Al}^{3+}$	$7,9 \cdot 10^{-17}$
$\text{Ca}^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$\text{Pb}^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-19}$	$\text{Co}^{3+}$	$1,0 \cdot 10^{-38}$
$\text{Ba}^{2+}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$\text{Mn}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$\text{Cr}^{3+}$	$1 \cdot 10^{-24}$

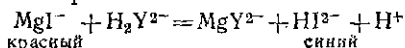
Разработаны комплексонометрические методы определения более 80 химических элементов. Широкое распространение получила комплексонометрия в медико-биологических работах. Этот метод необходим для определения в живых организмах кальция, магния и многих микроэлементов. Комплексонометрия применяется также при анализе лекарственного сырья и воды.

В биологии и медицине комплексоны применяются не только в аналитических целях. Они используются как стабилизаторы при хранении крови, так как связывают ионы металлов, катализирующие реакции окисления, и для выведения из организма ионов токсичных металлов, радиоактивных изотопов и продуктов их распада.

Рабочими растворами в комплексометрии служат растворы комплексонов. К анализируемому раствору при титровании добавляются буферный раствор для создания требуемого значения pH и индикатор. Для установления точки эквивалентности применяют специальные металлоиндикаторы. Это сложные органические вещества, образующие окрашенные комплексы с ионами определяемых металлов. Например, индикатором на ионы магния и цинка может служить эриохром черный Т. Это вещество образует в растворе анионы, которые сокращенно можно записать в виде  $\text{H}^{2-}$ . С ионом  $\text{Mg}^{2+}$  ион индикатора образует комплекс красного цвета:



Пока индикатор связан в комплекс с магнием, раствор имеет красный цвет. Однако этот комплекс ( $K_{\text{нест}} = 1 \cdot 10^{-7}$ ) менее прочен, чем комплекс  $\text{Mg}^{2+}$  с комплексоном III (см. табл. 9). При титровании раствора, содержащего соли магния, комплексон III реагирует сначала со свободными ионами магния, а затем происходит разрушение комплекса  $\text{MgI}^{-}$  и переход окраски в точке эквивалентности из красной в синюю:



Если раствор содержит одновременно ионы магния и кальция, то комплексон III реагирует сначала с  $\text{Ca}^{2+}$ , так как последний образует более прочный комплекс, чем  $\text{Mg}^{2+}$ . Поэтому с эриохромом черным Т можно определять суммарное содержание магния и кальция.

Одним из часто применяемых индикаторов на ион кальция является мурексид. Раствор этого индикатора при pH 10 имеет синюю окраску, а комплекс индикатора с кальцием — красного цвета.

Комплексон III обычно применяют в виде 0,05 н. или 0,1 н. растворов. Эквивалент его равен половине молекулярной массы:

$$\text{Э}_{\text{N}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = M/2 = 372,24/2 = 186,12.$$

Раствор точной концентрации может быть приготовлен непосредственно из навески вещества. Чаще, однако, готовят раствор приблизительной концентрации и устанавливают его нормальность по стандартному раствору сульфата магния  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Для поддержания заданной величины рН раствора в комплексометрии часто применяют аммиачно-аммонийный буферный раствор, который готовят смешиванием 20%-ного раствора хлорида аммония с 20%-ным раствором аммиака. Этот буферный раствор создает рН в пределах от 9 до 10.

**Пример.** Для определения содержания хлорида кальция в кристаллогидрате навеску вещества 0,2202 г растворили в 100 мл воды. На титрование 5,0 мл раствора расходуется в среднем 2,06 мл 0,0504 н. раствора комплексона III. Рассчитать процентное содержание хлорида кальция в кристаллогидрате.

**Решение.** Молекулярная масса  $CaCl_2$  составляет 111, эквивалент — 55,5.

1. Находим нормальность раствора  $CaCl_2$ :

$$N = \frac{(VN)_{\text{компл. III}}}{V_{CaCl_2}} = \frac{2,06 \cdot 0,0504}{5,00} = 0,0208.$$

2. Находим массу хлорида кальция в 100 мл раствора:

$$m = VN\mathcal{E} = 0,1 \cdot 0,0208 \cdot 55,5 = 0,115 \text{ г.}$$

3. Содержание хлорида кальция в образце:

$$x = (0,115/0,2202) 100 = 52,3\%.$$

### **Работа 43. Комплексометрическое определение кальция**

Анализируемый раствор, содержащий соль кальция, титруют раствором комплексона III в среде аммиачно-аммонийного буфера с индикатором мурексидом.

**Реактивы.** Рабочий 0,05 н. раствор комплексона III; индикатор — свежеприготовленный водный раствор мурексида; аммиачно-аммонийный буферный раствор.

