

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Кемеровский государственный университет»

**О. Н. Булгакова**

**Е. А. Баннова**

**Н. В. Иванова**

## **МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Учебное пособие

Кемерово 2015

УДК 543.06

ББК Г4я73

Б 90

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Кемеровского государственного университета*

*Рецензенты:*

д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института углеродной химии и химического материаловедения СО РАН **Е. В. Остапова**;  
канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии и экологии Кемеровского технологического института пищевой промышленности  
**О. В. Беляева**

**Булгакова, О. Н.**

Б 90            Методы химического анализа: учеб. пособие / О. Н. Булгакова, Е. А. Баннова, Н. В. Иванова; Кемеровский государственный университет. – Кемерово, 2015. – 146 с.  
ISBN 978-5-8353-1817-9

Учебное пособие разработано для направления подготовки 05.03.06 Экология и природопользование по дисциплине «Методы химического анализа».

Пособие содержит краткие теоретические основы методов химического анализа, включает описание методик качественного и количественного анализа, рекомендации по представлению и обработке аналитической информации. В пособие включены контрольные вопросы для проверки понимания теоретических основ методов анализа и приобретенных в ходе лабораторного практикума экспериментальных навыков.

Учебное пособие содержит также методические указания, предназначенные для оказания помощи студентам в самостоятельной подготовке к выполнению лабораторного практикума по методам химического анализа, обработке и представлению полученных результатов.

Учебное пособие предназначено для бакалавров направления подготовки «Экология и природопользование», а также может быть полезно студентам, изучающим основы аналитической химии.

УДК 543.06  
ББК Г4я73

ISBN 978-5-8353-1817-9

© Булгакова О. Н., Баннова Е. А.,  
Иванова Н. В., 2015

© Кемеровский государственный  
университет, 2015

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
<b>1. Основные положения и методы аналитической химии .....</b>	<b>6</b>
1.1. Аналитические реакции, их характеристики и способы проведения ....	7
1.2. Чувствительность аналитических реакций и способы ее повышения...	9
1.3. Приемы и техника выполнения аналитических реакций и операций.	10
<b>2. Качественный анализ катионов .....</b>	<b>14</b>
2.1. Аналитические классификации катионов .....	14
2.2. Качественные реакции катионов I аналитической группы .....	16
2.3. Качественные реакции катионов II аналитической группы .....	20
2.4. Качественные реакции катионов III аналитической группы .....	25
2.5. Качественные реакции катионов IV аналитической группы.....	31
2.6. Качественные реакции катионов V аналитической группы .....	38
2.7. Качественные реакции катионов VI аналитической группы.....	44
2.8. Анализ смеси катионов I – VI аналитических групп.....	48
<b>3. Качественный анализ анионов .....</b>	<b>57</b>
3.1. Аналитические классификации анионов .....	57
3.2. Качественные реакции анионов I группы .....	59
3.3. Качественные реакции анионов II группы.....	64
3.4. Качественные реакции анионов III группы .....	70
3.5. Анализ смеси анионов I – III аналитических групп.....	74
<b>4. Количественный анализ.....</b>	<b>81</b>
4.1. Гравиметрические методы.....	82
4.2. Титриметрические методы .....	93
4.2.1. Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации).....	98
4.2.2. Методы окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрии).....	105
4.2.3. Метод комплексонометрии.....	115
4.2.4. Методы осадительного титрования .....	122
<b>5. Анализ почвы .....</b>	<b>131</b>
<b>6. Методические указания к получению и представлению аналитической информации .....</b>	<b>137</b>
ЛИТЕРАТУРА.....	145

## ВВЕДЕНИЕ

Для исследования и контроля состояния окружающей среды необходимы методы анализа воды, воздуха, почвы и живых организмов. В ходе анализа таких объектов постоянно приходится определять содержание множества индивидуальных компонентов. К числу повседневных задач химии окружающей среды относятся определение рН, содержания фосфатов, сульфатов, нитратов, ионов аммония, щелочных и тяжелых металлов в водах и почвах, определение газов в атмосфере –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ , оксидов азота, озона, галогенов, определение множества органических компонентов – полициклических ароматических углеводородов, диоксинов и других. Однако в аналитической химии окружающей среды существует ряд специфических проблем:

- разработка экспрессных тест-методов определения загрязнителей;
- определение обобщенных показателей (химическое потребление кислорода, фенольный индекс, ПАВ в водах, кислотность почв и др.);
- специфические проблемы, связанные с пробоотбором, определением следовых содержаний, разработкой стандартизованных процедур анализа;
- изучение распределения элементов по отдельным химическим формам;
- исследование мелкодисперсных объектов (частиц пыли или дыма в атмосфере);
- дистанционный анализ (определение содержания озона в верхних слоях атмосферы) и др.

Состав образца можно исследовать как с точки зрения природы, так и количеств содержащихся в нем химических компонентов, то есть методами качественного и количественного анализа. Различие между качественным и количественным анализом достаточно условное. Можно трактовать качественный анализ как разновидность количественного, когда оценка величины сигнала производится достаточно грубо, приближенно. Основа классических методов анализа – применение химических реакций для определения вещества. В данном пособии рассмотрены классические подходы к

качественному и количественному химическому анализу объектов окружающей среды.

Важнейшей современной задачей аналитической химии является всестороннее обеспечение качества результатов анализа. Для этого необходимо постоянно сопоставлять между собой результаты, полученные в различных лабораториях – в том числе и в международном масштабе. Важной частью процесса анализа является обработка измеренных величин сигналов, преобразование их в аналитическую информацию, на основании которой принимаются важные решения о состоянии окружающей среды, и обеспечение качества всего химического анализа. Вопросы измерения, преобразования, обработки и представления результатов химического анализа представлены в пособии в удобном для экологов виде.

Применение данного учебного пособия при изучении дисциплины «Методы химического анализа» будет способствовать формированию следующих компетенций:

- обладание базовыми знаниями фундаментальных разделов химии в объеме, необходимом для освоения химических основ в экологии и природопользовании; владение методами химического анализа, а также методами отбора и анализа геологических и биологических проб;
- владение методами обработки и анализа лабораторной экологической информации и использование знаний на практике.

Пособие предназначено для оказания методической помощи студентам в самостоятельной подготовке к выполнению лабораторного практикума по методам химического анализа, обработке и представлению полученных результатов.

Авторский коллектив выражает благодарность Шрайбман Галине Николаевне за помощь в разработке и оформлении пособия.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Аналитическая химия* – наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы идентификации, обнаружения, разделения и определения химических элементов и их соединений, а также методы установления химического состава веществ.

Проведение химического анализа в настоящее время заключается в получении информации о составе и природе вещества.

*В задачи качественного анализа входит:*

1) установление присутствия (*обнаружение, открытие*) в пробе тех или иных компонентов (молекул, атомов, ионов);

2) идентификация веществ и компонентов в пробе неизвестного состава (*установление их аналогии соответствующим эталонам*).

*Задачи количественного анализа* – определение содержания или концентрации компонентов в пробе.

Деление химического анализа на качественный и количественный в определенной степени условно. Если компонент не обнаружен в пробе, то его содержание ниже некоторого предела, ограничиваемого используемым методом. Когда состав анализируемой пробы неизвестен, сначала проводят качественный анализ и только после этого приступают к количественным измерениям.

Качественный и количественный анализ проводят химическими, инструментальными (физическими и физико-химическими) и биологическими методами.

В данном пособии рассматривается качественный анализ неорганических веществ, являющихся электролитами, при диссоциации которых в водных растворах образуются катионы и анионы, которые можно обнаружить *химическими методами*. Использование физических методов для установления качественного состава веществ рассматривается в соответствующих разделах дисциплины «Аналитическая химия», посвященных физическим и физико-химическим методам.

*Химические методы качественного анализа основаны на реакциях ионов и молекул анализируемого вещества в растворе или «сухим» путем, с использованием аналитических реагентов.*

## 1.1. Аналитические реакции, их характеристики и способы проведения

Химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными *аналитическими признаками (сигналами)* называют *аналитической реакцией, частной реакцией* или *реакцией обнаружения (открытия)*.

*Аналитическим сигналом* (визуально наблюдаемым признаком) является: изменение цвета, запаха, выделение газообразных продуктов, окрашивание пламени, образование люминесцирующих соединений, выпадение или растворение осадка.

В случае образования осадка, кроме самого факта выпадения, аналитическим сигналом может служить его цвет, форма (кристаллическая или аморфная), а также характерная форма кристаллов.

Согласно рекомендации ИЮПАК, аналитические реакции (а также реагенты и методы) подразделяют на *специфические* и *избирательные (селективные)*:

*специфическими* называют реакции или реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество или ион;

*избирательными* – реакции и реагенты, позволяющие обнаружить небольшое число веществ (ионов).

Специфические реагенты и реакции позволяют обнаружить данное вещество или ион в присутствии других веществ или ионов.

Селективные реагенты и реакции позволяют обнаружить несколько веществ или ионов. Таких реагентов и реакций известно существенно больше, чем специфических.

Избирательность реакции (реагента) достигается правильным выбором условий ее проведения: pH, температуры, концентрации обнаруживаемого и посторонних ионов (устранение, маскирование), природы растворителя (вода, органические или водно-органические среды).

По избирательности можно выделить три группы реагентов.

1. *Специфические реагенты* – например крахмал для обнаружения  $I_2$ ; NaOH – для  $NH_4^+$ .

2. *Избирательные (селективные) реагенты* – например диметилглиоксим в аммиачной среде реагирует с Fe(II), Co(II), Ni(II), Zr(IV) и Th(IV).

Специфические и избирательные реагенты и реакции используют в *дробном анализе* для обнаружения (открытия) того или иного катиона или аниона в присутствии других ионов.

3. *Групповые реагенты* (например: HCl осаждает нерастворимые хлориды Ag(I), Hg(I), Pb(II)). Аналитические реакции с групповыми реагентами используют в *систематическом анализе* катионов и анионов для последовательного разделения ионов на отдельные аналитические группы. Набор используемых групповых реагентов определяет *аналитическую классификацию ионов* (разд. 2.1, 3.1).

Анализ смеси ионов – трудная аналитическая задача, поскольку присутствующие в растворе посторонние ионы могут препятствовать обнаружению интересующего нас иона. Такие ионы называют *мешающими*. Помехи со стороны сопутствующих ионов начинают проявляться при определенном соотношении открываемых и мешающих ионов и усиливаются с увеличением концентрации последних. Для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов используют:

1) *распределение* компонентов анализируемой системы между двумя несмешивающимися фазами, т. е. методы *разделения или отделения* – осаждение, экстракцию и хроматографию;

2) *маскирование* мешающих ионов путем проведения химических реакций, приводящих к уменьшению концентрации мешающего иона в анализируемом растворе – реакций комплексообразования, кислотно-основных и окислительно-восстановительных.

Возможности дробного анализа были существенно расширены благодаря применению органических реагентов, значительная часть которых специально синтезирована для повышения селективности реакций обнаружения. Широкие возможности органических реагентов связаны с их многообразием и возможностью выбора подходящего реагента, а также с разнообразием свойств образуемых ими комплексов, таких, как устойчивость, растворимость, летучесть, окраска, окислительно-восстановительные свойства.

Таким образом, при обнаружении ионов в растворе химическими методами качественного химического анализа проводят последовательные операции дробного и систематического анализа с использованием специфических, избирательных и групповых реагентов и реакций, при необходимости прибегая к реакциям маскирования. В ходе выполнения аналитической реакции необходимо



создавать условия для получения аналитического сигнала (эффекта), то есть управлять реакцией. Для этого необходимо знать закономерности гомогенных и гетерогенных равновесий и пути смещения равновесий в нужную сторону, а также характеристики чувствительности аналитических реакций.

Характер аналитических операций и техника проведения анализа зависят от размера пробы, от количества вещества. В связи с этим различают макро-, полумикро-, микро-, субмикро- и ультрамикроанализ. Химический качественный анализ рекомендуется проводить полумикрометодом: объем растворов должен быть в пределах  $0,1 - 10 \text{ см}^3$ , а масса проб составлять  $0,01 - 0,1 \text{ г}$ .

## **1.2. Чувствительность аналитических реакций и способы ее повышения**

*Характеристика чувствительности аналитической реакции* выражается в том, что аналитические реагенты и аналитические реакции позволяют обнаруживать определяемое вещество в пробе, если его содержание превышает некоторый минимальный предел. Если концентрация определяемого вещества ниже этого предела, то и концентрация аналитической формы окажется настолько незначительной, что невозможно будет зарегистрировать аналитический сигнал.

*Предел обнаружения* – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое может быть надежно обнаружено данным методом. Его обозначают  $c_{\min, P}$ , где  $P$  – доверительная вероятность, в химическом анализе равная 0,95. Чувствительность характеризует изменение сигнала с изменением концентрации и выражается *коэффициентом чувствительности*, который численно равен тангенсу угла наклона линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации.

Предел обнаружения в качественном анализе традиционно называли *открываемым минимумом* ( $m$ , мкг). В настоящее время в качественном анализе используется большое число реагентов и частных реакций с низкими пределами обнаружения. Обычно для открытия ионов применяют реакции с пределом обнаружения  $0,1 \text{ мкг}$  в  $1 \text{ см}^3$  раствора. Физические методы позволяют открыть элементы в твердых образцах с пределом обнаружения менее  $10^{-15} \text{ г}$ .

В химических методах качественного анализа предел обнаружения зависит от условий проведения реакции и может быть суще-

ственно понижен при изменении концентрации реагентов, pH среды, порядка смешивания реагентов; при использовании органических реагентов. Помимо этого чувствительность реакции обнаружения может быть повышена изменением техники практического проведения реакции: применением экстракции, микрокристаллоскопических, капельных, каталитических, люминесцентных и других реакций. Например, пределы обнаружения  $\text{Ni}^{2+}$  по реакции с диметилглиоксимом составляют: в пробирке – 1,4 мкг в 1 см<sup>3</sup>; капельным методом – 0,16 мкг; на фильтровальной бумаге, пропитанной диметилглиоксимом – 0,015 мкг; флотацией на границе вода – диэтиловый эфир – 0,002 мкг.

Предел обнаружения, наряду с избирательностью, является важнейшей характеристикой реакции и метода анализа.

### **1.3. Приемы и техника выполнения аналитических реакций и операций**

1. *Анализ «сухим» методом* – исследуемые вещества и реактивы находятся в твердом состоянии [1, 2]. Большинство подобных определений связано с нагреванием и образует группу пирохимических методов анализа. К ним относят метод окрашивания пламени, метод окрашивания «перлов» буры, соды и других соединений, метод нагревания в калильной трубке и др. К «сухим» методам анализа относят и *метод растирания* порошков (небольшое количество вещества растирают в фарфоровой ступке с примерно равным количеством твердого реагента и наблюдают аналитический сигнал).

2. *Реакции в пробирке («мокрым» путем)*. В полумикрометоде реакции проводят в специальных конических пробирках. Берут объемы раствора и реагента каплями с помощью капиллярных пипеток или капельниц, *не касаясь стенок пробирки*. Наблюдают и описывают аналитический эффект реакции.

3. *Микрокристаллоскопические реакции* проводят на предметном стекле и наблюдают образование осадка и форму кристаллов под микроскопом в ~75-кратном увеличении. Капли исследуемого раствора и реагента помещают рядом и стеклянной палочкой образуют между ними перемычку. Образование осадка происходит в результате взаимной диффузии реагента и определяемого иона, что обеспечивает формирование правильных относительно крупных кристаллов. Примеры реакций, вид кристаллов приведены в [1, 2].

4. *Капельные реакции* проводят на полосках фильтровальной

бумаги. Сначала концом капилляра с раствором реагента касаются бумаги до образования пятна диаметром около 3 мм. В центр полученного пятна наносят каплю исследуемого раствора.

5. *Реакции с использованием экстракции.* Реакции проводят в пробирках с притертыми пробками. Для понижения предела обнаружения вещества соотношение объемов органической и водной фаз должно быть 1:3 или 1:4. К нескольким каплям испытуемого вещества добавляют все необходимые реагенты и органический растворитель (5 – 10 капель), закрывают пробирку пробкой и взбалтывают в течение 1 – 2 мин. После расслоения наблюдают окраску или люминесценцию слоя органического растворителя.

6. *Обнаружение с использованием флотации* использует ту же методику, что и экстракция. Предел обнаружения можно существенно понизить, если осадок флотируется на поверхности раздела органической и водной фаз.

7. *Люминесцентные реакции* обычно проводят на фильтровальной бумаге или на предметном стекле, реже – в пробирках. Каплю контрольного («холостого») раствора, содержащего все компоненты, за исключением определяемого, наносят на фильтровальную бумагу рядом с анализируемым раствором. Влажные пятна высушивают на воздухе и наблюдают люминесценцию при освещении ультрафиолетовым светом. Часто люминесцентные капельные реакции проводят при низкой температуре. Для этого пинцетом осторожно погружают бумагу в жидкий азот на 20 – 30 с, и сразу же после ее извлечения рассматривают в ультрафиолетовом свете.

8. *Каталитические реакции* проводят как в пробирках, наблюдая резкое увеличение скорости протекания реакции в присутствии микроколичества определяемого иона (ионы переходных металлов катализируют окисление пероксидами органических веществ), так и на носителях.

9. *Реакции на носителях.* Проведение каталитических индикаторных реакций на носителях повышает чувствительность и селективность определения ионов металлов и органических соединений. Стабилизация на сорбентах ярко окрашенных продуктов ряда реакций используется в визуальных тест-методиках.

10. *Нагревание и выпаривание.* При проведении многих реакций требуется нагревание. Нагревать растворы в пробирках на открытом пламени горелки запрещается. Поэтому пробирки с раствором нагревают на водяной бане, зажимая пробирку в держателе.

Выпаривание растворов с целью концентрирования или упаривания досуха проводят в вытяжном шкафу в фарфоровых чашках или тиглях, помещая их на электроплитку с песочной баней или с асбестовой подложкой. Растворение сухого остатка проводят после охлаждения чашки или тигля во избежание разбрызгивания.

11. *Осаждение.* Для получения осадка к нескольким каплям исследуемого раствора (обычно в центрифужной пробирке) прибавляют пипеткой указанное число капель реагента, предварительно создав нужные условия. После сливания исследуемого раствора и реагента содержимое пробирки необходимо тщательно перемешать и, если нужно, нагреть на водяной бане.