**Ход определения.** Пробу анализируемого раствора разбавляют в мерной колбе до 100 мл. Берут из колбы мерной пипеткой 5,0 мл раствора для титрования, добавляют 2 мл буферного раствора и 3 капли индикатора. Титруют раствором комплексона III до перехода вишнево-красной окраски в синюю. Титрование повторяют 4—5 раз. Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

Объем раствора соли кальция, мл	Нормальность комплекса III	Объем комплекса III, мл

Рассчитывают нормальность и титр раствора соли кальция и общее содержание кальция в полученной пробе.

#### **Работа 44. Комплексометрическое определение общей жесткости воды**

Жесткость воды зависит, главным образом, от содержания растворенных солей магния и кальция. Жесткость выражают суммарным содержанием ионов магния и кальция в миллиграмм-эквивалентах на литр воды. Общая жесткость воды определяется с помощью комплексометрического титрования пробы воды раствором комплекса III с индикатором эриохромом черным Т.

**Реактивы.** Рабочий 0,05 н. раствор комплекса III; раствор эриохрома черного Т или сухая смесь этого вещества с хлоридом натрия в соотношении 1 : 200; аммиачно-аммонийный буферный раствор.

**Ход определения.** Отмеривают пипеткой 50 мл водопроводной воды, добавляют 2 мл буферной смеси, 3—4 капли индикатора (или 20—30 мг сухой индикаторной смеси) и титруют раствором комплекса III до перехода окраски из винно-красной в синюю (с зеленоватым оттенком). В конце титрования рабочий раствор добавляют медленно по одной капле, чтобы красный оттенок раствора совершенно исчез. Сделав отсчет показания бюретки следует добавить еще одну каплю раствора, чтобы убедиться, что окраска больше не меняется. Титрование повторяют 4—5 раз. Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

Объем воды, мл	Нормальность комплекса III	Объем комплекса III, мл

Жесткость воды рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} N_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} 1000 \text{ мг-экв/л.}$$

Сочетая определение суммарного содержания  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с определением кальция по предыдущему методу, можно найти содержание в воде каждого из ионов в отдельности.

### **Работа 45. Комплексометрическое определение железа (III)**

Ион  $\text{Fe}^{3+}$  образует один из самых прочных комплексов с комплексоном III (см. табл. 9). Ввиду чрезвычайной малой растворимости гидроксида железа (III) ( $\text{IP} = 1,1 \cdot 10^{-36}$ ) образование комплекса происходит при pH не выше 3. В этом случае к анализируемому раствору добавляют ацетатную буферную смесь ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ). Индикатором служит салициловая кислота, с которой железо (III) образует комплекс пурпурного цвета. Для полного окисления железа к титруемому раствору добавляют также персульфат натрия. Раствор титруют комплексоном III до перехода окраски из пурпурной в желтоватую, свойственную комплексу железа с этилендиаминтетраацетат-ионом. Этот метод пригоден для определения очень малых количеств железа.

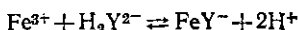
Мешают определению ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ , образующие комплексы, сравнимые по прочности с комплексом железа. Мешает также большое количество фосфорной кислоты.

**Реактивы.** Рабочий 0,05 н. раствор комплексона III; 1%-ный спиртовый раствор салициловой кислоты; ацетатная буферная смесь: готовится смешиванием 25 мл 20%-ного раствора ацетата натрия с 500 мл 50%-ного раствора уксусной кислоты; кристаллический персульфат натрия.

**Ход определения.** Мерной пипеткой отбирают 25,0 мл анализируемого раствора. Добавляют 5 мл буферной смеси, 5 капель индикатора и несколько кристаллов персульфата натрия. Титруют раствором комплексона III до перехода окраски из пурпурной в желтоватую. Титрование повторяют 4—5 раз. Результаты титрования записывают в таблицу по форме:

Объем раствора железа (III), мл	Нормальность комплексона III	Объем комплексона III, мл

Рассчитывают нормальность и титр анализируемого раствора по железу. При расчете следует принять эквивалент железа (III) равным половине атомной массы исходя из того, что ион  $Fe^{3+}$  замещает два иона водорода в анионе комплексона  $H_2Y^{2-}$ :



### Вопросы и задачи

1. Определите степень окисления центральных атомов в следующих комплексных соединениях:  $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ ,  $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2SO_4$ ,  $K_2[HgI_4]$ ,  $[Ni(CO)_4]$ ,  $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2I_2]$ . Напишите названия этих соединений.

2. Определите заряд центральных ионов в следующих комплексных соединениях:  $K_3[SiF_6]$ ,  $Na_2[PtCl_4]$ ,  $Mg[Pt(CN)_6]$ ,  $(Cr(H_2O)_5Cl)Cl_2$ ,  $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$ ,  $[Fe(CO)_5]$ ,  $K_2[Ru(CN)_5NO]$ . Напишите названия этих соединений.

3. Найдите заряд комплексных ионов и напишите формулы соединений, подобрав соответствующие ионы внешней сферы:  $[Co(NH_3)_5Cl]^x$ ,  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^x$ ,  $[Cu(H_2O)_4]^x$ ,  $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]^x$ ,  $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^x$ ,  $[Fe(CN)_6]^x$ .

4. Определите координационные числа центральных атомов в следующих комплексных соединениях:  $K[Ag(CN)_2]$ ,  $[Ag(NH_3)_2]SO_4$ ,  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ ,  $Na_2[Fe(SCN)_5H_2O]$ ,  $[Cu(H_2NCH_2COO)_2]$ ,  $[Pt(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2](NO_3)_2$ .

5. Напишите формулы следующих комплексных соединений: гексанитрокобальтат (III) натрия; гексамминникель (II) хлорид; пентакарбонилжелезо (0); дибромотетрамминкобальт (III) нитрат; тетраакведь (II) сульфат; тринитротриамминкобальт (III); октацианомолибдат (IV) калия; дихлорэтилендиаминплатина (II); диамминсеребро (I) гидрофосфат; пентацианонитрозорутенат (III) калия; дибромодихлороаурат (III) кальция.

6. Напишите уравнения для полных констант нестойкости комплексных ионов в соединениях:  $K_3[Co(NO_2)_6]$ ,  $K_3[Pt(CN)_6]$ ,  $[Ni(NH_3)_6]SO_4$ ,  $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$ ,  $Na_2[PtBr_6]$ ,  $[Pt(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2]Cl_2$ .

7. Напишите уравнения для первой константы нестойкости комплексов из задачи 6.

8. Какую часть молекулярной массы составляют эквиваленты следующих комплексных соединений в реакциях полного обмена ионов хлорида:  $[Pt(NH_3)_3Br_3]Cl$ ,  $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$ ,  $[Pt(NH_3)_5Br]Cl_3$ ,  $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ ?

9. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  составляют  $1,41 \cdot 10^{-20}$  и  $5,76 \cdot 10^{-8}$ . Рассчитайте концентрацию ионов серебра в 0,01 М растворах комплексных соединений, содержащих эти ионы.

10. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  составляют  $2,0 \cdot 10^{-9}$  и  $1,0 \cdot 10^{-19}$ . Рассчитайте концентрацию ионов цинка в 0,01 н. растворах комплексных соединений, содержащих эти ионы.

11. Может ли быть приготовлен 0,01 М раствор, содержащий комплексное соединение  $\text{K}[\text{AgCl}_2]$  без избытка ионов  $\text{Cl}^-$ , если для  $[\text{AgCl}_2]^-$   $K_{\text{н}} = 9,1 \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ?

12. На титрование 50 мл воды с эриохромом черным Т затрачено 4,58 мл 0,05114 н. раствора комплексона III. Рассчитайте жесткость воды.

13. На титрование 50 мл воды с эриохромом черным Т затрачено 4,86 мл, а на титрование с мурексидом 3,42 мл 0,05050 н. раствора комплекса III. Рассчитайте содержание магния и кальция в 1 м<sup>3</sup> воды.

14. Из навески 0,1246 г хлорида кальция приготовлено 100 мл раствора. На титрование 10 мл этого раствора израсходовано в среднем 1,92 мл 0,05234 н. раствора комплексона III. Определите процентное содержание  $\text{CaCl}_2$  в навеске.

15. В 100 мл воды растворили 0,5614 г смеси веществ, содержащей железо (III). На титрование 25 мл раствора израсходовано в среднем 3,48 мл 0,0506 н. раствора комплексона III. Определите содержание железа в смеси.

## ЛИТЕРАТУРА

Ахметов Н. С. Неорганическая химия. «Высшая школа», 1975.

Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. М. — Л., «Химия», 1972.

Зайцев О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. Изд-во МГУ, 1973.

Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. «Высшая школа», 1975.

Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений. «Высшая школа», 1968.

Курс химии. Ч. I. Под ред. Г. А. Дмитриева, Г. П. Лучинского, В. И. Семишина. «Высшая школа», 1967.

Николаев Л. А. Общая и неорганическая химия. «Просвещение», 1974.

Полтораки О. М. Химическая термодинамика и кинетика в курсе общей и неорганической химии. Изд-во МГУ, 1973.

Равич-Щербо М. И., Новиков В. В. Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», 1975.