Если необходимо полное осаждение (при разделении на аналитические группы), то проверяют его полноту. Для этого после центрифугирования выделившегося осадка к прозрачному раствору добавляют каплю реагента. Если раствор остается прозрачным, осаждение можно считать полным. В противном случае, операцию осаждения повторяют.

12. *Отделение раствора от осадка.* Осадок от раствора чаще всего отделяют центрифугированием с помощью электрических центрифуг, соблюдая ряд правил.

Для центрифугирования следует использовать специальные конические пробирки, по возможности одинаковые по размеру и форме. Жидкость в пробирку наливают так, чтобы уровень ее был на 6 – 8 мм ниже края во избежание попадания жидкости в гильзу центрифуги. Для сохранения баланса каждая пробирка, содержащая пробу, должна быть уравновешена другой пробиркой, содержащей приблизительно такой же объем воды. Предохранительную крышку центрифуги поднимают только после ее полной остановки.

При центрифугировании осадки собираются на дне пробирки. Прозрачный раствор сливают с осадка в другой сосуд или отбирают пипеткой.

13. *Промывание осадка.* Осадок после отделения раствора загрязнен компонентами раствора. Поэтому для достижения полного отделения его необходимо промыть. Для этого чаще всего применяют дистиллированную воду. Если осадок способен переходить в коллоидное состояние, его промывают раствором электролита (коагулянта). Достаточно промыть осадок 2 – 3 раза. Нередко рекомендуется промывать осадки горячей жидкостью.

Для промывания осадка в пробирку добавляют 10 – 15 капель

промывной жидкости, тщательно перемешивают смесь стеклянной палочкой, помещают пробирку в водяную баню. После нагревания в течение 1 – 2 минут полученную смесь центрифугируют и отделяют центрифугат.

### ***Контрольные вопросы***

1. Основные понятия аналитической химии. Метод и методика анализа. Подходы к классификации методов анализа.
2. Основные типы химических реакций в аналитической химии: кислотно-основные, комплексообразования, окисления-восстановления. Используемые процессы: осаждение-растворение, экстракция и др. Примеры.
3. Характеристики аналитических реакций. Чувствительность. Способы повышения чувствительности.
4. Методы выполнения аналитических реакций.

## 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ

### 2.1. Аналитические классификации катионов

В форме катионов в растворе существуют элементы различных групп периодической системы (IA, IB, IIA, IIIB, IIIA, IVA, VIII), поэтому и аналитические свойства катионов различны. Однако с помощью групповых реагентов из общей смеси катионов можно выделить отдельные группы катионов со сходными аналитическими свойствами – *аналитические группы*. Групповые реагенты могут быть осадителями катионов определенной группы в виде различных соединений (карбонатов, сульфидов, хлоридов, сульфатов, фосфатов, гидроксидов и др.), или реагентами, селективно выделяющими из смеси труднорастворимых веществ группу растворимых соединений (растворимых комплексов, амфотерных гидроксидов и др.). Применение разнообразных групповых реагентов позволило разработать различные аналитические классификации катионов (и анионов). Наибольшее распространение получили сульфидная, кислотнo-основная и аммиачно-фосфатная классификации.

*Сульфидная классификация*, предложенная еще Н. А. Меншуткиным, основана на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов. По этой классификации все катионы делят на пять аналитических групп (табл. 2.1).

Таблица 2.1

#### Сульфидная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	Нет
II	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере ( $\text{pH} \approx 9,2$ )
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ * $\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ **	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ( $\text{pH} = 7-9$ ) * Осаждаются в виде гидроксидов ** Осаждаются в виде сульфидов
IV	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ *** $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$ ****	Раствор $\text{H}_2\text{S}$ ( $\text{pH} = 0,5$ ) ( $\text{HCl}$ ) *** Сульфиды не растворяются в растворе $\text{Na}_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{н}}$ . **** Сульфиды растворяются в растворе $\text{Na}_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{\text{н}}$ .
V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Раствор $\text{HCl}$

Сероводородный метод анализа, основанный на сульфидной классификации, имеет два основных недостатка: токсичность сероводорода требует специально оборудованных химических лабораторий; выполнение анализа отнимает много времени.

*Кисотно-основная классификация* основана на различной растворимости гидроксидов, хлоридов, сульфатов, а групповыми реагентами являются растворы кислот и оснований. По кислотно-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп (табл. 2.2).

Таблица 2.2

### Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Название группы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $[\text{Hg}_2^{2+}]$	Хлоридная	2М HCl	Хлориды малорастворимы в воде ( $\text{PbCl}_2$ р-рим в горячей)
II	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	Сульфатная	2М $\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты малорастворимы в воде и кислотах
III	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$	Амфолитная	2М NaOH	Гидроксиды растворяются в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов
IV	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$	Гидроксидная	2М NaOH	Гидроксиды малорастворимы в воде, растворимы в кислотах
V	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	Аммиакатная	2М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (избыток)	Гидроксиды растворимы в аммиаке с образованием аммиачных комплексов
VI	$\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Растворимая	Нет группового реагента	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде

**Примечание:** выделены катионы, изучаемые в лабораторном практикуме и включенные в состав солей в контрольных смесях веществ.

Выполнение анализа по кислотно-основной схеме имеет определенные преимущества:

– используются кислотно-основные свойства элементов, способность к комплексообразованию, амфотерность гидроксидов, что обусловлено их положением в Периодической системе элементов;

- исключается токсичное действие сероводорода;
- сокращаются затраты времени на анализ.

Недостатком этой классификации является некоторая нечеткость в разделении катионов на аналитические группы. Так, ионы  $\text{Pb}^{2+}$ , относящиеся к I группе, осаждаются групповым реагентом в виде  $\text{PbCl}_2$  не полностью, вследствие его значительной растворимости. Поэтому эти ионы частично переходят во II группу и осаждаются в виде  $\text{PbSO}_4$ . Некоторые операции этого метода достаточно трудоемки (перевод сульфатов II группы в карбонаты). Кислотно-основный метод (как и сероводородный) значительно осложняется присутствием иона  $\text{PO}_4^{3-}$ , поэтому при наличии этого иона приобретает определенные преимущества аммиачно-фосфатная классификация катионов [1].

В разделах 2.2–2.7 приводятся реакции с групповыми реагентами и основные реакции обнаружения катионов I–VI групп кислотно-основной классификации. В программу практикума не входит изучение реакций ионов  $\text{Hg(I)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{As(V)}$ .

При наличии микроскопа можно использовать микрокристаллоскопические реакции для обнаружения ряда катионов, для проведения которых следует воспользоваться указаниями пособия [1].

В разделе 2.8 рассматривается анализ смеси катионов I–VI аналитических групп.

## 2.2. Качественные реакции катионов I аналитической группы

### *Общая характеристика катионов I группы*

Первую аналитическую группу составляют катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Элементы, соответствующие этим катионам, находятся в разных группах Периодической системы Д. И. Менделеева:  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  – катионы *d*-элементов,  $\text{Pb}^{2+}$  – катион *p*-элемента. Их объединяет в одну аналитическую группу способность образовывать малорастворимые в воде хлориды, поэтому групповым реагентом I группы является хлороводородная кислота. Наиболее высокую растворимость имеет  $\text{PbCl}_2$  (при  $25^\circ\text{C}$   $K_s^0 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ), причем растворимость значительно увеличивается при повышении температуры: при 373 К она достигает  $1,6 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>. Это свойство хлорида



свинца дает возможность отделять осадок  $\text{PbCl}_2$  от осадков  $\text{AgCl}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Вследствие высокой растворимости  $\text{PbCl}_2$  катионы  $\text{Pb}^{2+}$  не удастся полностью осадить при действии  $\text{HCl}$  из водного раствора. Поэтому при анализе смеси катионов нескольких групп во избежание частичного попадания иона  $\text{Pb}^{2+}$  во II группу, осаждаемую серной кислотой, в раствор добавляют этиловый спирт для полноты осаждения катионов I группы 2М  $\text{HCl}$ .

Большинство других солей катионов I группы нерастворимы в воде. Растворимы лишь нитраты этих катионов и ацетаты серебра и свинца.

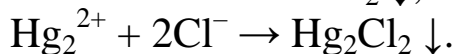
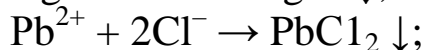
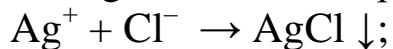
Катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  в водном растворе бесцветны, поэтому большинство их соединений не окрашено. Однако поляризующее действие этих ионов и их способность поляризоваться приводит в ряде случаев к образованию окрашенных продуктов реакции из бесцветных ионов (сульфиды, иодиды, хроматы серебра и свинца и др.). Как и все катионы *d*-элементов ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  способны к комплексообразованию. Это свойство характерно и для ионов  $\text{Pb}^{2+}$ .

Катионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  при действии щелочей дают неустойчивые гидроксиды, разлагающиеся с образованием оксидов  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Hg}_2\text{O}$ . Катиону  $\text{Pb}^{2+}$  соответствует гидроксид  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , проявляющий амфотерные свойства, что используют для определения и растворения различных соединений свинца.

Катионы I группы подвергаются гидролизу, водные растворы этих солей имеют кислую реакцию. Эти катионы способны изменять степень окисления, вступая в окислительно-восстановительные реакции. Так,  $\text{Pb}^{2+}$  окисляется до  $\text{Pb}^{4+}$ , а  $\text{Hg}_2^{2+}$  до  $\text{Hg}^{2+}$ .

### *Действие группового реагента на катионы I группы*

**2.1.1. Групповой реагент: 2М раствор  $\text{HCl}$**  образует с катионами  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  осадки хлоридов белого цвета:



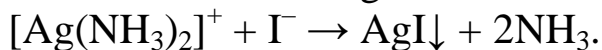
**2.1.2. Осадок  $\text{AgCl}$**  растворяется в растворе аммиака. Эту реакцию используют для отделения  $\text{AgCl}$  от  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



При подкислении образовавшегося комплекса азотной кислотой он разрушается с образованием белого творожистого осадка  $\text{AgCl}$ :



Этот комплекс разрушается и иодидом калия  $\text{KI}$ , при этом выпадает светло-желтый осадок  $\text{AgI}$ :



*Эти реакции служат для обнаружения иона  $\text{Ag}^+$ .*

**Осадок  $\text{PbCl}_2$**  растворяется в горячей воде. Это свойство осадка используют для его отделения от  $\text{AgCl}$  и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . При охлаждении раствора снова выпадает осадок  $\text{PbCl}_2$  в виде игл.

### ***Частные аналитические реакции ионов $\text{Ag}^+$***

**2.1.3. Растворы хлоридов, бромидов и иодидов** дают с ионом  $\text{Ag}^+$  белый творожистый осадок  $\text{AgCl}$ , желтоватый творожистый осадок  $\text{AgBr}$  и светло-желтый творожистый осадок  $\text{AgI}$ :



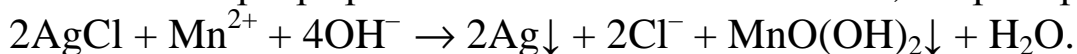
Осадки не растворяются в  $\text{HNO}_3$ . В растворе аммиака  $\text{AgCl}$  полностью растворяется (см. 2.1.2),  $\text{AgBr}$  растворяется незначительно, а  $\text{AgI}$  не растворяется.

**Выполнение реакций.** В три пробирки вносят по 2 – 3 капли растворов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$ . В каждую пробирку добавляют по 3 – 5 капель раствора  $\text{AgNO}_3$  и наблюдают выпадение осадков  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ . Испытывают растворимость осадков, добавляя в каждую пробирку по 5 – 10 капель концентрированного аммиака, и записывают наблюдаемые эффекты.

Раствор  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  из первой пробирки разделяют на две части. В одну прибавляют несколько капель раствора  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции, в другую – несколько капель раствора  $\text{KI}$  и наблюдают образование  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgI}$ .

### **2.1.4. Восстановление $\text{Ag}^+$ до металлического серебра.**

$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$  равен 0,80 В. Поэтому ионы  $\text{Ag}^+$  можно восстановить до металлического серебра различными восстановителями, например:

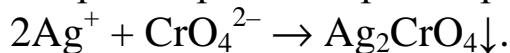


**Выполнение реакции** (капельным методом). На полоску бумаги наносят по одной капле растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{HCl}$ . Образую-

щийся осадок  $\text{AgCl}$  тщательно промывают, затем наносят каплю  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  и каплю щелочи. Признаком присутствия  $\text{Ag}^+$  является моментальное почернение пятна.

*Такой аналитический эффект может возникнуть и при добавлении щелочи в раствор, содержащий катионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Mn}^{2+}$ .*

**2.1.5. Реакция с хромат-ионами.** Катионы  $\text{Ag}^+$  в нейтральной среде (pH 6,5 – 7,5) образуют с ионами  $\text{CrO}_4^{2-}$  осадок кирпично-красного цвета, растворимый в растворах кислот и аммиака.

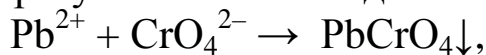


Открытию ионов серебра с хромат-ионами мешают катионы, образующие малорастворимые хроматы:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , прибавляют 1 – 2 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Наблюдают выпадение осадка.

### *Частные аналитические реакции ионов $\text{Pb}^{2+}$*

**2.1.6. Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с ионами  $\text{Pb}^{2+}$**  образуют желтый осадок  $\text{PbCrO}_4$  ( $K_S^0 = 1,8 \cdot 10^{-14}$ ):

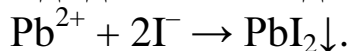


Осадок  $\text{PbCrO}_4$  малорастворим в  $\text{HNO}_3$ , не растворяется в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , но легко растворяется в растворах щелочи:



**Выполнение реакций.** В две пробирки вносят по 2 – 3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и прибавляют в одну пробирку 2 – 3 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , в другую 2 – 3 капли раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Условия проведения реакции: среда должна быть нейтральной или слабокислой. Наблюдают выпадение осадка и проверяют его растворимость в 2М растворах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NaOH}$ , прибавляя к осадку по 3 – 4 капли реактива.

**2.1.7. Иодид калия  $\text{KI}$**  дает с ионами  $\text{Pb}^{2+}$  желтый осадок  $\text{PbI}_2$ :



**Выполнение реакции.** К 1 – 2 каплям раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  добавляют 1 – 2 капли раствора  $\text{KI}$ . К полученному осадку добавляют несколько капель воды, 2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и нагревают на водяной бане до растворения осадка. При резком охлаждении раствора под струей холодной воды наблюдают образование блестящих золотистых кристаллов («золотого дождя»).

Условия проведения реакции: слабоокислая среда, pH 3÷5; реактив нельзя брать в избытке во избежание растворения осадка вследствие образования комплексного иона  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ .

Обнаружению ионов  $\text{Pb}^{2+}$  с иодидом мешают ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

*Важное значение в анализе имеют реакции катионов I аналитической группы с едкими щелочами, гидрофосфатом натрия.*

### **Контрольные вопросы**

1. Какой реагент является групповым на катионы I аналитической группы?
2. Можно ли полностью осадить ион  $\text{Pb}^{2+}$  действием HCl?
3. Как выполняется реакция обнаружения  $\text{Pb}^{2+}$  действием KI?
4. О чем свидетельствует полное растворение осадка хлоридов при удалении из него  $\text{PbCl}_2$ ?
5. На чем основано растворение осадка AgCl в растворе аммиака?
6. О чем свидетельствует полное растворение осадка хлоридов I группы в растворе аммиака?
8. Какими реагентами можно разрушить аммиачный комплекс серебра? Что при этом наблюдается?
9. Какие катионы могут мешать обнаружению ионов  $\text{Ag}^+$  с  $\text{CrO}_4^{2-}$ ?
10. Какую последовательность реакций следует провести для проверки присутствия ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе?

## **2.3. Качественные реакции катионов II аналитической группы**

### **Общая характеристика катионов II группы**

Ко второй аналитической группе относят катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Они соответствуют элементам главной подгруппы II группы периодической системы Д. И. Менделеева. Это катионы s-элементов с устойчивой 8-электронной формулой внешнего энергетического уровня. Поэтому степень окисления этих катионов постоянна, они не вступают в окислительно-восстановительные реакции.

С анионами сильных кислот, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , катионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  дают растворимые соли. Сульфаты, карбонаты, фосфаты, хроматы и оксалаты этих катионов малорастворимы в воде, причем

растворимость соединений уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона (от  $\text{Ca}^{2+}$  к  $\text{Ba}^{2+}$ ).

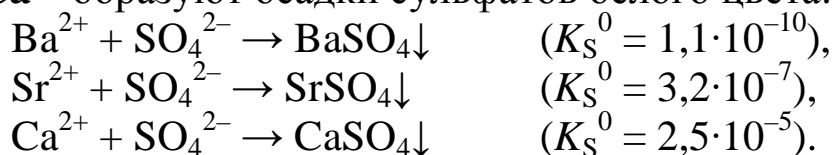
Групповой реагент  $\text{H}_2\text{SO}_4$  осаждает катионы II группы в виде сульфатов, нерастворимых в кислотах и щелочах. Поскольку растворимость  $\text{CaSO}_4$  достаточно большая, осадить катион  $\text{Ca}^{2+}$  разбавленным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  полностью не удастся. Для достижения полноты осаждения его проводят в присутствии этанола, понижающего растворимость  $\text{CaSO}_4$ .

Гидроксиды катионов II группы проявляют основные свойства, усиливающиеся с возрастанием ионного радиуса. В этом же направлении повышается и растворимость гидроксидов.

Катионы II группы бесцветны, окраска их соединений определяется только окраской аниона. Соли этих катионов, образованные сильными кислотами, не гидролизуются. Реакции комплексообразования с неорганическими реагентами для катионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  малохарактерны. При взаимодействии с некоторыми органическими реагентами образуются прочные растворимые внутрикомплексные соединения. Для катионов II группы характерны реакции окрашивания пламени.

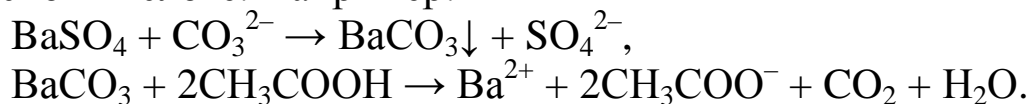
### *Действие группового реагента на катионы II группы*

**2.2.1. Серная кислота** и растворимые сульфаты с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  образуют осадки сульфатов белого цвета:

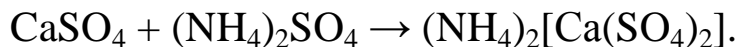


Ввиду сравнительно большой растворимости  $\text{CaSO}_4$  разбавленным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  полностью осадить ион  $\text{Ca}^{2+}$  нельзя. Его осаждают при действии концентрированного или спиртового раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**2.2.2. Операция «содовой вытяжки».** Сульфаты катионов второй группы нерастворимы в кислотах и щелочах. Поэтому для получения в растворе свободных ионов  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  сульфаты переводят в карбонаты («содовая вытяжка»), а последние растворяют в уксусной кислоте. Например:



Осадок  $\text{CaSO}_4$ , в отличие от  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$ , растворим в насыщенном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  вследствие образования комплексного соединения:

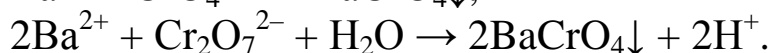
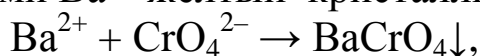


Эту реакцию используют для разделения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

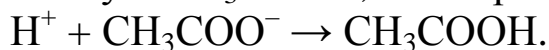
**Выполнение реакций.** В пробирку поместить по 3 капли растворов  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  (или нитратов этих катионов), прибавить 5 капель этанола и 9 – 10 капель 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешать. Осадок отцентрифугировать и промыть дистиллированной водой. К промытому осадку сульфатов прибавить 1 – 2 см<sup>3</sup> приготовленного в отдельной пробирке насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , взмутить осадок и 4 – 5 мин нагревать содержимое пробирки. После охлаждения добавить 1 – 2 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешать, отцентрифугировать и слить прозрачный слой жидкости (с появившимися в нем ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Осадок вновь обработать раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , повторяя все операции еще 2 – 3 раза. Осадок карбонатов промыть дистиллированной водой 2 – 3 раза до полного удаления ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и растворить, добавляя по каплям и при перемешивании 2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Проверить полноту перевода сульфатов в карбонаты, проведя в последнем центрифугате проверочную реакцию на ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  с  $\text{BaCl}_2$  в присутствии  $\text{HCl}$  – осадка появиться не должно.

### **Частные аналитические реакции ионов $\text{Ba}^{2+}$**

**2.2.3. Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**  образуют с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  желтый кристаллический осадок  $\text{BaCrO}_4$ :



Осадок  $\text{BaCrO}_4$  не растворяется в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , но растворяется в сильных кислотах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ . Осаждение ионов  $\text{Ba}^{2+}$  раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  не идет до конца вследствие частичного растворения  $\text{BaCrO}_4$  в сильной кислоте, которая образуется в результате реакции (см. уравнение). При добавлении  $\text{CH}_3\text{COONa}$  сильная кислота замещается на слабую  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в которой  $\text{BaCrO}_4$  не растворяется.



При этом образуется ацетатная буферная смесь с  $\text{pH} = 4 - 5$ , обеспечивающая полноту осаждения  $\text{BaCrO}_4$ . В отличие от  $\text{BaCrO}_4$  ( $K_S^0 = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ) осадок  $\text{SrCrO}_4$  ( $K_S^0 = 3,6 \cdot 10^{-5}$ ) растворяется в

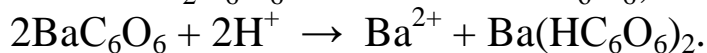
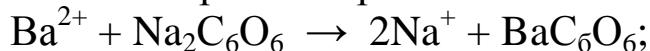
CH<sub>3</sub>COOH, поэтому не может быть осажден при данном значении pH, как и осадок CaCrO<sub>4</sub> ( $K_S^0 = 7,1 \cdot 10^{-4}$ ).

Эта реакция может быть использована для обнаружения иона Ba<sup>2+</sup> в присутствии ионов Ca<sup>2+</sup> и Sr<sup>2+</sup> и для отделения от них Ba<sup>2+</sup>.

**Выполнение реакций.** К 2 – 3 каплям BaCl<sub>2</sub> прибавляют 1 – 2 капли раствора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Полученный осадок делят на две части и исследуют его растворимость в HCl (HNO<sub>3</sub>) и в CH<sub>3</sub>COOH, прибавив к осадку по 3 – 4 капли 2 М раствора кислоты. В другую пробирку вносят 2 – 3 капли раствора BaCl<sub>2</sub>, прибавляют 4 – 5 капель раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 2 – 3 капли раствора CH<sub>3</sub>COONa.

Условия реакции: слабоокислая среда, присутствие ацетатного буферного раствора. Реакции мешают ионы Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>.

**2.2.4. Родизонат натрия** Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>O<sub>6</sub> с ионами бария образует красно-бурый осадок родизоната бария BaC<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, который при действии HCl становится розово-красным:

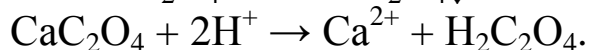
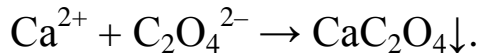


**Выполнение реакции.** На фильтровальную бумагу нанести каплю раствора BaCl<sub>2</sub> и каплю реагента. На красно-бурое пятно образовавшегося осадка подействовать каплей 0,5 М раствора HCl. Наблюдать изменение окраски.

**2.2.5. Реакция окрашивания пламени.** Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в зеленый цвет.

### *Частные аналитические реакции ионов Ca<sup>2+</sup>*

**2.2.6. Оксалат аммония** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и другие оксалаты образуют с катионом Ca<sup>2+</sup> белый кристаллический осадок CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, растворимый в сильных кислотах HCl и HNO<sub>3</sub>, но нерастворимый в CH<sub>3</sub>COOH:



**Выполнение реакций.** К 2 – 3 каплям раствора CaCl<sub>2</sub> прибавляют 1 – 2 капли раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Осадок разделяют на две части и проверяют его растворимость в HCl и CH<sub>3</sub>COOH.

Предел обнаружения 1 мкг. В отличие от оксалата кальция оксалаты бария и стронция растворимы в CH<sub>3</sub>COOH.

**2.2.7. Индикатор хромовый темно-синий** с ионами Ca<sup>2+</sup> в присутствии аммонийной буферной смеси (pH~9,2) образует ком-

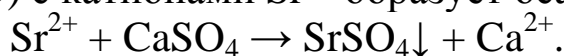
плексное соединение малинового или вишневого цвета. Реакции мешают катионы, дающие с индикатором комплексные соединения.

**2.2.8. Реакция окрашивания пламени.** Соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

*Важное значение в анализе имеют также реакции катионов II группы с карбонатом аммония, оксалатом аммония, гидрофосфатом натрия.*

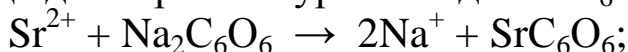
### ***Частные аналитические реакции ионов $\text{Sr}^{2+}$***

**2.2.9. Гипсовая вода** (насыщенный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) с катионами  $\text{Sr}^{2+}$  образует осадок (муть)  $\text{SrSO}_4$ :



Появление мути  $\text{SrSO}_4$  объясняется присутствием ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в гипсовой воде за счет небольшой растворимости  $\text{CaSO}_4$ .

**2.2.10. Родизонат натрия**  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$  с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в нейтральной среде дает красно-бурый осадок  $\text{SrC}_6\text{O}_6$ , растворимый в  $\text{HCl}$ :



**2.2.11. Реакция окрашивания пламени.** Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминово-красный цвет.

### ***Контрольные вопросы***

1. Охарактеризуйте растворимость сульфатов катионов II группы?
2. Как понизить растворимость сульфата кальция?
3. Как переводят в раствор сульфаты II группы?
4. Как убедиться в полноте перевода сульфатов катионов II группы в карбонаты?
5. В чем растворяют карбонаты катионов II группы?
6. С помощью какого реактива открывают ион  $\text{Ba}^{2+}$  в присутствии  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ?
7. Каковы условия практически полного осаждения  $\text{BaCrO}_4$ ?
8. Почему необходимо удалить катион  $\text{Ba}^{2+}$  перед обнаружением  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ?
9. Почему при действии «гипсовой воды» на катион  $\text{Sr}^{2+}$  образуется не осадок, а лишь «муть»  $\text{SrSO}_4$ ?
10. Для чего при осаждении сульфатов добавляют этанол?
11. В каких условиях можно обнаружить ион  $\text{Ca}^{2+}$  в виде оксалата в присутствии ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ?
12. В чем отличие аналитических эффектов реакции  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  с родизонатом натрия?



## 2.4. Качественные реакции катионов III аналитической группы

### *Общая характеристика катионов III группы*

К третьей группе относят катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ , гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства (амфолитная группа). Групповыми реагентами являются  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ . Гидроксиды этих катионов растворяются в избытке щелочи, образуя гидроксокомплексы. В кислой среде ионы III группы существуют в виде гидратированных катионов.

Соли катионов III группы подвергаются гидролизу, при этом соли катионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  и очень слабых летучих кислот (сульфиды, карбонаты) гидролизуются полностью и не могут существовать в водных растворах.

Катионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , образованные элементами с 8- и 18-электронными внешними уровнями, имеют постоянную степень окисления и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Хром и олово проявляют в соединениях переменную степень окисления ( $\text{Sn(II)}$  и  $\text{Sn(IV)}$ ;  $\text{Cr(III)}$  и  $\text{Cr(VI)}$ ), поэтому для обнаружения их ионов используют окислительно-восстановительные реакции. При действии на катионы III группы избытка щелочи в присутствии пероксида водорода все ионы переменной степени окисления образуют в растворе комплексы в высшей степени окисления ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ ).

Окислительно-восстановительные свойства ионов часто зависят от кислотности раствора. Так, восстановительные свойства иона  $\text{Sn}^{2+}$  усиливаются при повышении pH раствора (в кислой среде  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В}$ ; в щелочной среде  $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,93 \text{ В}$ ). Окислительные свойства ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  усиливаются с понижением pH раствора (в щелочной среде  $E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr(OH)}_3}^0 = 0,12 \text{ В}$  и  $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ В}$  в кислой среде).

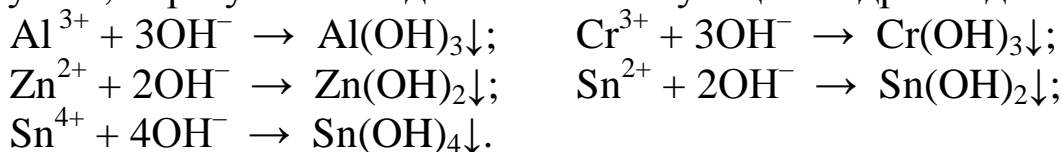
Все катионы III группы склонны к комплексообразованию. Для катиона  $\text{Zn}^{2+}$  наиболее характерны амминокомплексы (например,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ), для иона  $\text{Sn}^{4+}$  – хлоридные ( $[\text{SnCl}_6]^{4-}$  и др.).

Хлориды, нитраты, сульфаты катионов III группы растворимы в воде. Соединения катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  бесцветны. Все

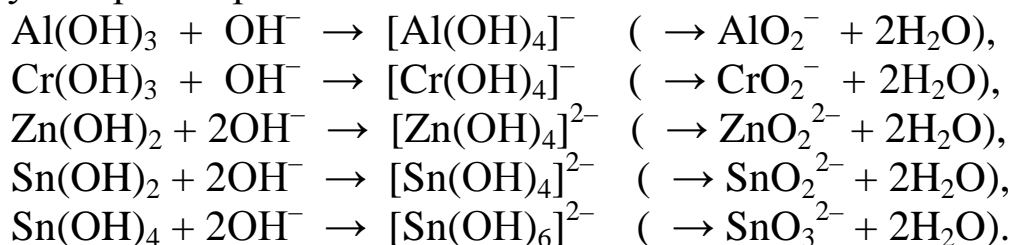
соединения хрома окрашены в цвет соответствующего иона:  $\text{CrO}_4^{2-}$  – желтого цвета,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  – оранжевого,  $\text{Cr}^{3+}$  – сине-зеленого.

### *Действие группового реагента на катионы III группы*

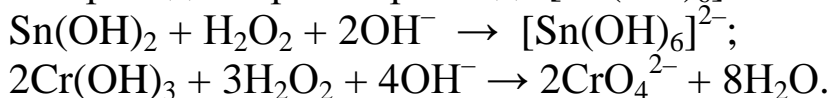
**2.3.1. При действии NaOH** (без избытка) на раствор катионов III группы, образуются осадки соответствующих гидроксидов:



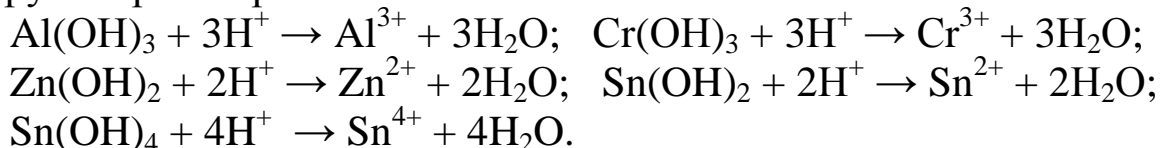
**2.3.2. При действии избытка щелочи** гидроксиды катионов III группы растворяются:



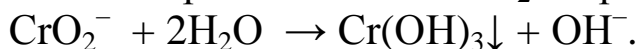
При отделении III (амфолитной) группы к щелочному раствору добавляют  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом ионы  $\text{Sn}(\text{II})$  и  $\text{Cr}(\text{III})$  меняют степень окисления и переходят в раствор в виде  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ :



**2.3.3. При действии сильных кислот** гидроксиды катионов III группы растворяются:



Осадок  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  растворяется в аммиаке с образованием  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  не растворяется в избытке щелочи в присутствии ионов  $\text{Zn}^{2+}$  вследствие образования цинката хрома  $\text{Cr}_2(\text{ZnO}_2)_3$ . Этого удастся избежать, если гидроксид хрома растворяют в избытке щелочи в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при этом образуются  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ионы. При кипячении  $\text{CrO}_2^-$  образуется осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ :

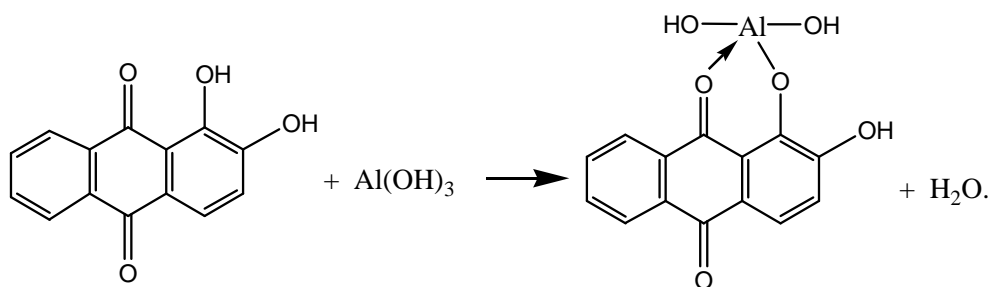


**Выполнение реакций 2.3.1 – 2.3.3.** В пять пробирок поместить по 3 – 4 капли солей алюминия, цинка, хрома, олова (II) и олова (IV). Добавить в каждую пробирку 1 – 2 капли 2 М раствора NaOH. Отметить цвет и характер каждого осадка. Образовавшиеся осадки разделить на две части и исследовать их растворимость в

избытке NaOH и в HCl, а гидроксида цинка – и в аммиаке. Раствор хромита разбавить водой и нагреть на водяной бане до выпадения осадка  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . К растворам алюмината и станната прибавить кристаллический  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или несколько капель насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нагреть до образования осадков  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . В отдельную пробирку поместить 3 капли раствора соли хрома и 3 капли раствора соли цинка, перемешать, добавить 10 капель 2 М раствора NaOH, убедиться, что осадок не растворяется в избытке щелочи.

### *Частные аналитические реакции ионов $\text{Al}^{3+}$*

**2.3.4. Ализарин** (1,2-диоксиантрахинон)  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$  образует с гидроксидом алюминия малорастворимое внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета – «алюминиевый лак». Предел обнаружения 0,5 мкг. Выполнению реакции мешает присутствие гидроксидов  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , которые с ализарином также дают окрашенные «лаки».



В ходе анализа смеси катионов III группы ион цинка (II) образует комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , а ион хрома (III) окисляется до  $\text{CrO}_4^{2-}$ , поэтому обнаружению  $\text{Al}^{3+}$  не мешают. Другие мешающие ионы можно предварительно связать действием  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в труднорастворимый комплекс (капельный метод).

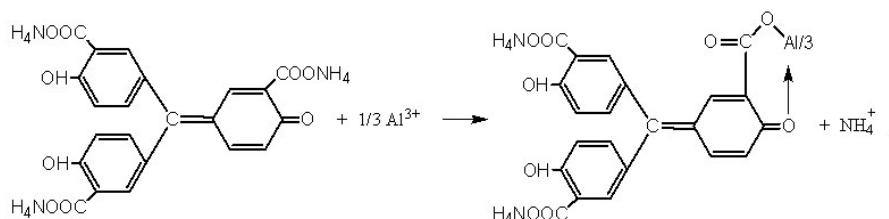
#### **Выполнение реакций:**

1. В пробирку поместить 2 – 3 капли раствора соли алюминия и несколько капель 2 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  до образования осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Нагреть и добавить 3 – 4 капли раствора ализарина. Осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  окрашивается в ярко-красный цвет.

2. При выполнении реакции капельным методом на полоску фильтровальной бумаги нанести каплю раствора соли алюминия. Когда раствор впитается в бумагу, подержать полоску над открытой склянкой с концентрированным раствором аммиака. На влаж-

ное пятно нанести каплю ализарина и вновь обработать его парами аммиака. Подсушить пятно до перехода фиолетовой окраски ализарина в желтую, на фоне которой наблюдается ало-красное пятно «алюминиевого лака».