Структура и роль воды в живом организме. Сб. статей под ред. М. Ф. Вукса и А. И. Сидоровой. Изд-во ЛГУ, 1970.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Некоторые физические и математические постоянные

Число Авогадро $N_A$	$6,0229 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Газовая постоянная $R$	8,3146 Дж/(град·моль) 0,08206 л·атм/(град·моль) 62,4 л·(мм рт. ст.)/(град·моль)
Стандартный молярный объем газа $V_0$	22,415 л
Температура, °С	$t, ^\circ\text{C} = T, \text{K} - 273,15^\circ$
Заряд электрона $e^-$	$0,1062 \cdot 10^{-18}$ Кл
Масса электрона $m_e^-$	$0,9108 \cdot 10^{-30}$ кг
Число $\pi$	3,1415
Основание натуральных логарифмов $e$	2,718
$\lg e$	0,4343
$\ln 10$	2,303

Таблица 1

Величины  $t_\alpha$  при различных значениях надежности ( $\alpha$ )  
и числа определений ( $n$ )

$k = n - 1$	$\alpha$					
	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99	0,999
1	1,00	1,96	6,31	12,71	63,66	636,62
2	0,82	1,34	2,92	4,30	9,92	31,60
3	0,76	1,25	2,35	3,18	5,84	12,94
4	0,74	1,19	2,13	2,78	4,60	8,61
5	0,73	1,16	2,01	2,57	4,03	6,86
6	0,72	1,13	1,94	2,45	3,71	5,60
7	0,71	1,12	1,89	2,36	3,50	5,40
8	0,71	1,11	1,86	2,31	3,35	5,04
9	0,70	1,10	1,83	2,26	3,25	4,78
10	0,70	1,09	1,81	2,23	3,17	4,59
20	0,69	1,06	1,72	2,09	2,84	3,85
30	0,68	1,05	1,70	2,04	2,75	3,65
60	0,68	1,05	1,67	2,00	2,66	3,46
120	0,68	1,04	1,66	1,98	2,62	3,37
$\infty$	0,67	1,04	1,64	1,96	2,58	3,29

Таблица 2

## Атомные массы некоторых элементов

Название элемента	Символ	Атомная масса	Название элемента	Символ	Атомная масса
Азот	N	14,0067	Мышьяк	As	74,9216
Алюминий	Al	26,9815	Натрий	Na	22,9898
Барий	Ba	137,34	Никель	Ni	58,70
Бор	B	10,81	Олово	Sn	118,69
Бром	Br	79,904	Палладий	Pd	106,4
Ванадий	V	50,941	Платина	Pt	195,09
Висмут	Bi	208,98	Радий	Ra	226,02
Водород	H	1,0079	Ртуть	Hg	200,59
Вольфрам	W	183,85	Свинец	Pb	207,2
Железо	Fe	55,847	Селен	Se	78,96
Золото	Au	196,965	Сера	S	32,06
Иод	I	126,9045	Серебро	Ag	107,868
Кадмий	Cd	112,40	Стронций	Sr	87,62
Калий	K	39,098	Сурьма	Sb	121,75
Кальций	Ca	40,08	Титан	Ti	47,90
Кислород	O	15,9994	Тантал	Ta	180,948
Кобальт	Co	58,9332	Теллур	Te	127,60
Кремний	Si	28,086	Углерод	C	12,011
Литий	Li	6,941	Фосфор	P	30,9738
Магний	Mg	24,305	Фтор	F	18,9984
Марганец	Mn	54,9380	Хлор	Cl	35,453
Медь	Cu	63,546	Хром	Cr	51,996
Молибден	Mo	95,94	Цинк	Zn	65,38

Таблица 3

## Растворимость некоторых солей в воде при различных температурах (в г безводного вещества на 100 г воды)

Формула	Температура, °C				
	0	10	20	30	40
AgNO <sub>3</sub>	122	170	222	300	376
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	14,3	17,4	20,7	25	28,5
HgCl <sub>2</sub>	4,3	5,6	6,6	8,3	9,9
KCl	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0
KNO <sub>3</sub>	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9
NH <sub>4</sub> Cl	29,4	33,3	37,2	41,4	45,8
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	38,8	48,3	56,5	66	75
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5,0	8,5	13,1	18,2	29,2

Продолжение табл. 3

Формула	Температура, °С					
	50	60	70	80	90	100
AgNO <sub>3</sub>	455	525		669		952
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	33,3	40,0	47,1	55	64,2	75,4
HgCl <sub>2</sub>	11,1	14,9	17,2	24,2	37,2	63,6
KCl	42,6	46,5	48,1	51,1	54,0	56,7
KNO <sub>3</sub>	85,5	110,0	138	169	202	246
NH <sub>4</sub> Cl	50,4	55,2	60,2	68,6	71,3	77,3
NaCl	37,0	37,3	37,8	38,4	39,0	39,8
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	85	95		115		138,8
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	37,0	50,5	61,5	73,0	96,2	102

Таблица 4

Плотность и концентрация водных растворов (20 °С)

ρ, г/мл	Концентрация		ρ, г/мл	Концентрация	
	с%	М		с%	М

Хлорид натрия

1,0053	1	0,172	1,1009	14	2,639
1,0125	2	0,346	1,1162	16	3,057
1,0268	4	0,703	1,1319	18	3,489
1,0413	6	1,069	1,1478	20	3,930
1,0559	8	1,446	1,1640	22	4,384
1,0707	10	1,834	1,1804	24	4,849
1,0857	12	2,231	1,1972	26	5,329

Хлористый водород (соляная кислота)

1,0032	1	0,275	1,1083	22	6,684
1,0082	2	0,553	1,1187	24	7,365
1,0181	4	1,117	1,1290	26	8,051
1,0279	6	1,692	1,1392	28	8,750
1,0376	8	2,277	1,1493	30	9,454
1,0474	10	2,872	1,1593	32	10,15
1,0574	12	3,481	1,1691	34	10,93
1,0675	14	4,099	1,1789	36	11,64
1,0776	16	4,729	1,1885	38	12,39
1,0878	18	5,371	1,1980	40	13,14
1,0980	20	6,023			

Р, г/мл	Концентрация		Р, г/мл	Концентрация	
	с <sub>0</sub> %	М		с <sub>0</sub> %	М
Азотная кислота					
1,0036	1	0,159	1,2071	34	6,513
1,0091	2	0,320	1,2205	36	6,973
1,0201	4	0,648	1,2335	38	7,439
1,0312	6	0,982	1,2463	40	7,910
1,0427	8	1,324	1,2591	42	8,390
1,0543	10	1,673	1,2719	44	8,782
1,0661	12	2,030	1,2847	46	9,333
1,0781	14	2,395	1,2975	48	9,883
1,0903	16	2,768	1,3100	50	10,40
1,1026	18	3,150	1,3219	52	10,91
1,1150	20	3,539	1,3336	54	11,43
1,1276	22	3,936	1,3449	56	11,95
1,1404	24	4,364	1,3560	58	12,48
1,1534	26	4,760	1,3667	60	13,02
1,1666	28	5,065	1,3769	62	13,55
1,1800	30	5,619	1,3866	64	14,09
1,1934	32	6,060	1,3959	66	14,62

Серная кислота					
1,0051	1	0,103	1,3951	50	7,118
1,0118	2	0,207	1,4148	52	7,510
1,0250	4	0,418	1,4350	54	7,908
1,0385	6	0,636	1,4557	56	8,322
1,0522	8	0,859	1,4768	58	8,742
1,0661	10	1,087	1,4983	60	9,173
1,0802	12	1,323	1,5200	62	9,616
1,0947	14	1,564	1,5421	64	10,07
1,1094	16	1,811	1,5646	66	10,54
1,1243	18	2,065	1,5874	68	11,02
1,1394	20	2,325	1,6105	70	11,50
1,1548	22	2,594	1,6338	72	12,01
1,1704	24	2,866	1,6574	74	12,52
1,1862	26	3,147	1,6810	76	13,04
1,2023	28	3,436	1,7043	78	13,56
1,2185	30	3,730	1,7272	80	14,10
1,2349	32	4,033	1,7491	82	14,63
1,2515	34	4,342	1,7693	84	15,17
1,2684	36	4,659	1,7872	86	15,68
1,2855	38	4,984	1,8022	88	16,18
1,3028	40	5,319	1,8144	90	16,66
1,3205	42	5,659	1,8240	92	17,12
1,3384	44	6,010	1,8312	94	17,56
1,3569	46	6,371	1,8355	96	17,98
1,3758	48	6,739	1,8361	98	18,36

ρ, мл	Концентрация		ρ, г/мл	Концентрация	
	с <sub>0</sub> %	М		с <sub>0</sub> %	М

## Уксусная кислота

0,9996	1	0,166	1,0559	48	8,440
1,0012	2	0,333	1,0590	52	9,170
1,0040	4	0,669	1,0618	56	9,902
1,0097	8	1,345	1,0642	60	10,63
1,0154	12	2,028	1,0662	64	11,36
1,0209	16	2,720	1,0678	68	12,09
1,0263	20	3,416	1,0690	72	12,82
1,0313	24	4,119	1,0698	76	13,54
1,0361	28	4,830	1,0700	80	14,25
1,0406	32	5,542	1,0693	84	14,95
1,0449	36	6,263	1,0675	88	15,64
1,0488	40	6,986	1,0643	92	16,30
1,0525	44	7,710	1,0588	96	16,89
			1,0498	100	17,49