**2.3.5. Аллюминон** (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты) с гидроксидом алюминия образует красные хлопья «алюминиевого лака». Реакция протекает медленно. Ее проведению мешает присутствие катионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , которые дают аналогичный «лак», разрушаемый при действии  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

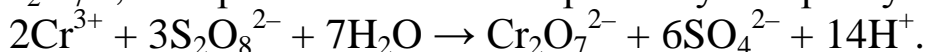


**Выполнение реакции.** К 2 каплям раствора соли алюминия, подкисленного уксусной кислотой, прибавить 1 – 2 капли 0,01 % раствора аллюминона, нагреть на водяной бане и прибавить раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления запаха аммиака и 2 – 3 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

*Важное значение в анализе имеют также реакции с ацетатом натрия, гидрофосфатом натрия, сульфидом аммония.*

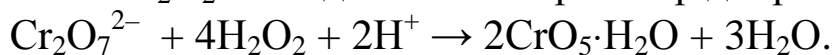
### **Частные аналитические реакции ионов $\text{Cr}^{3+}$**

**2.3.6. Окисление персульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  иона  $\text{Cr}^{3+}$**  в кислой среде (в присутствии катализатора  $\text{AgNO}_3$ ) с образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , который имеет желто-оранжевую окраску.



**Выполнение реакции.** В пробирку помещают раствор, содержащий ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , 5 капель 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , небольшое количество персульфата аммония (сухого) и 1-2 капли  $\text{AgNO}_3$ . Раствор нагревают до кипения. Появление желтой окраски указывает на присутствие ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Реакции мешают ионы  $\text{Cl}^-$ .

**2.3.7. Образование пероксосоединений хрома (VI)** происходит при действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на подкисленный раствор дихромата:

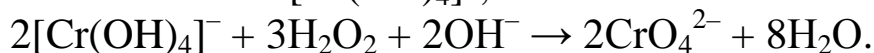
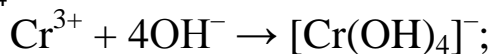


Пероксид хрома в водном растворе разлагается до  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{O}_2$ , поэтому его экстрагируют органическим растворителем. Реакцию

необходимо вести без нагревания в отсутствие других окислителей. Реакция очень специфична и используется как проверочная при определении  $\text{Cr}^{3+}$ . Предел обнаружения хрома 10 мкг.

**Выполнение реакции.** Раствор, полученный в п. 2.3.6 охлаждают, добавляют к нему 10 капель амилового спирта, 3 – 4 капли перекиси водорода и быстро встряхивают. В присутствии хрома слой органического растворителя окрашивается в синий цвет вследствие образования пероксосоединений хрома (синее кольцо).

**2.3.8. Пероксид водорода в щелочной среде окисляет ионы  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{CrO}_4^{2-}$ :**



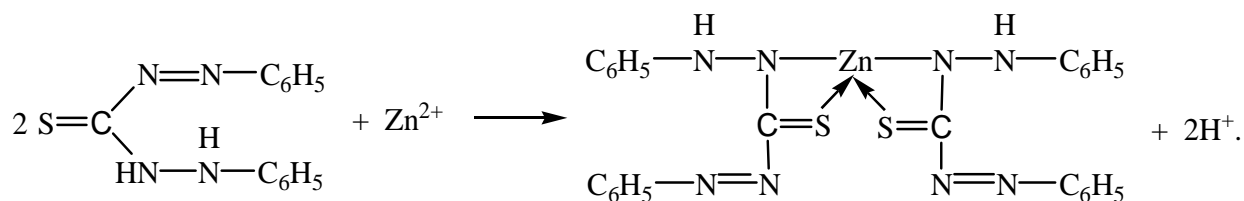
Реакция протекает без нагревания, специфична, сопровождается переходом зеленой окраски гидроксокомплекса хрома (III) в желтую окраску хромат ионов. Хлориды не мешают реакции. Требуется большой избыток щелочи при использовании реакции для обнаружения  $\text{Cr}^{3+}$  в дробном анализе. Предел обнаружения 10 мкг.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят раствор, содержащий ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , 4 – 5 капель 6 М NaOH, 3 – 4 капли  $\text{H}_2\text{O}_2$  и встряхивают. Наблюдают появление желтой окраски в присутствии  $\text{Cr}^{3+}$ .

*Важное значение в анализе имеют реакции  $\text{Cr}^{3+}$  с ацетатом натрия, гидрофосфатом натрия, окислительно-восстановительные реакции с бромной водой, перманганатом калия и др.*

### **Частные аналитические реакции ионов $\text{Zn}^{2+}$**

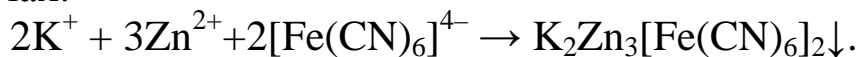
**2.3.9. Раствор дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде образует с ионами  $\text{Zn}^{2+}$  внутрикомплексную соль малиново-красного цвета. Предел обнаружения 0,025 мкг.**



**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли цинка, 2 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора и 2 – 3 капли раствора дитизона в хлороформе. Пробирку встряхивают. В присутствии ионов цинка слой органического растворителя окрашивается в красный цвет. В отсутствие ионов  $\text{Zn}^{2+}$  водный слой окраши-

вается в оранжевый цвет. Определению мешают катионы, образующие дитизонатные комплексы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и др., а также ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

**2.3.10. Гексацианоферрат(II) калия**  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с ионами  $\text{Zn}^{2+}$  образует белый осадок гексацианоферрата(II) калия-цинка  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , нерастворимый в разбавленной  $\text{HCl}$ , но растворимый в щелочах:



Реакция позволяет открыть ион  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ .

**Выполнение реакции.** К 5 – 10 каплям раствора  $\text{ZnCl}_2$  прибавляют 5 – 6 капель раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Полученный белый осадок исследуют на растворимость в 2 М  $\text{HCl}$ .

### *Частные аналитические реакции ионов $\text{Sn}^{2+}$*

**2.3.11. Соединения висмута (III)** восстанавливаются солями олова (II) в щелочной среде до металлического висмута, выпадающего в виде черного осадка:



Реакция может использоваться в дробном анализе, если в растворе не присутствуют одновременно ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Mn}^{2+}$ .

### *Контрольные вопросы*

1. Какое свойство гидроксидов катионов III группы позволило выделить их в отдельную аналитическую группу?
2. Какое свойство олова (II) используют для его обнаружения?
3. Для каких катионов III группы характерны окислительно-восстановительные реакции?
4. Какие анионы образуются при окислении  $\text{Cr}^{3+}$ ?
5. Каким способом можно выделить  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  из раствора алюмината и станната (гидроксокомплексов)?
6. С помощью какого реактива можно отделить катион  $\text{Zn}^{2+}$  от остальных катионов III группы?
7. О чем свидетельствует отсутствие окраски раствора смеси катионов III группы?
8. В какой среде открывают ион цинка действием дитизона?

9. С какой целью при обнаружении  $\text{Al}^{3+}$  ализарином капельным способом прибавляют  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ?

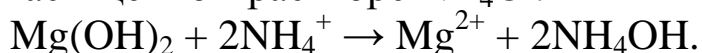
10. Какой из гидроксокомплексов катионов III группы имеет окраску?

## 2.5. Качественные реакции катионов IV аналитической группы

### *Общая характеристика катионов IV аналитической группы*

К четвертой аналитической группе относят катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ . Они образованы элементами, имеющими различную электронную конфигурацию атома ( $s$ - элемент Mg; Bi, Sb –  $p$ - элементы; Fe, Mn –  $d$ - элементы), поэтому свойства этих катионов различны. Объединяет их то, что гидроксиды катионов IV группы не растворяются в щелочах и в растворе аммиака. Раствор щелочи – групповой реагент на катионы этой группы.

Наименее растворимые гидроксиды образуются при более низких значениях pH растворов. Так,  $\text{Fe(OH)}_3$  осаждается при  $\text{pH} = 2,3 \div 4,1$ , а  $\text{Fe(OH)}_2$  – при  $\text{pH} = 7,5 \div 9,7$ . В присутствии солей аммония полностью не осаждаются:  $\text{Fe(OH)}_2$  ( $K_S^0 = 7,1 \cdot 10^{-16}$ ),  $\text{Mn(OH)}_2$  ( $K_S^0 = 1,9 \cdot 10^{-13}$ ),  $\text{Mg(OH)}_2$  ( $K_S^0 = 6,0 \cdot 10^{-10}$ ). Последний растворяется в насыщенном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



Соли катионов IV группы подвергаются гидролизу, степень их гидролиза различна. Наиболее легко гидролизуются соли висмута и сурьмы, которые при растворении в воде дают белые осадки основных солей.

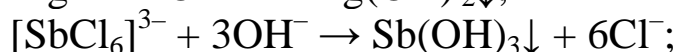
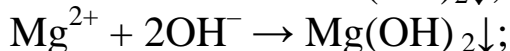
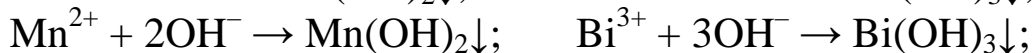
Катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  могут изменять степень окисления:  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Bi}^{3+}$  до  $\text{Bi(V)}$  и  $\text{Bi}^0$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Mn(VI)}$  и  $\text{Mn(VII)}$  и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

Катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  склонны к комплексообразованию. В практике анализа используют оранжевый комплекс  $[\text{BiI}_4]^-$ ; в солянокислых растворах сурьма (III) и (V) существуют в виде хлоридных комплексов  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{SbCl}_6]^-$ ; маскировку ионов железа проводят в виде прочных бесцветных комплексов  $\text{Fe(III)}$ .

Ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb(III)}$  бесцветны, катион  $\text{Fe}^{2+}$  – бледно-зеленого цвета, катион  $\text{Fe}^{3+}$  – слабо-фиолетовый, а гидролизированный – желтого цвета, ион  $\text{Mn}^{2+}$  – бледно-розового цвета,  $\text{MnO}_4^-$  – фиолетовый,  $\text{MnO}_4^{2-}$  – зеленый.

## *Действие группового реагента на катионы IV группы*

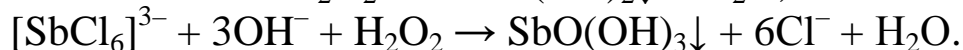
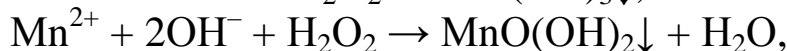
**2.4.1. Групповой реагент, 2 М раствор щелочи KOH, NaOH,** осаждает катионы IV группы в виде гидроксидов:  $\text{Fe(OH)}_2$  – бледно-зеленого цвета,  $\text{Fe(OH)}_3$  – красно-бурого цвета,  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Bi(OH)}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Sb(OH)}_3$ ,  $\text{SbO(OH)}_3$  – белого цвета.



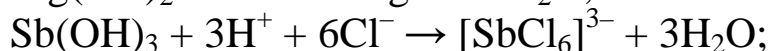
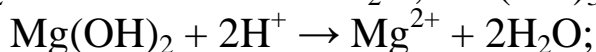
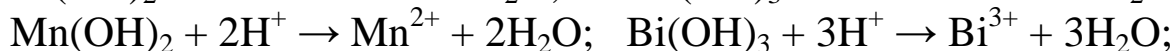
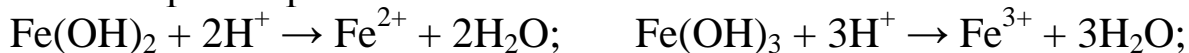
Осадки  $\text{Fe(OH)}_2$  и  $\text{Mn(OH)}_2$  постепенно окисляются кислородом воздуха и изменяют свою окраску:



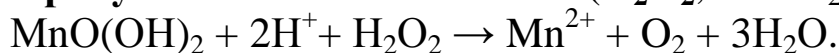
**2.4.2. При действии раствора щелочи в присутствии окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и др.)** на ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Sb(III)}$  сразу выпадают осадки  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{MnO(OH)}_2$  и  $\text{SbO(OH)}_3$ :



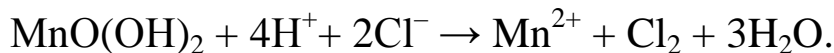
**2.4.3. Гидроксиды катионов IV группы растворяются в разбавленных сильных кислотах,** но не растворяются в избытке щелочи и в растворе аммиака:



**2.4.4. Для растворения осадка  $\text{MnO(OH)}_2$  помимо кислоты необходимо присутствие восстановителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ):**



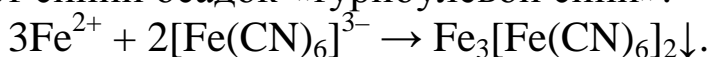
Осадок  $\text{Mn(OH)}_2$  можно растворить в достаточно концентрированном растворе  $\text{HCl}$  при нагревании. Восстановителем в данной реакции является  $\text{Cl}^-$ -ион:





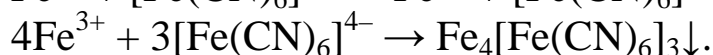
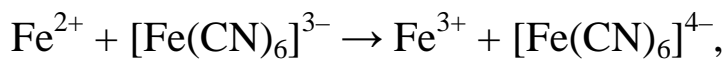
### ***Частные аналитические реакции ионов $Fe^{2+}$***

**2.4.5. Гексацианоферрат(III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  с катионом  $Fe^{2+}$**  образует синий осадок «турнбулевой сини»:



Осадок не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами. При избытке реагента осадок приобретает зеленый оттенок. Реакция достаточно чувствительна (предел обнаружения 0,05 мкг) и специфична при не слишком большом избытке других ионов, осадки с которыми «разбавляют» синюю окраску осадка.

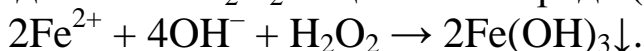
В действительности «турнбулева синь» идентична по составу «берлинской лазури» (образующейся при взаимодействии ионов  $Fe^{3+}$  с ферроцианидом калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ ), благодаря протеканию реакций:



Суммарно:  $4Fe^{2+} + 4[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow + [Fe(CN)_6]^{4-}$ .

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли  $Fe(II)$ , 1 – 2 капли 2 М раствора  $HCl$  и 2 – 3 капли реагента феррицианида калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Раствор окрашивается в синий цвет и выпадает синий осадок.

**2.4.6. Окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$**  возможно при действии многих окислителей ( $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  в кислой среде, кислорода воздуха и др.). Если ионы  $Fe^{3+}$  не обнаружены в растворе, то ионы  $Fe^{2+}$  после окисления обнаруживают реакциями на ионы  $Fe^{3+}$ . Например, в отсутствие и  $Fe^{3+}$ , и  $Mn^{2+}$  – по образованию красно-бурого осадка  $Fe(OH)_3$  при действии  $H_2O_2$  в щелочной среде (см. 2.4.2):

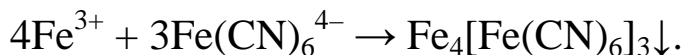


**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 3 – 5 капель раствора соли  $Fe(II)$  и добавляют раствор  $NaOH$  до прекращения выпадения белого осадка  $Fe(OH)_2$ . Добавляют по 2 – 3 капли растворов  $NaOH$  и  $H_2O_2$ . Наблюдают изменение окраски в красно-бурую.

*Аналитическое значение имеют также реакции комплексообразования ионов  $Fe^{2+}$  с диметилглиоксимом, 2,2'-дипиридилем и др.*

### ***Частные аналитические реакции ионов $Fe^{3+}$***

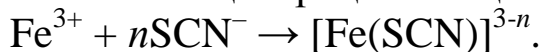
**2.4.7. Гексацианоферрат(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  с катионами  $Fe^{3+}$**  образует темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Осадок практически не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами с образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Предел обнаружения 0,5 мкг.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли  $\text{Fe}(\text{III})$ , 1 – 2 капли раствора  $\text{HCl}$  и 2 капли раствора ферроцианида калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Раствор окрашивается в синий цвет и выпадает синий осадок «берлинской лазури».

**2.4.8. Тиоцианат (роданид) - ионы** образуют с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в кислой среде ( $\text{pH} \approx 3$ ) комплексы кроваво-красного цвета, состав которых зависит от концентрации тиоцианата:



Предел обнаружения 0,25 мкг  $\text{Fe}^{3+}$ . Определению мешают ионы, образующие с  $\text{Fe}^{3+}$  устойчивые комплексы (фторид, фосфат, оксалат, тартрат и др.); окислители, восстановители. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  не мешают.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 1 – 2 капли раствора соли  $\text{Fe}(\text{III})$ , 1 каплю 2 М  $\text{HNO}_3$  и 1 – 2 капли раствора  $\text{KSCN}$  или  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Раствор окрашивается в кроваво-красный цвет. Реакцию можно проводить капельным методом на бумаге.

*Аналитическое значение имеют реакции образования сульфосалицилатов  $\text{Fe}^{3+}$  (винно-красных – в кислой среде, желтых – в щелочной) и комплексов с другими органическими реагентами.*

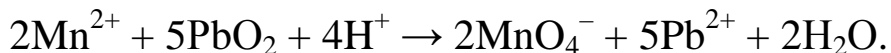
### **Частные аналитические реакции ионов $\text{Mn}^{2+}$**

**2.4.9. Окисление висмутатом натрия** в кислой среде:



**Выполнение реакции.** К 1 – 2 каплям раствора нитрата или сульфата  $\text{Mn}(\text{II})$  прибавляют 3 – 4 капли 6 М раствора  $\text{HNO}_3$  и 5 – 6 капель  $\text{H}_2\text{O}$ , после чего вносят лопаточкой немного порошка  $\text{NaBiO}_3$  (избегать избытка!). Перемешав содержимое пробирки, дают постоять 1 – 2 минуты, центрифугируют для отделения избытка висмутата натрия. В присутствии  $\text{Mn}^{2+}$  раствор становится малиново-фиолетовым в результате образования марганцевой кислоты.

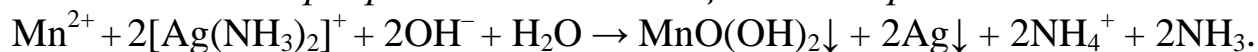
**2.4.10. Окисление диоксидом свинца** в азотнокислой среде при нагревании:



**Выполнение реакции.** Берут немного порошка  $\text{PbO}_2$  и помещают в пробирку, добавляют 1 см<sup>3</sup> 6 М  $\text{HNO}_3$ , нагревают при пере-

мешивании. Добавляют 1 – 2 капли раствора нитрата или сульфата  $Mn(II)$  и снова нагревают. Появление малиново-фиолетовой окраски свидетельствует о наличии  $Mn^{2+}$ .