## Аммиак

0,9939	1	0,583	0,9362	16	8,796
0,9895	2	1,162	0,9295	18	9,825
0,9811	4	2,305	0,9229	20	10,84
0,9730	6	3,429	0,9164	22	11,84
0,9651	8	4,533	0,9101	24	12,83
0,9575	10	5,622	0,9040	26	13,80
0,9501	12	6,694	0,8980	28	14,77
0,9430	14	7,752	0,8920	30	15,71

## Едкий натр

1,0095	1	0,252	1,2411	22	6,823
1,0207	2	0,510	1,2629	24	7,577
1,0318	3	0,774	1,2848	26	8,352
1,0428	4	1,043	1,3064	28	9,144
1,0538	5	1,317	1,3279	30	9,959
1,0648	6	1,598	1,3490	32	10,79
1,0758	7	1,883	1,3696	34	11,64
1,0869	8	2,174	1,3900	36	12,51
1,0979	9	2,470	1,4101	38	13,40
1,1089	10	2,772	1,4300	40	14,30
1,1309	12	3,393	1,4494	42	15,22
1,1530	14	4,035	1,4685	44	16,16
1,1751	16	4,699	1,4873	46	17,10
1,1972	18	5,386	1,5065	48	18,07
1,2191	20	6,094	1,5253	50	19,06

## ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

К главе II

5. 65,3 г и 41,4 мл.

К главе III

3. 2,53 м<sup>3</sup>. 4. 1,3 кг. 6.  $7,35 \cdot 10^{-23}$ ;  $3 \cdot 10^{-23}$ ;  $5,7 \cdot 10^{-23}$  г. 7.  $6 \cdot 10^{-22}$ .  
8. 29. 9. 8 кг. 10. 44 мг. 13. 11,2 л. 14. 17 г. 15. 20.

К главе IV

6. 10 г иода и 238 мл спирта. 7.  $4,3 \cdot 10^{-9}\%$ . 8. 17,6 л. 9. 0,4 л. и 1,6 кг;  
1 г. 10. 2,16% Zn SO<sub>4</sub>, 19,2% NaCl. 11. 0,694 г. 12. 26,7 мл. 13. 1015 мл.  
14. 87,3%. 15. 186,5 мл. 16. 2,58 л. 17. 16,6 г, 4,06 л. 18. 0,00937.  
19. 1 : 30. 20. 0,108 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,246 M BaCl<sub>2</sub>, 3,73 г BaSO<sub>4</sub>. 21. 6,7 л.  
22. 30,3%, 7,5 н. 23. 2,5 л. 27. 44,3 г. 28. 33,8 г воды и 57,1 г соли.  
29. 2,7%. 30. 2,95 атм.

К главе V

4. 755,55 мм рт. ст. 5. 18,2 г. 7. 26,1 и 93,5 г. 8. 154у. е. 9. 4,71 град/моль.  
10. 140,5 г. 11. 8,8 г. 12. 1,16 град/моль. 13. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. 14. 8 атомов.  
16. 0,082 л·атм/град·моль. 17. 22,4 л. 18. 3,48 атм, 2,95 атм.  
20. 1,147 и 14,7%. 21.  $6,3 \cdot 10^{18}$ . 22. 0,62. 23. 0,75. 24. 0,148. 25. 0,7.  
27. 7,46 атм. 28. 0,074 моль/л неэлектролитов и 0,111 моль/л электролитов.  
29. 51,75 г. 30. 7,7 атм.

К главе VI

6. 1015 кДж. 7. 21 кДж. 8. 3270 кДж/моль. 9. — 118 кДж/моль.  
10. 241 кДж/моль. 11. 91 кДж/моль. 12. — 46,8 кДж/моль.  
13. 2980 кДж/моль. 14. 346 кДж/моль. 15. 74,3 кДж/моль. 16.  
133,9 кДж/моль. 17. 3300 и 2800 ккал. 18. 1810 кДж, 105,6 г. 19.  
111 кал.

К главе VII

2.  $1,28 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,4 \cdot 10^{-5}$ . 3. Третий, увеличится в 8 раз. 4.  $3,38 \times 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>.  
5. 36 мин. 6. Первый. 7. 24 ч., 0,029 ч<sup>-1</sup>. 8. 2. 10. 8,1  $\times 10^{-5}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.  
40 кДж/моль. 11. 1,41; 0,41, 0,59 моль/л. 12. 0,33 атм. 13.  $1,96 \cdot 10^{-3}$ .

К главе IX

4. 0,7; 1,5; 2,4; 4,2; 6,2; 7,5 и 9,3. 5.  $2 \cdot 10^{-13}$ ,  $5 \cdot 10^{-12}$ ,  $1 \cdot 10^{-10}$ ,  $8 \cdot 10^{-8}$ ,  
 $3 \cdot 10^{-7}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л. 6.  $7,2 \cdot 10^{-7}$ . 7. 12,6% и 3,9.  
8. 4,7. 13. 0,023%. 14. 73%. 16. 0,042 и  $1,14 \cdot 10^{-4}$ . 17.  $6 \cdot 10^4$  24. 1,5  
25. 12,2. 27. 8,8. 28. 10 и 30 мл. 30. 0,101 г-экв/л,  $4,04 \cdot 10^{-3}$  г/мл.  
31. 0,104 г-экв/л,  $3,78 \cdot 10^{-3}$  г/мл. 32. 2,9. 33. 90,5%. 34. 11. 35. ~1.  
36. 53,2. 37. 30,4 и 58,8.

К главе X

6.  $7,4 \cdot 10^{-9}$ . 7.  $2,77 \cdot 10^{-7}$  г/100 г H<sub>2</sub>O. 8.  $4 \cdot 10^{-9}$ . 9.  $3,6 \cdot 10^{-38}$ . 10.  $1,24 \times 10^{-10}$ .  
11.  $4 \cdot 10^{-10}$  и 0,6. 12.  $3,4 \cdot 10^{-7}$  и  $4,4 \cdot 10^{-5}$ . 13.  $1,01 \cdot 10^{-5}$ .  
14. Не выпадет. 15. Не выпадет. 16. 10%. 17. 0,2945 г. 18. 0,005 г.  
21. 374 мл и 0,907%. 22.  $4,83 \cdot 10^{-3}$ . 23. 6,2 г. 24. 4%.

К главе XI

8. 3,16 г. 9. 0,0091 г-экв/л. 10. 13,3 мг/л. 11. 24,12%. 12. 10.

К главе XII

9.  $3,28 \cdot 10^{-8}$  и  $5,24 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л. 10.  $2,2 \cdot 10^{-3}$  и  $2,08 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л.  
11. Не может. 12. 4,68 мг-экв/л. 13. 17,4 г Mg и 69 г Ca. 14. 44,7%.  
15. 3,5%.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Выполнение лабораторных работ . . . . .</b>	<b>5</b>
§ 1. Правила работы в химической лаборатории . . . . .	5
§ 2. Лабораторный журнал . . . . .	6
§ 3. Технохимические и аналитические весы и взвешивание . . . . .	7
§ 4. Ошибки измерений . . . . .	12
§ 5. Обработка результатов эксперимента . . . . .	16
<b>Глава II. Методы очистки и идентификации веществ . . . . .</b>	<b>19</b>
§ 6. Теоретические основы очистки веществ . . . . .	19
Работа 1. Перекристаллизация соли (24). Работа 2. Возгонка (26). Работа 3. Перегонка воды (26)	
<b>Глава III. Газовое состояние вещества. Определение молекулярных масс и эквивалентов веществ . . . . .</b>	<b>27</b>
Работа 4. Определение молекулярной массы двуокиси углерода (28). Работа 5. Определение эквивалента металла по водороду (29)	
<b>Глава IV. Растворы . . . . .</b>	<b>32</b>
§ 7. Способы выражения концентрации растворов . . . . .	32
§ 8. Приготовление растворов . . . . .	35
§ 9. Методы определения концентрации растворов . . . . .	36
Работа 6. Определение процентной концентрации раствора (38). Работа 7. Приготовление раствора промежуточной концентрации из растворов большей и меньшей концентрации (40). Работа 8. Определение процентного содержания растворимого вещества в смеси с нерастворимым (40)	
<b>Глава V. Свойства растворов . . . . .</b>	<b>44</b>
§ 10. Применение законов разбавленных растворов для определения молекулярных масс веществ . . . . .	44
Работа 9. Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом (47). Работа 10. Наблюдение явления осмоса (48)	
<b>Глава VI. Тепловые эффекты химических процессов . . . . .</b>	<b>51</b>
§ 11. Экспериментальное определение тепловых эффектов . . . . .	52
§ 12. Применение термохимических законов для вычисления тепловых эффектов . . . . .	53
Работа 11. Определение теплоты нейтрализации (55). Работа 12. Определение теплоты гидратации карбоната натрия (56). Работа 13. Определение теплоты осаждения сульфата бария (57)	