*Важное значение в анализе имеют реакции  $Mn^{2+}$  с карбонатами щелочных металлов, гидрофосфатом натрия; реакция окисления персульфатом аммония в присутствии серной и фосфорной кислот и ионов  $Ag^+$ ; окисление бензидина соединениями  $Mn^{4+}$ ; восстановление  $AgCl$  (реакция 2.1.4) или аммиаката серебра до металлического серебра ионами  $Mn^{2+}$  в щелочной среде:*



### ***Частные аналитические реакции ионов $Mg^{2+}$***

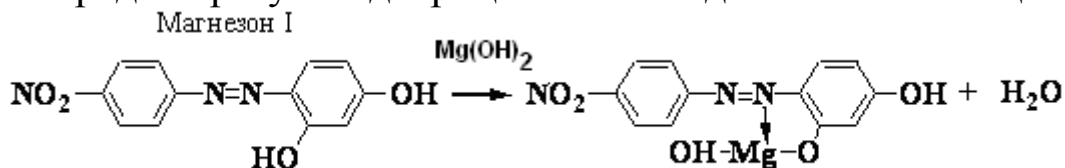
**2.4.11. Гидрофосфат натрия**  $Na_2HPO_4$  образует с катионами  $Mg^{2+}$  в присутствии  $NH_4OH$  и  $NH_4Cl$  при  $pH = 9$  белый кристаллический осадок магний-аммоний фосфата:



Осадок хорошо растворим в кислотах, малорастворим в воде и 25%-ном растворе аммиака. Проведению реакции мешают катионы, образующие малорастворимые фосфаты:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора  $MgCl_2$ , 3 – 4 капли 2 М раствора  $HCl$  и 2 – 3 капли раствора  $Na_2HPO_4$ . Добавляют 1 каплю фенолфталеина и по каплям при перемешивании 2 М раствор  $NH_4OH$  до  $pH = 9$  – до слабо-розовой окраски раствора. При этом наблюдается выпадение кристаллического осадка. Если осадок выпадает не сразу, следует потереть стеклянной палочкой стенки пробирки и выждать 1 – 2 минуты.

**2.4.12. Магнезон I** (*n*-нитробензолазорезорцин) или **магнезон II** (*n*-нитробензолазо- $\alpha$ -нафтол) при взаимодействии с  $Mg^{2+}$  в щелочной среде образуют адсорбционные соединения синего цвета:

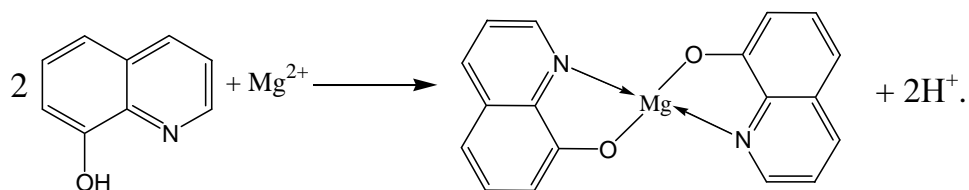


Краситель адсорбируется на поверхности осадка  $Mg(OH)_2$ . Предел обнаружения магния 0,9 мкг. Мешают многие катионы, поэтому эту реакцию используют только в систематическом анализе.

**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора  $MgCl_2$  прибавить 1 каплю щелочного раствора магнезона. Переход красно-

фиолетовой окраски в синюю свидетельствует о наличии ионов магния. Если раствор окрасился в желтый цвет ( $\text{pH} < 7$ ), добавить несколько капель щелочи.

**2.4.13. 8-оксихинолин** в аммиачной среде ( $\text{pH} 8 - 13$ ) образует с ионами магния желто-зеленый кристаллический осадок внутримолекулярной соли.



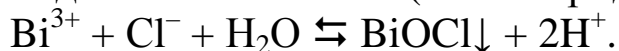
Осадок растворим в кислотах. Предел обнаружения 0,25 мкг. Реакции не мешают ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Большинство остальных катионов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др.) дают аналогичный эффект.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли магния, 2 капли раствора аммиака и прибавляют по каплям раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до растворения первоначально выпавшего белого осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Смесь нагревают и по каплям прибавляют раствор 8-оксихинолина до выпадения желто-зеленого кристаллического осадка.

*Аналитические эффекты можно наблюдать в реакциях ионов  $\text{Mg}^{2+}$  с оксалатом аммония, хинализарином, дифенилкарбазидом и др.*

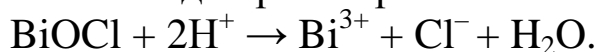
### **Частные аналитические реакции ионов $\text{Bi}^{3+}$**

**2.4.14. Гидролиз** – одна из характерных реакций катиона  $\text{Bi}^{3+}$ . При разбавлении растворов солей висмута, особенно,  $\text{BiCl}_3$ , выпадает белый осадок основной соли (оксохлорида висмута):



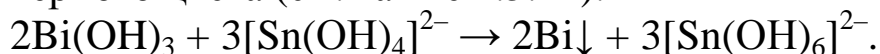
Гидролиз усиливается при повышении  $\text{pH}$ . Формула  $\text{BiOCl}$  (и другие аналогичные формулы, например  $\text{SbOCl}$ ) отражает не реальный, а формальный состав осадка, так как иона  $\text{BiO}^{+}$  не существует, а ион  $\text{Bi}^{3+}$  удерживается в растворе в виде хлоридного комплекса.

Полученный осадок растворяется в сильных кислотах:

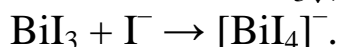
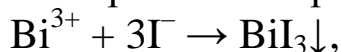


**2.4.15. Восстановление висмута (III) до висмута (0) соединениями олова (II).** В щелочной среде ( $\text{pH} \approx 10$ ) олово (II) восста-

навливают висмут (III) до металлического висмута, выпадающего в виде осадка черного цвета (см. также 2.5.11):



**2.4.16. С иодидами** соли висмута (III) в кислом растворе образуют черный осадок  $\text{BiI}_3$ , растворимый в избытке реагента с образованием желто-оранжевого раствора, содержащего ионы  $[\text{BiI}_4]^-$ :



Разбавление раствора водой может сопровождаться образованием желто-оранжевого иодида висмутила:



Предел обнаружения висмута 0,5 мкг.

### *Частные аналитические реакции ионов сурьмы (III)*

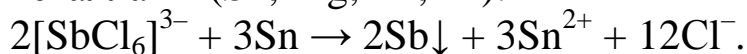
В солянокислом растворе ионы  $\text{Sb}$  (III) присутствуют в виде хлоридных комплексов  $[\text{SbCl}_n]^{3-n}$ .

**2.4.17. Гидролиз** солей сурьмы(III) идет даже при небольшом разбавлении их водой с образованием основных солей белого цвета:



Реакция обратима: при добавлении  $\text{HCl}$  осадок растворяется.

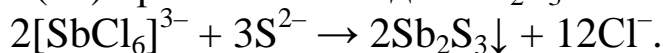
**2.4.18. Восстановление**  $\text{Sb}(\text{III})$  до металлической сурьмы в кислой среде металлами ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ):



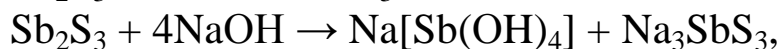
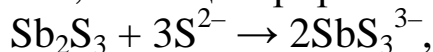
На поверхности металла сурьма осаждается в виде черного осадка.

**Выполнение реакции.** На кусочек оловянной фольги поместить каплю солянокислого раствора соли сурьмы (III) и дать постоять. Через некоторое время образуется черное пятно металлической сурьмы.

**2.4.19. Сульфид-ионы** в кислой среде осаждают из растворов солей сурьмы(III) оранжевый осадок  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ :



Осадок растворяется в избытке сульфид-ионов ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), в растворах щелочей, в концентрированной  $\text{HCl}$  при нагревании:



## **Контрольные вопросы**

1. Какими свойствами обладают гидроксиды катионов IV группы?
2. Почему при разделении катионов IV и V групп помимо избытка щелочи рекомендуется прибавить пероксид водорода?
3. Как отделяют  $Mg^{2+}$  от остальных катионов IV группы?
4. Какое свойство солей Sb (III) положено в основу их обнаружения?
5. Какие катионы IV группы можно обнаружить дробным методом?
6. Какие катионы IV группы можно обнаружить с помощью окислительно-восстановительных реакций?
7. При действии щелочей на смесь катионов IV группы выпал белый осадок. Какие катионы отсутствуют в исследуемом растворе?
8. Какую роль играет  $H_2O_2$  при растворении осадка  $MnO(OH)_2$  в разбавленных кислотах?
9. Какова роль нитрата серебра  $AgNO_3$  при окислении  $Mn^{2+}$  персульфатом аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ ?
10. Какой ион образуется при окислении  $Mn^{2+}$  сильными окислителями в кислой среде? Какова его окраска?
11. С помощью какого вещества можно разделить основные соли Bi(III) и Sb(III)?
12. Какими реакциями можно обнаружить ион  $Bi^{3+}$  в присутствии других катионов IV группы?
13. В каких условиях обнаруживают ионы  $Mg^{2+}$  с магнезоном?

### **2.6. Качественные реакции катионов V аналитической группы**

#### ***Общая характеристика катионов V аналитической группы***

К пятой группе относят катионы *d*-элементов –  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , которые с водным раствором аммиака в эквивалентном соотношении дают осадок гидроксидов, основных солей или амидокомплексов (Hg), растворимых в избытке реагента с образованием аминокомплексов. Групповой реагент – концентрированный раствор аммиака. Аминокомплексы имеют различную устойчивость. Так для образования  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  ( $\beta_6 \approx 10^5$ ) требуется достаточно большой избыток  $NH_3$ . Под действием окислителей ион  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  переходит в более прочный ион  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  ( $\beta_6 \approx 10^{35}$ ).

Амминокомплексы ртути (II) образуются только при очень большом избытке аммиака и солей аммония. Амминокомплексы могут быть разрушены при действии кислот, связывающих  $\text{NH}_3$  в ион аммония:



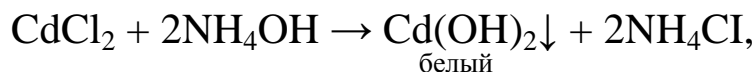
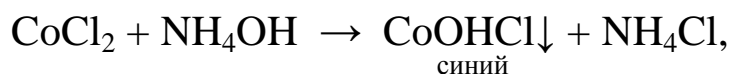
В водных растворах катионы V группы образуют аквакомплексы типа  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Аквакомплексы ионов  $\text{Co}^{2+}$  окрашены в розовый цвет, ионов  $\text{Ni}^{2+}$  – в зеленый, ионов  $\text{Cu}^{2+}$  – в голубой. Окраска аквакомплексов – один из характерных признаков, указывающих на наличие этих ионов в растворе. Выпаривание растворов или действие дегидратирующих веществ, например, спирта, вызывает изменение окраски этих ионов. Так, розовая окраска комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  заменяется на синюю вследствие дегидратации комплексных ионов и замены молекул воды другими лигандами.

Кроме аммино- и аквакомплексов катионы V группы способны образовывать и другие комплексные соединения (например,  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{SCN})_3]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$  и др.), большинство имеют характерную окраску.

Медь, кобальт и ртуть образуют соединения с разной степенью окисления ионов, поэтому для их обнаружения могут быть использованы реакции окисления-восстановления.

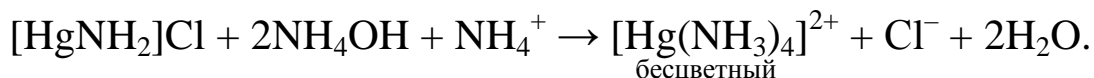
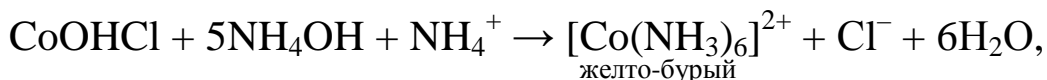
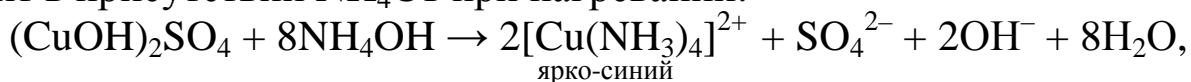
### *Действие группового реагента на катионы V группы*

**2.5.1. Раствор аммиака ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), добавленный в эквивалентных количествах, осаждает катионы V группы в виде основных солей, гидроксидов и амидокомплексов:**

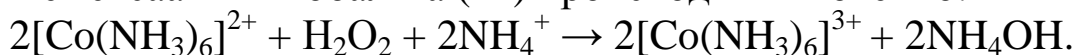


**2.5.2. В избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$**  осадки растворяются с образованием амминокомплексов различной окраски. Ярочно-синяя окраска аммиа-

ката меди (II) в отсутствие больших концентраций  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  позволяет обнаружить ионы  $\text{Cu}^{2+}$  даже в дробном анализе. Образование комплекса гексаамминкобальта (II) и тетраамминртути(II) происходит в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при нагревании:



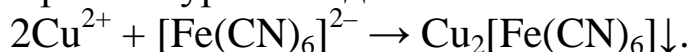
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  окисляется кислородом воздуха до  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  вишнево-красного цвета. В присутствии окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) образование гексаамминкобальта (III) происходит мгновенно:



**Выполнение реакций.** В четыре пробирки вносят по 3 капли растворов солей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и добавляют в каждую 1 – 2 капли 2 М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . К полученным осадкам прибавляют при перемешивании несколько капель концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  до растворения осадков и наблюдают окраску растворов. К раствору аммиаката кобальта прибавляют 3 – 4 капли 3% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и наблюдают изменение окраски из желто-бурой в вишневую.

### *Частные аналитические реакции ионов $\text{Cu}^{2+}$*

**2.5.3. Гексацианоферрат(II) калия**  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образует с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  красно-бурый осадок:

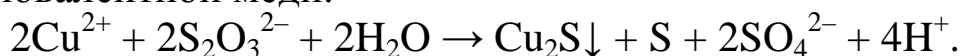


Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но разлагается щелочами с образованием  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и растворяется в 25 %-ном аммиаке. Предел обнаружения 0,1 мкг.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли меди(II) и 1 – 2 капли реактива  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Выпадает красно-бурый осадок ферроцианида меди(II). Реакцию можно проводить на полоске фильтровальной бумаги капельным методом.



**2.5.4. Тиосульфат натрия**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при нагревании осаждает сульфид одновалентной меди:



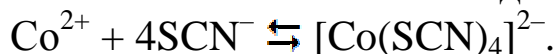
**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 3 – 4 капли раствора соли меди(II), 4 – 5 капель воды, 2 – 3 капли 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (до явно кислой реакции) и полуторакратный объем насыщенного раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Перемешивают, нагревают. Образование темно-бурого осадка смеси  $\text{Cu}_2\text{S}$  с серой свидетельствует о присутствии меди в растворе. Поскольку  $\text{Cd}^{2+}$  с тиосульфатом натрия в кислой среде не образует осадка сульфида, эту реакцию используют для отделения  $\text{Cu}^{2+}$  от  $\text{Cd}^{2+}$ .

**2.5.5. Реакция окрашивания пламени.** Соли меди окрашивают бесцветное пламя горелки в синий или зеленый цвет.

*Важное значение в анализе имеют реакции восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  до красноватой  $\text{Cu}^0$  с металлами, стоящими левее меди в ряду напряжений; с органическими реагентами (купфероном и др.). кобальта с гидрофосфатом натрия, тетрароданомеркуратом аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ .*

#### **Частные аналитические реакции ионов $\text{Co}^{2+}$**

**2.5.6. Роданид аммония**  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в слабокислой среде образует с катионами  $\text{Co}^{2+}$  комплексное соединение синего цвета:

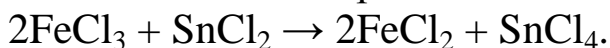


Для смещения равновесия вправо необходим избыток реактива, проведение реакции в водно-ацетоновой среде или в присутствии экстрагента – амилового спирта. Предел обнаружения 3 мкг. Мешают реакции ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , образующие с реактивом комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2+}$  желто-бурого цвета, и ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (комплекс кроваво-красного цвета). Поэтому при использовании данной реакции для обнаружения  $\text{Co}^{2+}$  в дробном анализе ионы  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$  восстанавливают хлоридом олова(II) до  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Cu(I)}$ .

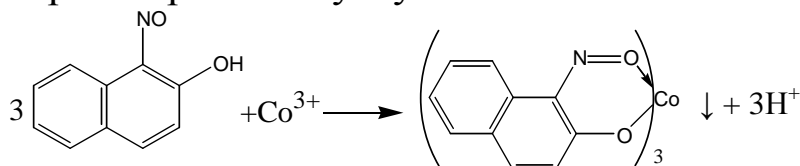
Ионы  $\text{Bi}^{3+}$  с роданидом аммония образуют комплекс желтого цвета, который не окрашивает слой органического растворителя.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли кобальта (II), прибавляют 8 – 10 капель насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (или несколько кристалликов  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ), 5 – 6 капель амилового спирта и встряхивают смесь. Верхний органический слой окрашивается в синий цвет. В присутствии  $\text{Fe}^{3+}$  появляется

красное окрашивание. Прибавляют по каплям раствор  $\text{SnCl}_2$  и встряхивают до исчезновения красной и появления синей окраски.



**2.5.7. Реактив Ильинского – 1-нитрозо-2-нафтол** – окисляет  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^{3+}$  и образует с  $\text{Co}^{3+}$  темно-красный осадок внутрикомплексной соли, нерастворимый в уксусной кислоте:



При проведении реакции в кислой среде  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  не мешают обнаружению  $\text{Co}^{2+}$ , поскольку их окрашенные осадки растворимы в минеральных кислотах. Предел обнаружения 0,6 мкг.

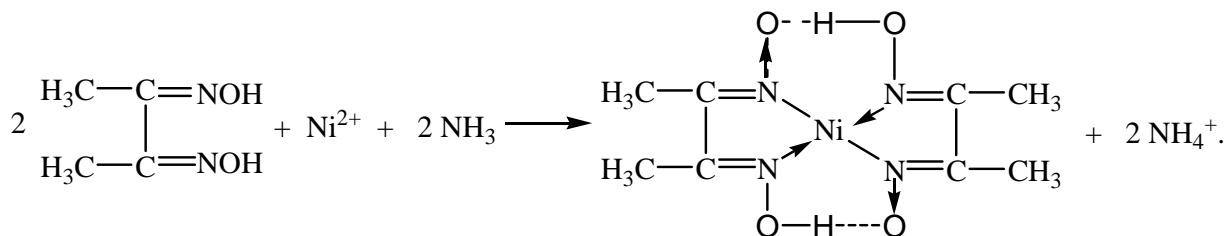
**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 1 – 2 капли раствора соли  $\text{Co(II)}$ , 1 – 2 капли уксусной кислоты, 2 – 3 капли 1%-ного уксуснокислого раствора реагента. При осторожном нагревании выпадает темно-красный осадок.

Реакцию можно проводить капельным методом на фильтровальной бумаге.

*Важное значение в анализе имеют реакции ионов кобальта с гидрофосфатом натрия, тетрароданомеркуратом(II) аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ .*

### **Частные аналитические реакции ионов $\text{Ni}^{2+}$**

**2.5.8. Диметилглиоксим (реактив Чугаева)** осаждает катионы  $\text{Ni}^{2+}$  в аммиачной среде (рН 6-9) в виде внутрикомплексного соединения розово-красного цвета. Предел обнаружения 3,2 мкг.



Осадок растворим в сильных кислотах и заметно растворим в концентрированном растворе  $\text{NH}_3$  (следует избегать его большого избытка). Реакции мешают ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , поэтому для обнаружения  $\text{Ni}^{2+}$  необходимо добавление бензола или амилового спирта, которые экстрагируют диметилглиоксимат никеля и окрашиваются при этом в малиновый цвет. Небольшие количества окислителей (бром,

иод и др.) увеличивают чувствительность реакции, благодаря переводу никеля (II) в никель (III) и повышению прочности комплекса.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора соли никеля(II), 2 – 3 капли раствора диметилглиоксима, 2 – 3 капли 2М раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 5 капель амилового спирта или бензола. В присутствии  $\text{Ni}^{2+}$  слой органического растворителя окрашивается в малиновый цвет.

*Аналитическое значение имеют также реакции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с карбонатом и гидрофосфатом натрия с образованием зеленых осадков, реакции с другими органическими реагентами.*

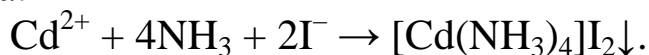
### ***Частные аналитические реакции ионов $\text{Cd}^{2+}$***

**2.5.9. Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  и сульфид-ионы** в кислых, нейтральных и щелочных растворах (при  $\text{pH} \geq 0,5$ ) образуют с ионами  $\text{Cd}^{2+}$  желтый осадок  $\text{CdS}$ , нерастворимый в едких щелочах и  $\text{Na}_2\text{S}$ , но растворимый в  $\text{HCl}$ :



**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора нитрата кадмия, 2 капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . Выпадает желтый осадок. В присутствии ионов меди нейтральный или слабокислый раствор нагревают и прибавляют к нему свежеприготовленный раствор сероводорода до полного осаждения  $\text{CuS}$  и  $\text{CdS}$ . Осадок отделяют и нагревают со смесью: 5 капель 2 М раствора  $\text{HCl}$  и 5 капель воды, при этом сульфид кадмия растворяется, а сульфид меди остается в осадке. Отделив осадок, центрифугат в 2 раза разбавляют водой и действуют сероводородной водой. Образование желтого осадка свидетельствует о наличии кадмия. Другой способ – отделение  $\text{Cu}^{2+}$  реакцией с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (2.5.4).

**2.5.10. Иодид калия  $\text{KI}$**  (избыток) в присутствии избытка  $\text{NH}_4\text{OH}$  образует белый осадок комплексной соли иодида тетраамминкобальта:



**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора нитрата кадмия, 4 капли концентрированного раствора  $\text{NH}_3$ , 3 – 4 капли  $\text{KI}$ .

*Ионы кадмия разрушают комплекс  $[\text{BiI}_4]^-$  с образованием черного осадка  $\text{BiI}_3$ , образуют окрашенные комплексы с некоторыми органическими реагентами (дитизоном, кадионом и др.).*

## ***Контрольные вопросы***

1. Какое свойство катионов V группы позволяет выделить их в отдельную аналитическую группу?
2. Почему амминокомплекс  $\text{Co(II)}$  образуется только при большом избытке аммиака?
3. В какой цвет окрашены аммиакаты катионов V группы?
4. Что произойдет при подкислении амминокомплекса  $\text{Cu(II)}$ ? Как при этом изменится окраска раствора?
5. При помощи какого реактива можно осадить ионы меди в виде сульфида?
6. Каковы условия образования комплекса  $[\text{Co(NCS)}_4]^{2-}$ ?
7. При действии концентрированного раствора аммиака на смесь катионов V группы получили бесцветный раствор. На присутствие или отсутствие каких катионов это указывает?
8. Какими реактивами можно разделить следующие катионы:  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ?  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ?  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ?  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ?  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ?
9. Присутствие каких катионов возможно в анализируемой смеси, если при растворении ее в воде образовался белый осадок?
10. При действии на смесь катионов IV-V групп избытка щелочи и пероксида водорода образовался черно-бурый осадок. Присутствие каких катионов возможно?

### **2.7. Качественные реакции катионов VI аналитической группы**

#### ***Общая характеристика катионов VI аналитической группы***

К шестой аналитической группе катионов относят катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . Группа не имеет группового реагента из-за хорошей растворимости их соединений в воде и других полярных растворителях. Малорастворимые соединения они образуют с крупными анионами ( $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ). Катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  бесцветны и окраска их соединений определяется только окраской аниона ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  - желтого цвета, как  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{KMnO}_4$  - фиолетового цвета, как ион  $\text{MnO}_4^-$ ).

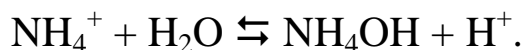
Элементы Na и K находятся в главной подгруппе первой группы периодической системы Д. И. Менделеева; катионы этих s-элементов имеют устойчивую 8-электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня. Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  имеют постоянную,

устойчивую степень окисления. Катион  $\text{NH}_4^+$  может быть окислен только очень сильными окислителями до  $\text{N}_2$ .

Свойства катиона  $\text{NH}_4^+$  близки к свойствам катиона  $\text{K}^+$ , что объясняется одинаковым зарядом ионов и близкими значениями их ионных радиусов.

Поэтому требуется удаление  $\text{NH}_4^+$  при открытии иона  $\text{K}^+$ .

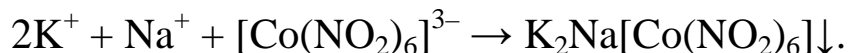
Катионы VI группы не проявляют способности к комплексообразованию. Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  гидролизу не подвергаются, среда в их растворе зависит только от аниона. Катион  $\text{NH}_4^+$  гидролизуется:



Медленная кристаллизация и характерная форма кристаллов позволяет открывать эти ионы микрокристаллоскопическими реакциями. Для обнаружения катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  используют также метод окрашивания пламени.

### ***Частные аналитические реакции ионов $\text{K}^+$***

**2.6.1. Гексанитрокобальтат (III) натрия**  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  образует с катионом  $\text{K}^+$  кристаллический осадок желтого цвета (pH 4–7):



Обнаружению мешает ион  $\text{NH}_4^+$ , необходимо его удаление.

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 1 – 2 капли раствора соли калия, прибавляют 2М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH = 5, добавляют 2 – 3 капли свежеприготовленного раствора реагента  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Появление желтого осадка говорит о наличии ионов калия. Если осадок не выпадает, необходимо потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Убедитесь в том, что осадок кристаллический.

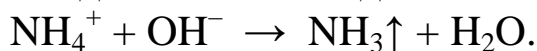
**2.6.2. Окрашивание пламени.** Ионы  $\text{K}^+$  окрашивают пламя в бледно-фиолетовый цвет.

**Выполнение реакции.** Платиновую или нихромовую проволочку тщательно очистить, для чего смочить ее в растворе  $\text{HCl}$  и прокалить в пламени горелки до полного исчезновения окраски пламени. Ушком раскаленной проволочки прикоснуться к кристаллам соли калия и внести ее в пламя горелки. Фиолетовое окрашивание пламени лучше наблюдать через синее стекло.

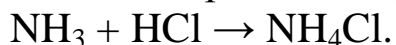
*Обнаружение ионов калия можно провести с гидротартратом натрия,  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ; хлорной кислотой,  $\text{HClO}_4$ ; гексахлороплатинатом натрия,  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  и др.*

## *Частные аналитические реакции ионов $\text{NH}_4^+$*

**2.6.3. Едкие щелочи**  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  при нагревании разлагают соли и гидроксид аммония с выделением газообразного аммиака:

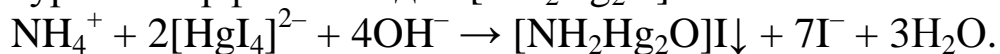


**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 8 – 10 капель раствора соли аммония, 8 – 10 капель раствора щелочи и нагревают. Выделение аммиака обнаруживают по характерному запаху, по изменению окраски влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки (не касаться стенок!), а также по появлению белого дыма  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , если стеклянную палочку, смоченную концентрированной  $\text{HCl}$ , подержать в парах  $\text{NH}_3$ :



Красная лакмусовая бумага в парах синее, а бесцветная фенолфталеиновая бумага окрашивается в малиновый цвет.

**2.6.4. Реактив Несслера**  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  с  $\text{KOH}$  образует с катионом  $\text{NH}_4^+$  красно-бурый аморфный осадок  $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]\text{I}$ :



**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 2 – 3 капли анализируемого раствора или соли аммония, 4 – 5 капель концентрированного раствора  $\text{NaOH}$ , выпавшие гидроокиси тяжелых металлов центрифугируют. К центрифугату добавляют 6 – 8 капель реактива Несслера (необходим избыток). В присутствии катионов  $\text{NH}_4^+$  выпадает красно-бурый осадок.

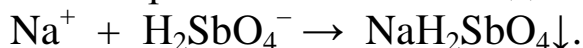
**2.6.5. Удаление иона аммония.** Ион  $\text{NH}_4^+$  мешает обнаружению ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , поэтому его необходимо удалить из раствора перед обнаружением этих ионов. Для удаления иона аммония обычно используют реакцию (2.6.3) и летучесть его солей при нагревании.

**Выполнение реакций.** В пробирку помещают 6 – 8 капель раствора, содержащего соль аммония, добавляют одну каплю фенолфталеина и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сухую соль) или концентрированный раствор  $\text{NaOH}$  до ярко малиновой окраски ( $\text{pH} = 10$ ). Содержимое пробирки нагревают, прозрачный центрифугат переносят в фарфоровую чашку, выпаривают досуха до исчезновения белого дыма. Сухой остаток растворяют в 3 – 4 каплях дистиллированной воды и в 1 капле раствора проверяют полноту удаления иона аммония реак-

тивом Несслера. Если  $\text{NH}_4^+$  полностью не удален, операцию повторяют до полного удаления иона аммония из раствора.

### ***Частные аналитические реакции ионов $\text{Na}^+$***

**2.6.6. Дигидроантимонат (V) калия**  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  образует с катионом  $\text{Na}^+$  белый кристаллический осадок  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ :



**2.6.7. Окрашивание пламени.** Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет. Окраска устойчивая, не исчезает в течение нескольких секунд. Реакция очень чувствительная. Вывод о присутствии натрия надо делать с большой осторожностью, только при очень яркой окраске пламени.

### ***Контрольные вопросы***

1. Чем отличается VI аналитическая группа катионов от других групп кислотно-основной классификации?
2. Можно ли обнаружить катион  $\text{K}^+$  в присутствии катиона  $\text{NH}_4^+$  ?
3. Можно ли обнаружить катион  $\text{Na}^+$  в присутствии катиона  $\text{NH}_4^+$ ?
4. Какая из реакций обнаружения катиона  $\text{NH}_4^+$  является специфической?
5. Почему при обнаружении катиона  $\text{NH}_4^+$  щелочами необходимо нагревание и смачивание индикаторной бумаги?
6. Какие реактивы используют для обнаружения катиона  $\text{K}^+$ ?
7. Почему анализ смеси катионов VI группы начинают с обнаружения катиона  $\text{NH}_4^+$ ?
8. Как можно удалить катион  $\text{NH}_4^+$  из анализируемого раствора?
9. Как проверить полноту удаления иона  $\text{NH}_4^+$ ?
10. Какие реагенты используют для обнаружения катиона  $\text{Na}^+$ ?

### ***Аналитические реакции обнаружения катионов***

Перед выполнением работы по обнаружению катионов необходимо составить конспект разделов 2.2 – 2.7, записав реакции с групповыми реагентами и частные аналитические реакции для обнаружения катионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  в виде таблицы 2.3 без указания аналитического эффекта.

**Форма записи при изучении аналитических реакций катионов**

Ион	Реагент	Уравнение реакции (по возможности, в ионном виде)	Условия проведения	Аналитический эффект
№ группы (например, 1 группа)				
$\text{Ag}^+$	HCl, 2M	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}\downarrow$ $\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow$ $\text{AgCl}\downarrow + 2\text{NH}_4^+$	2M HNO <sub>3</sub> , отсутствие избытка HCl	Белый творожистый осадок, р-рим в NH <sub>3</sub> .

**При выполнении работы необходимо:** соблюдать рекомендации по условиям проведения реакций (реагенты, pH, нагревание), приведенные в разделах 2.2 – 2.7 пособия; занести в таблицу свои наблюдения в графу «аналитический эффект».

Оформить отчет по работе в лабораторном журнале в виде полностью заполненной таблицы и согласно рекомендациям, приведенным в разделе 6.

## 2.8. Анализ смеси катионов I – VI аналитических групп

Ниже даны указания по проведению дробного и систематического анализа раствора, в котором могут присутствовать ионы I – VI аналитических групп:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ .

Наблюдаемые аналитические эффекты реакций следует соотносить с цветом самого исходного раствора. Если раствор бесцветный, в нем отсутствуют катионы, аквакомплексы которых окрашены. В этом случае проводить реакции их обнаружения в дробном анализе не имеет смысла, а в ходе систематического анализа следует учитывать отсутствие этих катионов.

В номерах реакций обнаружения, выделенных в скобках жирным шрифтом, вторая цифра соответствует номеру аналитической группы.



## Дробный анализ смеси катионов

В контрольном растворе с помощью селективных реакций можно обнаружить многие катионы. Отбирать раствор следует предварительно подготовленной отдельной пипеткой, соблюдая указания к выполнению реакций. Для обнаружения катионов в дробном анализе рекомендуются реагенты и реакции (указаны номера реакций из разделов 2.2 – 2.7):

- ✓  $\text{Fe}^{2+}$  – с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (2.4.5);
- ✓  $\text{Fe}^{3+}$  – с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (2.4.7) и с  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (2.4.8);
- ✓  $\text{NH}_4^+$  – нагреванием со щелочами (2.6.3) или с реактивом Несслера,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  (2.6.4);
- ✓  $\text{Cr}^{3+}$  – реакцией окисления в кислой среде до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (2.3.6) с продолжением окисления до пероксоединений (2.3.7) и реакцией окисления раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде (2.3.8);
- ✓  $\text{Mn}^{2+}$  – окислением в кислой среде висмутатом натрия (2.4.9);
- ✓  $\text{Ni}^{2+}$  – реакцией с диметилглиоксимом (2.5.8) (при наличии  $\text{Fe}^{2+}$  его окисляют до  $\text{Fe}^{3+}$ );
- ✓  $\text{Cu}^{2+}$  – по реакции образования ярко-синего аммиачного комплекса меди (2.5.2) или с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (2.5.3) (ионы  $\text{Fe}^{3+}$  должны отсутствовать или восстановлены до  $\text{Fe}^{2+}$ );
- ✓  $\text{Co}^{2+}$  – с роданидом аммония (2.5.6) (ионы  $\text{Fe}^{3+}$  должны отсутствовать или должны быть восстановлены до  $\text{Fe}^{2+}$ ).

При проведении дробного анализа полезно сделать следующие предварительные испытания:

1) в пробирку внести 3 – 4 капли раствора и добавлять по каплям 6 М раствор  $\text{NaOH}$ ; появляется черный осадок, если в растворе одновременно присутствуют ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Mn}^{2+}$  (2.1.4);

2) в пробирку внести 3–4 капли раствора и добавлять по каплям раствор  $\text{KI}$ . В присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и/или  $\text{Cu}^{2+}$  выделится иод, окрашивающий в желто-бурый цвет добавленный амиловый спирт. В присутствии одного из ионов:  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Pb}^{2+}$  образуются осадки, соответственно, бледно-желтый (2.1.3) или ярко-желтый (2.1.7).

## Систематический анализ смеси катионов

Выполняют по схеме хода анализа смеси катионов (рис. 2.1), заранее составленной из предположения о присутствии всех выше-

указанных катионов. Перед отделением каждой группы проводят пробу с 3 – 4 каплями испытуемого раствора.

### ***Осаждение и анализ катионов I группы***

**1-1. Отделение катионов I группы от катионов II – VI аналитических групп.** К 20 – 30 каплям исследуемого раствора с осадком (если он есть) прибавляют на холоду при перемешивании 15 – 20 капель 2 М раствора HCl до полного осаждения хлоридов I группы. Большого избытка HCl следует избегать, так как он может привести к частичному растворению осадка за счет образования комплексов. Осадку дают некоторое время постоять, смесь центрифугируют и делают пробу на полноту осаждения катионов первой группы. Центрифугат переносят в чистую пробирку и оставляют для дальнейшего анализа, в осадке содержатся хлориды первой аналитической группы: AgCl, PbCl<sub>2</sub>.

**1-2. Обнаружение Pb<sup>2+</sup>.** Осадок, полученный по п. 1-1, обрабатывают 10 каплями дистиллированной воды, нагревают при перемешивании 2 – 3 мин. При этом PbCl<sub>2</sub> растворяется, а AgCl остается в осадке. Горячий раствор центрифугируют. Прозрачный центрифугат переносят в чистую пробирку (быстро) и испытывают на присутствие в нем ионов Pb<sup>2+</sup> реакциями с KI (2.1.7) или K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (2.1.6).

**1-3. Удаление PbCl<sub>2</sub>.** Если свинец присутствует, его необходимо удалить из осадка. Для этого к осадку, полученному в п. 1-2, прибавляют избыток (20 – 30 капель) дистиллированной воды и нагревают до кипения, перемешивая раствор. Горячую смесь центрифугируют и центрифугат, содержащий PbCl<sub>2</sub>, отбрасывают. Такую обработку проводят до отрицательной реакции на ионы свинца.