Глава VII. Кинетика и равновесие . . . . .	59
§ 13. Измерение скорости реакции и вывод кинетического уравнения . . . . .	59
§ 14. Определение зависимости константы скорости реакции от температуры . . . . .	63
§ 15. Химическое равновесие . . . . .	64
Работа 14. Исследование скорости разложения тиосульфата натрия (65). Работа 15. Исследование зависимости скорости реакции разложения тиосульфата натрия от концентрации катализатора (67). Работа 16. Определение константы скорости реакции первого порядка (67). Работа 17. Влияние различных факторов на положение равновесия химической реакции (70)	
Глава VIII. Элементы количественного анализа . . . . .	72
§ 16. Задачи, решаемые химическим анализом . . . . .	72
§ 17. Классификация методов количественного анализа	74
§ 18. Теоретические основы объемного (титриметрического) анализа . . . . .	77
§ 19. Посуда, применяемая в объемном анализе . . . . .	82
§ 20. Приготовление рабочих растворов . . . . .	85
§ 21. Методика выполнения объемного анализа . . . . .	88
§ 22. Обработка результатов анализов . . . . .	91
Глава IX. Ионные равновесия и кислотно-основное титрование . . . . .	93
§ 23. Кислотно-основные реакции . . . . .	93
§ 24. Определение момента эквивалентности при кислотно-основном титровании. Индикаторы . . . . .	98
§ 25. Кривые титрования . . . . .	103
§ 26. Рабочие растворы в методах кислотно-основного титрования . . . . .	109
Работа 18. Приготовление рабочего раствора соляной кислоты (109). Работа 19. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия (110). Работа 20. Определение нормальности соляной кислоты по раствору тетрабората натрия (111). Работа 21. Приготовление рабочего раствора едкого натра и установление его нормальности (111)	
§ 27. Примеры анализа веществ по методу кислотно-основного титрования . . . . .	112
Работа 22. Определение едкой щелочи и карбоната при совместном присутствии в растворе (113). Работа 23. Определение карбоната и гидрокарбоната при совместном присутствии в растворе (115). Работа 24. Определение концентрации водного раствора аммиака (116). Работа 25. Определение соляной и борной кислот при совместном присутствии (117). Работа 26. Определение содержания соли аммония в растворе (118)	
Глава X. Реакции осаждения. Аргентометрия . . . . .	121
§ 28. Метод Мора . . . . .	123
Работа 27. Приготовление стандартного раствора хлорида натрия и определение нормальности рабочего раствора нитрата серебра (124). Работа 28. Определение содержания хлорида натрия в растворе (125)	
§ 29. Метод Фольгарда . . . . .	125
Работа 29. Определение содержания серебра в растворе (127). Работа 30. Определение содержания бромидов в растворе (128)	

Глава XI. Реакции окисления-восстановления . . . . .	120
§ 30. Составление уравнений реакций окисления-восстановления . . . . .	130
§ 31. Оксидиметрия. Перманганатометрия . . . . .	135
Работа 31. Приготовление рабочего раствора перманганата калия (136). Работа 32. Приготовление стандартного раствора оксалата натрия (137). Работа 33. Установление нормальности рабочего раствора перманганата калия (139). Работа 34. Определение содержания железа в растворе соли Мора (139). Работа 35. Определение содержания перекиси водорода в растворе (140). Работа 36. Определение содержания бихромата калия и хрома в растворе (141).	
§ 32. Иодометрия . . . . .	141
Работа 37. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия (143). Работа 38. Установление нормальности рабочего раствора тиосульфата натрия (144). Работа 39. Приготовление и установление нормальности рабочего раствора иода (145). Работа 40. Определение содержания активного хлора в белильной извести (146). Работа 41. Определение свободного хлора в водном растворе (147). Работа 42. Определение содержания формальдегида в водном растворе (148)	
Глава XII. Реакции комплексообразования . . . . .	151
§ 33. Комплексонометрия . . . . .	151
Работа 43. Комплексонометрическое определение кальция (155). Работа 44. Комплексонометрическое определение общей жесткости воды (156). Работа 45. Комплексонометрическое определение железа (III) (157)	
Литература . . . . .	159
Приложения . . . . .	160
Ответы на задачи . . . . .	165

**Александр Васильевич Бабков, Галина Николаевна Горшкова,  
Анатолий Михайлович Кононов**

## ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ С ЭЛЕМЕНТАМИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Под редакцией А. В. Бабкова

Редактор В. Н. Бораненкова. Художник Ю. Д. Федичкин. Художественный редактор Т. М. Скворцова. Технический редактор Р. С. Родичева. Корректор С. К. Марченко

ИБ № 1031

Сдано в набор 28/II-77 г. Подп. к печати 5/VII-77 г. Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>2</sub>. Бум. тип. № 2. Объем 5,25 печ. л. Усл. п. л. 8,82. Уч.-изд. л. 8,39. Изд. № Хим — 562. Тираж 50 000 экз. Зак. № 1126. Цена 25 коп.

План выпуска литературы издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1978 г. Позиция № 44

Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14

Одана Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техническое объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союздизаф. Ударственным комитете Совета Министров СССР печатать в Ленинградском полиграфин и книжной торговли. 197136, Ленинград П-136, Гатчинская ул., 26.