**1-4. Обнаружение Ag<sup>+</sup>.** Наличие осадка AgCl после растворения PbCl<sub>2</sub> по п. 1-3 уже свидетельствует о присутствии ионов Ag<sup>+</sup>. Для подтверждения растворяют осадок в 25 %-ном NH<sub>3</sub>, разделяют раствор на 2 пробирки и проводят реакции (2.1.2).

### ***Осаждение и анализ катионов II группы***

**2-1. Отделение катионов II аналитической группы от катионов III–VI аналитических групп.** К центрифугату, полученному по п.1-1, добавляют 28 – 30 капель этилового спирта (для осаждения CaSO<sub>4</sub>) и по каплям при перемешивании 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до

полного осаждения сульфатов II группы. Затем добавляют еще 3 – 5 капель 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствору с осадком дают постоять 5 – 10 минут, центрифугируют и, не отделяя осадка, проверяют полноту осаждения сульфатов. Центрифугируют после полного осаждения, и отделяют осадок сульфатов II группы от раствора, содержащего катионы III–VI групп. Раствор (центрифугат) сохраняют для дальнейшего анализа.

**2-2. Перевод сульфатов в карбонаты (содовая вытяжка).** К осадку, полученному по п.2-1, прибавляют 20 капель насыщенного раствора соды и нагревают при перемешивании несколько минут. Затем центрифугируют содержимое пробирки, центрифугат отбрасывают, а осадок вновь обрабатывают раствором соды. Операции повторяют до тех пор, пока раствор над осадком не покажет отрицательной реакции на ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  (к 2 – 3 каплям раствора добавляют 2 – 3 капли 2 М  $\text{BaCl}_2$ ; к выпавшему осадку добавляют избыток (10 капель) 2 М  $\text{HCl}$ , и если осадок растворился, можно считать, что сульфаты полностью перешли в карбонаты). После этого осадок промывают 2 – 3 раза горячей дистиллированной водой (тщательное промывание необходимо для удаления сульфат-иона) (см. 2.2.2).

**2-3. Растворение осадка карбонатов.** Полученный по п. 2-2 осадок обрабатывают по каплям горячей уксусной кислотой до полного растворения (2.2.2).

**2-4. Обнаружение  $\text{Ba}^{2+}$**  проводят по реакции 2.2.3 или 2.2.4 с несколькими каплями раствора п. 2-3.

**2-5. Отделение  $\text{Ba}^{2+}$ .** Если  $\text{Ba}^{2+}$  открыт, его необходимо удалить из раствора, так как он мешает дальнейшему ходу анализа. Для этого к раствору, полученному в п. 2-3, прибавляют 4 – 5 капель  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (для создания  $\text{pH} = 4 \div 5$ ) и по каплям  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до тех пор, пока жидкость не окрасится в оранжево-желтый цвет. Появление окраски свидетельствует об избытке  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в растворе и, следовательно, о полноте осаждения хромата бария. После 2 – 3 минутного нагревания при перемешивании, осадок центрифугируют и отбрасывают, а центрифугат подвергают дальнейшему анализу.

**2-6. Обнаружение  $\text{Ca}^{2+}$**  проводят после устранения мешающей оранжевой окраски ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , введившихся для осаждения

ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в виде  $\text{BaCrO}_4$ . Для этого в раствор добавляют твердый  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции ( $\text{pH} = 9 - 10$ ) и нагревают при перемешивании 2 – 3 минуты. Выпавший осадок  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  центрифугируют и промывают несколько раз горячей дистиллированной водой, центрифугат отбрасывают. Осадок растворяют как в п. 2-3 и проводят обнаружение  $\text{Ca}^{2+}$  по реакциям с оксалатом аммония (2.2.6) или с хромом темно-синим (2.2.7).

### **Отделение и анализ катионов III группы**

**3-1. Отделение катионов III (и VI) групп от катионов IV и V групп.** К раствору, содержащему катионы III–VI аналитических групп (п. 2-1 или п. 3-1 – после удаления  $\text{Sb(III)}$  и  $\text{Bi(III)}$ ), прибавляют 5 – 6 капель пероксида водорода и 6 М раствор гидроксида натрия до полного осаждения, а затем избыток щелочи. Раствор нагревают в течение 3 – 5 мин, тщательно перемешивая стеклянной палочкой. Избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$  удаляют кипячением. При этом катионы III группы остаются в растворе (реакции 2.3.1, 2.3.2) вместе с катионами VI группы, а IV (реакции 2.4.1, 2.4.2) и V групп выпадают в осадок, который оставляют для дальнейшего анализа.

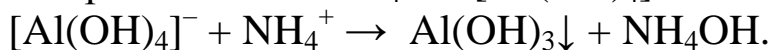
<b>Раствор (центрифугат)</b>	<b>Осадок</b>
<b>III группа:</b> $\text{CrO}_4^{2-}$ , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ , $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ . <i>На присутствие <math>\text{CrO}_4^{2-}</math> указывает и желтая окраска раствора.</i> <b>(VI группа:</b> $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $(\text{Na}^+)$ ).	<b>IV группа:</b> $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . <b>V группа:</b> $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , $\text{Co}(\text{OH})_2$ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

**3-3. Обнаружение катионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в отсутствие ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$**  проводят в отдельных порциях центрифугата (п. 3-2), создавая условия для реакций 2.3.4 и 2.3.9, соответственно.

**3-4. Обнаружение катиона  $\text{Zn}^{2+}$  в присутствии ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ .** Открытию  $\text{Zn}^{2+}$  реакцией с дитизоном (2.3.9) мешают ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$ , поэтому их удаляют из анализируемого раствора осаждением хлоридом бария. Для этого в пробирку наливают примерно половину раствора, содержащего катионы III аналитической группы (п. 3-2), доводят  $\text{pH}$  до 4 – 5 раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и прибавляют по каплям 2 М раствор  $\text{BaCl}_2$  до полного осаждения  $\text{CrO}_4^{2-}$  в виде жел-

того осадка  $\text{BaCrO}_4$ . После центрифугирования осадок выбрасывают, а в центрифугате определяют  $\text{Zn}^{2+}$ , соблюдая условия реакции (2.3.9).

**3-5. Обнаружение катиона  $\text{Al}^{3+}$  в присутствии ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$**  проводят в другой пробирке в порции раствора катионов III аналитической группы (п. 3-2). Для удаления ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  к раствору, предназначенному для открытия алюминия, добавляют сухую соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и кипятят до полного удаления аммиака (проба с индикаторной бумагой). При этом в осадок выпадают гидроокиси алюминия и олова, а в растворе остаются  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$ .



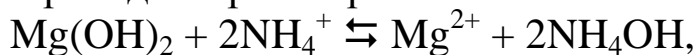
Осадок отделяют от раствора, промывают дистиллированной водой, растворяют в 2 М  $\text{HCl}$  при нагревании и открывают  $\text{Al}^{3+}$  реакцией с ализарином (2.3.4).

### *Разделение катионов IV и V аналитических групп*

**4-1.** К осадку гидроксидов, полученных по п. 3-2, прибавляют при нагревании 3 – 4 капли раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (для растворения  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  по реакции 2.4.4) и затем 2М  $\text{HNO}_3$  до полного растворения осадка. Полученный раствор нейтрализуют, добавляя по каплям 2М раствор соды до появления слабой мути, затем добавляют двукратный объем концентрированного раствора аммиака и нагревают до 40 – 50°C. При этом катионы V группы остаются в растворе в виде комплексных аммиакатов (2.5.2). Этот центрифугат используют для анализа катионов V группы, а отделенный осадок гидроксидов IV группы исследуют на присутствие магния.

### *Анализ катионов IV аналитической группы*

**4-2. Перевод в раствор катионов  $\text{Mg}^{2+}$ .** Осадок гидроксидов IV группы, полученный в п.4-1, отделенный от центрифугата, промывают 2 – 3 раза дистиллированной водой, в которую добавлено несколько капель 2М  $\text{NaOH}$ . Затем обрабатывают насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (приготовить!). При этом достаточное количество ионов  $\text{Mg}^{2+}$  переходят в раствор:



который центрифугированием отделяют от осадка гидроксидов железа и марганца.

**4-3. Обнаружение катиона  $Mg^{2+}$ .** В центрифугате, полученном по п.4-2, проверяют присутствие ионов  $Mg^{2+}$  реакциями образования  $MgNH_4PO_4$  (2.4.11) или с магнезоном I (2.4.12).

**4-4. Проверку присутствия ионов  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$**  при необходимости можно провести после растворения в азотной кислоте осадка гидроксидов из п. 4-2, используя реакции с гексацианоферратом (II) калия (2.4.7) для  $Fe^{3+}$  и реакцию с висмутатом натрия (2.4.9) для  $Mn^{2+}$ .

### *Анализ смеси катионов V аналитической группы*

**5-1. Проверку присутствия ионов  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$**  при необходимости можно провести в центрифугате, полученном по п. 4-1. Ярко-синий цвет аммиакатов указывает на присутствие ионов  $Cu^{2+}$ . Аммиакаты разрушают 2М раствором серной кислоты, доведя среду до слабокислой. Из отдельных порций раствора открывают  $Co^{2+}$  с роданидом аммония (2.5.6) и  $Ni^{2+}$  с диметилглиоксимом (2.5.8) – теми же реакциями, что и в дробном анализе.

**5-2. Обнаружение катиона  $Cd^{2+}$  в присутствии ионов  $Cu^{2+}$ .** Мешающее влияние ионов  $Cu^{2+}$  устраняют, осаждая их в виде  $Cu_2S$  по реакции с тиосульфатом натрия (2.5.4). Для этого к 10 каплям центрифугата (п. 4-1) добавляют 2М  $H_2SO_4$  до pH ~ 2, 12 – 15 капель насыщенного раствора тиосульфата натрия и нагревают. Содержимое пробирки центрифугируют. Центрифугат переносят в чистую пробирку и кипятят до полного удаления сероводорода (проба с фильтровальной бумагой, смоченной раствором соли свинца). В центрифугате определяют  $Cd^{2+}$  реакцией с  $Na_2S$  (2.5.9) или KI (2.5.10).

**5-3. Проверку присутствия ионов  $Cu^{2+}$**  можно провести, обрабатывая промытый осадок  $Cu_2S$ , полученный в п. 5-2, 3 – 4 каплями  $HNO_3$  и 1 – 2 каплями  $KNO_2$  или  $NaNO_2$ . Оксиды азота NO и  $NO_2$  каталитически ускоряют реакцию растворения  $Cu_2S$ :



В полученном растворе открывают  $Cu^{2+}$  как в дробном анализе.

### *Анализ катионов VI аналитической группы*

**6-1. Обнаружение катионов  $K^+$ .** Отбирают 5 капель исходного контрольного раствора в пробирку, добавляют 7 – 9 капель 1М раствора  $Na_2CO_3$ , нагревают для полного осаждения катионов I–V групп.

Если в дробном анализе обнаружен катион  $\text{NH}_4^+$ , нагревание продолжают до полного удаления из раствора иона  $\text{NH}_4^+$  (2.6.5) (проверка с реактивом Несслера – по реакции 2.6.4). Затем осадок отделяют центрифугированием и в центрифугате проверяют присутствие иона  $\text{K}^+$  в пробирке реакцией с кобальтинитритом натрия (2.6.1).

### *Контрольные вопросы*

1. В чем сущность операции «содовая вытяжка»?
2. Раствор, содержащий катионы I–VI групп не имеет окраски. Какие катионы при этом отсутствуют?
3. Какие катионы с помощью каких реагентов могут быть обнаружены в дробном анализе?
4. При действии избытка концентрированного раствора аммиака на смесь катионов I – VI групп центрифугат оказался бесцветным. О присутствии или отсутствии каких катионов это свидетельствует?
5. Какими реактивами можно разделить следующие катионы:  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ?  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ?  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ?  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ?  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ?
6. При осаждении I группы катионов групповым реагентом выпавший осадок полностью растворился в горячей воде. О чем это свидетельствует?
7. Как можно растворить осадки  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ?
8. Почему для обнаружения иона  $\text{K}^+$  необходимо удаление иона  $\text{NH}_4^+$ ?
9. Почему и как необходимо удалить ионы  $\text{Cu}^{2+}$  для обнаружения ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в систематическом анализе?
10. Каким образом устраняют мешающее влияние  $\text{CrO}_4^{2-}$  при определении ионов  $\text{Zn}^{2+}$ , ионов  $\text{Al}^{3+}$ ?
11. В присутствии какого катиона при действии щелочи и  $\text{H}_2\text{O}_2$  осадок гидроксидов катионов IV и V групп имеет темно-бурую окраску?
12. Об отсутствии какого катиона можно судить, если при действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  и избытка щелочи раствор III группы не имеет окраски?
13. С помощью какого реагента проводят избирательное растворение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ?

## Анализ смеси катионов в контрольном растворе

При подготовке к работе по обнаружению ионов в контрольном растворе необходимо внимательно изучить методические материалы, раздел 2.8 настоящего пособия и составить схему (план) систематического анализа смеси ионов (рис. 2.1).

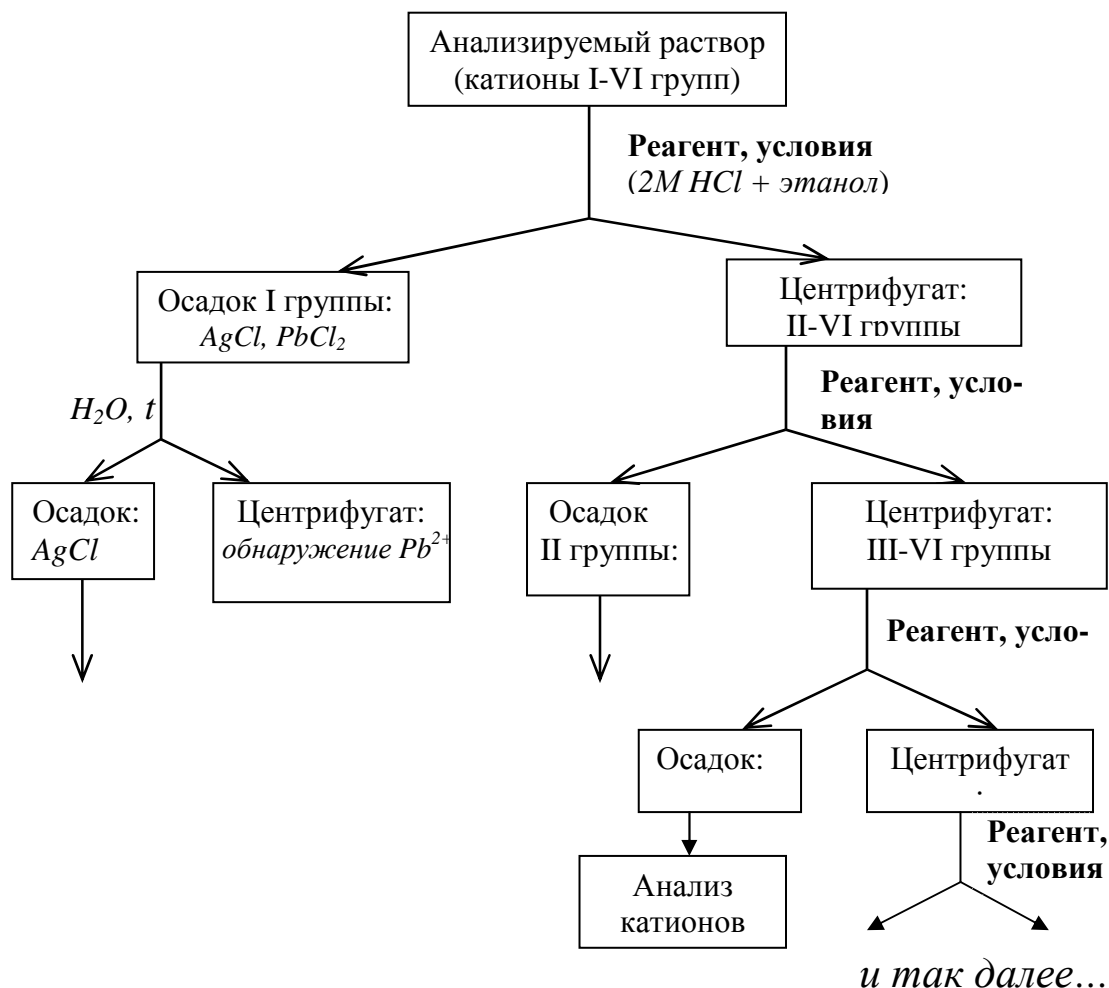


Рис. 2.1. Фрагмент схемы анализа контрольного раствора смеси катионов

Схема должна включать в себя основные этапы проведения анализа, групповые реагенты и условия разделения, ионы, составляющие осадок или центрифугат; каждая «ветвь» должна быть доведена до возможности обнаружения каждого катиона аналитической группы.

**При выполнении работы необходимо:** соблюдать рекомендации по условиям проведения реакций (реагенты, pH, нагревание), приведенные в разделах 2.2 – 2.8 пособия.

Оформить отчет по работе в лабораторном журнале согласно рекомендациям, приведенным в разделе 6.



### 3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ

#### 3.1. Аналитические классификации анионов

В форме анионов существуют обычно *p*-элементы IV–VII групп 2, 3, 4 и, реже, 5 и 6 периодов периодической системы элементов Д. И. Менделеева. В виде анионов в растворе могут быть бор – элемент III группы 2 периода и ионы *d*-элементов в их высших степенях окисления. Для элементов с переменной степенью окисления характерно образование нескольких анионов с различными свойствами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ). Большинство *p*-элементов образуют анионы кислородсодержащих кислот:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , и только для *p*-элементов главных подгрупп VI и VII групп характерно образование анионов бескислородных кислот:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

Аналитические классификации анионов основаны на их окислительно-восстановительных свойствах, способности образовывать с катионами малорастворимые соединения, на реакциях взаимодействия некоторых анионов с кислотами с выделением газообразных продуктов. В отличие от катионов, общепринятой классификации анионов, учитывающей все эти свойства, не существует.

По классификации, основанной на образовании малорастворимых солей бария и серебра, анионы делят на три аналитические группы (табл. 3.1). По окислительно-восстановительным свойствам анионы также обычно делят на три группы (табл. 3.2). По этой классификации групповыми реагентами являются окислители или восстановители, у которых одна из форм окрашена.

Классификация анионов по летучести и прочности свободных кислот основана на использовании в ходе анализа реакций взаимодействия солей с различными кислотами. Некоторые анионы при подкислении образуют летучие ангидриды ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ). При действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на кристаллические соли при нагревании начинают в заметной степени улетучиваться  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании проявляет окислительные свойства и окисляет  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  до свободных галогенов  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ .

В практике анализа чаще используют классификацию анионов, основанную на осаждении их солями бария и серебра. Однако групповые реагенты на анионы, в отличие от групповых реагентов на катионы, чаще используют для проверки присутствия групп. В

случае отрицательной реакции с групповым реагентом можно не проводить реакции обнаружения отдельных анионов данной группы. Систематический анализ применяют для обнаружения только некоторых анионов, так как разделение анионов на аналитические группы неполное и многократная обработка пробы различными реактивами приводит к загрязнению ее примесями.

Таблица 3.1

### Классификация анионов, основанная на реакциях осаждения

Группа	Анионы	Групповой признак	Групповой реагент
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ( $\text{BO}_2^-$ ), $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$	Соли бария и серебра не растворимы в воде, но растворимы в $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ (за исключением $\text{BaSO}_4$ ).	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде
II	$\text{S}^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{IO}_3^-$ , $\text{BrO}_3^-$	Соли бария растворимы, а соли серебра не растворимы в воде и разбавленной $\text{HNO}_3$ (кроме $\text{BrO}_3^-$ ).	$\text{AgNO}_3$ в присутствии 2 М $\text{HNO}_3$
III	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{MnO}_4^-$ и др.	Соли бария и серебра растворимы в воде	Отсутствует

**Примечание:** выделены анионы, изучаемые в лабораторном практикуме и включенные в состав солей в контрольных смесях веществ.

Характерной особенностью качественного анализа анионов является система предварительных испытаний (дробного анализа) с использованием различных окислительно-восстановительных для анионов I и II групп (табл. 3.2), кислотно-основных реакций, в том числе сопровождающихся выделением газообразных продуктов.

В лабораторный практикум включены анионы, выделенные в табл. 3.1. Эти анионы образуют со щелочными металлами и аммонием растворимые в воде соли, и в водном растворе бесцветны. Растворимыми в воде являются также все нитраты; большинство сульфатов (за исключением  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ), хлоридов, бромидов и иодидов (кроме галогенидов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ).

**Классификация анионов по их  
окислительно-восстановительным свойствам**

Группа	Анионы	Групповой признак	Групповой реагент
I	$\text{NO}_2^-$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{BrO}_3^-$	<i>Окислители:</i> выделение свободного иода	$\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$
	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{MnO}_4^-$	<i>Окислители:</i> выделение $\text{MnCl}_6^{2-}$ бурого цвета	$\text{MnCl}_2 + \text{HCl(конц.)}$
II	$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{AsO}_3^{3-}$	<i>Восстановители:</i> обесцвечивание раствора перманганата калия с образованием $\text{Mn}^{2+}$	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
	$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$	<i>Восстановители:</i> восстановление $\text{I}_2$ до $\text{I}^-$ , исчезновение синей окраски	$\text{I}_2$ в $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (крахмал)
III	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}(\text{BO}_2^-)$	Индиферентные	Отсутствует

Соли щелочных металлов, образованные слабыми кислотами, подвергаются гидролизу и имеют щелочную реакцию растворов, образованные сильными кислотами – не гидролизуются и имеют нейтральную реакцию. Для анионов устойчивых кислот характерны реакции осаждения. Анионы кислот, неустойчивых в водном растворе ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), могут быть обнаружены с помощью реакций разложения, причем во избежание потерь некоторых анионов при действии кислот их обнаружение следует проводить на первых стадиях анализа.

Целый ряд реакций, используемых в качественном анализе катионов, может с изменением последовательности прибавления реагентов использоваться в целях обнаружения анионов. Реакции с органическими реагентами выходят за рамки данных методических указаний.

### 3.2. Качественные реакции анионов I группы

Раствор  $\text{BaCl}_2$  с анионами I группы:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  при pH 7 – 9 образует осадки белого цвета. Наиболее растворимым является  $\text{BaS}_2\text{O}_3$ , поэтому  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  осаждает-

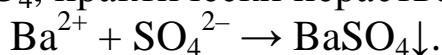
ся ионами  $\text{Ba}^{2+}$  только из концентрированных растворов и не осаждается ионами  $\text{Sr}^{2+}$ . Осадки  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_3$ ,  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  растворяются в минеральных кислотах с выделением газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ , а растворение  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  сопровождается помутнением раствора вследствие выделения свободной серы. Осадки  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{BaCO}_3$  растворимы в уксусной кислоте при обычных условиях, а  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  – при кипячении.

Катионы  $\text{Ag}^+$  также осаждают указанные анионы I группы из водных растворов, но осадки растворимы в азотнокислом растворе. Соли свинца этих анионов также малорастворимы в воде.

*Из многочисленных аналитических реакций анионов предлагается выполнить основные реакции, необходимые для обнаружения анионов при совместном присутствии в смеси веществ.*

### ***Реакции обнаружения сульфат-иона $\text{SO}_4^{2-}$***

**3.1.1. Хлорид бария** с  $\text{SO}_4^{2-}$  образует белый кристаллический осадок  $\text{BaSO}_4$ , практически нерастворимый в кислотах:



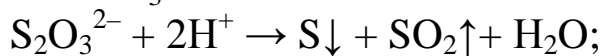
Осадок частично растворим в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Предел обнаружения 10 мкг.

**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , подкисленного несколькими каплями 2 М  $\text{HCl}$ , добавляют 1 – 2 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . Образуется белый осадок  $\text{BaSO}_4$ .

Реакцию с  $\text{BaCl}_2$  можно сделать селективной для определения  $\text{SO}_4^{2-}$  после устранения мешающего влияния белого осадка серы, образующегося при подкислении раствора, содержащего ион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  или смесь ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ :

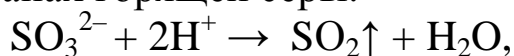


Для этого в испытуемый раствор предварительно следует добавить  $\text{HCl}$  (1:1), прокипятить с целью удаления  $\text{SO}_2$  (и  $\text{H}_2\text{S}$ ), белый осадок серы отфильтровать и только после этого добавлять  $\text{BaCl}_2$ .

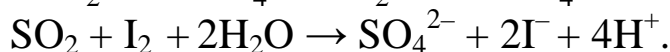
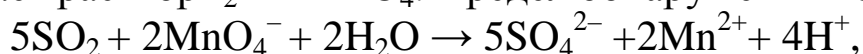
*Сульфат-ионы обнаруживают также микрокристалло-скопической реакцией с солями кальция, по обесцвечиванию родизоната бария, по реакции с карбонатом бария и фенолфталеином в нейтральной среде и др.*

## **Реакции обнаружения сульфит-иона $\text{SO}_3^{2-}$**

**3.1.2. Минеральные кислоты** разлагают сульфиты (как в водном растворе, так и при действии на соли) с выделением  $\text{SO}_2$ , имеющего запах горящей серы:

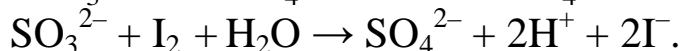
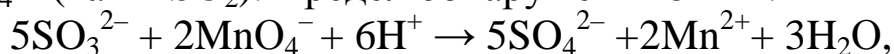


Разложение усиливается при нагревании и понижении pH среды. Выделяющийся  $\text{SO}_2$  проявляет восстановительные свойства – обесцвечивает раствор  $\text{I}_2$  и  $\text{KMnO}_4$ . Предел обнаружения 20 мкг.



**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора, содержащего  $\text{SO}_3^{2-}$ , прибавляют 2 – 3 капли 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 – 2 капли разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$ . После нагревания раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Вместо  $\text{KMnO}_4$  можно использовать раствор  $\text{I}_2$ , к которому добавлено несколько капель крахмала. Наблюдается исчезновение синей окраски.

**3.1.3. Окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$ )** окисляют в растворе ионы  $\text{SO}_3^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$  (как и  $\text{SO}_2$ ). Предел обнаружения 5 мкг.



**Выполнение реакции.** В пробирку помещают 1 – 2 капли раствора  $\text{KMnO}_4$ , добавляют 3 – 4 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по каплям раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  до обесцвечивания реакционной смеси. В другую пробирку помещают 1 – 2 капли раствора  $\text{I}_2$ , 2 – 3 капли раствора крахмала и по каплям добавляют раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  до обесцвечивания реакционной смеси.

*Для обнаружения сульфит-ионов используют также его способность восстанавливаться цинком до  $\text{H}_2\text{S}$ , реакции с красителями (обесцвечивание фуксина, малахитового зеленого) и др.*

## **Реакции обнаружения тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**

**3.1.4. Кислоты** разлагают тиосульфаты с выделением тиосерной кислоты, которая распадается на  $\text{SO}_2$  и S:



Предел обнаружения 10 мкг.

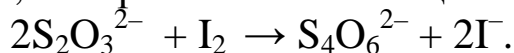
**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  добавляют 2 – 3 капли 2М раствора  $\text{HCl}$ . Раствор мутнеет вследствие выделения серы.

Этой реакцией можно обнаружить  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  в присутствии всех анионов, за исключением пары  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , также выделяющей серу в кислой среде:



В их присутствии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  обнаруживают в растворе после осаждения ионами  $\text{Sr}^{2+}$  других анионов I группы.

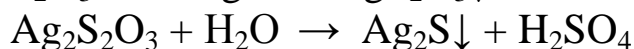
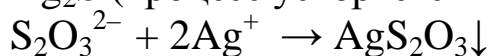
**3.1.5. Раствор иода** окисляет  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  до тетраионат-иона в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде (рН не более 8):



Предел обнаружения 5 мкг.

**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора  $\text{I}_2$  добавляют 1 каплю крахмала, 3 – 5 капель (до обесцвечивания) раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**3.1.6. Нитрат серебра**  $\text{AgNO}_3$  образует с  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  белый осадок  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , который быстро желтеет, буреет и становится черным за счет образования  $\text{Ag}_2\text{S}$  (процесс ускоряется при нагревании):



Черный осадок растворяется при нагревании в разбавленной  $\text{HNO}_3$ :



Тиосульфат серебра растворяется в избытке тиосульфата натрия с образованием комплексных соединений. Следовательно, осадок  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow$  может выпасть на холоду только при избытке ионов серебра.

Предел обнаружения 10 мкг.

**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  добавляют 3 – 5 капель раствора  $\text{AgNO}_3$ , нагревают и перемешивают. Выпавший белый осадок желтеет, буреет и становится черным.

*При обнаружении в растворе иона  $\text{S}^{2-}$ , сразу образующего черный  $\text{Ag}_2\text{S}$ , мешающее влияние сульфид-иона устраняют осаждением его солями свинца в уксуснокислой среде или кадмия – в нейтральной.*

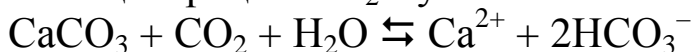
### **Реакции обнаружения карбонат-иона $\text{CO}_3^{2-}$**

**3.1.7. Минеральные кислоты** взаимодействуют с карбонатами и гидрокарбонатами с выделением  $\text{CO}_2$ . Аналитическим эффек-

том является выделение характерных пузырьков газа  $\text{CO}_2$ , который вызывает помутнение известковой или баритовой воды:



При большой концентрации  $\text{CO}_2$  муть исчезает:

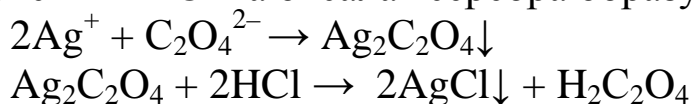


**Выполнение реакции.** К 5 – 6 каплям раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавляют 5 – 6 капель 2 М раствора  $\text{HCl}$  и наблюдают выделение пузырьков газа без цвета и запаха. Дополнительный аналитический эффект можно получить, используя газоотводную трубку, конец которой помещен в пробирку с известковой водой для улавливания  $\text{CO}_2$ . При добавлении кислоты к сухому карбонату реакция происходит бурно («с шипением»).

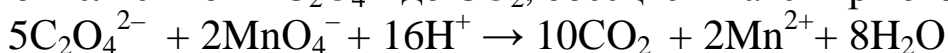
Помутнение известковой воды происходит и при поглощении  $\text{SO}_2$ , выделяющегося из подкисленных растворов сульфита и тиосульфата (реакции 3.1.2 и 3.1.4). Для устранения мешающего влияния ионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  предварительно окисляют до  $\text{SO}_4^{2-}$  раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  при нагревании.

### *Реакции обнаружения оксалат-иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$*

**3.1.8. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$**  образует с ионами  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  белый творожистый осадок  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , растворимый в  $\text{HNO}_3$  и 25%-ном  $\text{NH}_3$ . При действии  $\text{HCl}$  на оксалат серебра образуется  $\text{AgCl}$ .

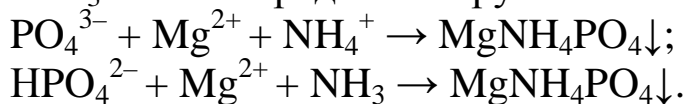


**3.1.9. Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$**  при нагревании в сернокислой среде окисляет ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  до  $\text{CO}_2$ , обесцвечиваясь при этом:



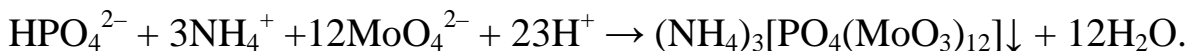
### *Реакции обнаружения ортофосфат-иона $\text{PO}_4^{3-}$*

**3.1.10. Магнезимальная смесь (раствор, содержащий  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )** с ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  образует белый кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , нерастворимый в аммиаке, но растворимый в  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Предел обнаружения 5 мкг.

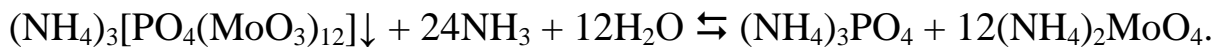


**3.1.11. Молибденовая жидкость (раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в  $\text{HNO}_3$ )** образует с ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  желтый кристаллический осадок

$(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  или  $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ :

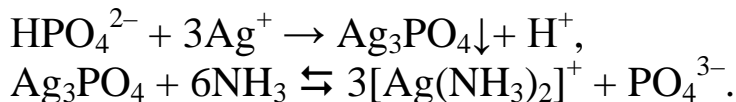


Осадок растворим в избытке фосфата, щелочах и в  $\text{NH}_3$ :



Предел обнаружения фосфата составляет 0,5 мкг и может быть понижен при введении твердого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Необходим избыток молибденовой жидкости.

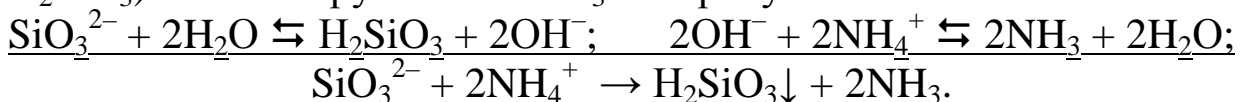
**3.1.12. Нитрат серебра** образует с ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) осадок желтого цвета  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , растворимый в азотной кислоте и концентрированном аммиаке:



### *Реакции обнаружения силикат-иона $\text{SiO}_3^{2-}$*

**3.1.13. Разбавленные кислоты** при медленном! добавлении к раствору силиката натрия выделяют студенистый осадок (гель)  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  кремниевых кислот. При неоднократном выпаривании раствора с концентрированной  $\text{HCl}$  досуха кремниевая кислота переходит в практически нерастворимое в кислотах состояние и при обработке раствором кислоты осаждается (так можно обнаружить  $\text{SiO}_3^{2-}$  в присутствии всех анионов).

**3.1.14. Соли аммония** выделяют из растворов силикатов кремниевую кислоту полнее, чем кислоты (усиление гидролиза до  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). Так обнаруживают  $\text{SiO}_3^{2-}$  в присутствии всех анионов:



## **3.3. Качественные реакции анионов II группы**

Групповым реагентом на анионы второй группы (из приведенных в табл.3.1, изучаются  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ) является водный раствор  $\text{AgNO}_3$  в 2М  $\text{HNO}_3$ . Из образующихся осадков солей серебра только  $\text{Ag}_2\text{S}$  растворяется в азотной кислоте при нагревании. Бариевые соли указанных анионов растворимы в воде. Эти анионы обладают восстановительными свойствами, наиболее выраженными у сульфид-иона. Анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$  образуют сильные одноосновные кислоты и практически не гидролизуются в водном



растворе. Для этих анионов характерны также реакции комплексообразования.

### ***Реакции обнаружения хлорид-иона $\text{Cl}^-$***

**3.2.1. Нитрат серебра** образует с  $\text{Cl}^-$  белый творожистый осадок  $\text{AgCl}$ , нерастворимый в  $\text{HNO}_3$ , но легко растворимый в растворах  $\text{NH}_3$  (2.1.2),  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{KCN}$ . Предел обнаружения 10 мкг.

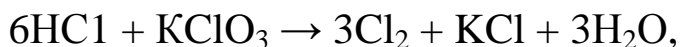
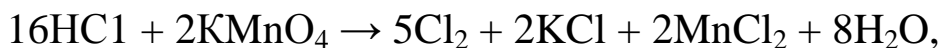


Аналитически важным является свойство осадка  $\text{AgCl}$  растворяться в 12 %-ном карбонате аммония, в отличие от  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$ :



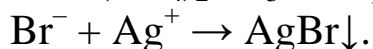
**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 2 – 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется белый творожистый осадок. Проверяют его растворимость в растворах указанных веществ.

*Обнаружить  $\text{Cl}^-$  ионы реакциями с нитратом серебра и аммиаком в присутствии больших количеств  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$  можно после их окисления  $\text{H}_2\text{O}_2$  в уксуснокислом растворе и связывания  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  8-оксихинолином. Сильные окислители  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  и др. в кислой среде окисляют хлорид ионы до  $\text{Cl}_2$ , обнаруживаемого по посинению иодид-крахмальной бумаги;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  образует в сернокислой среде с твердыми хлоридами красно-бурые пары хлорида хрома  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ :*



### ***Реакции обнаружения бромид-иона $\text{Br}^-$***

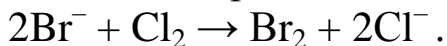
**3.2.2. Нитрат серебра** образует с  $\text{Br}^-$  бледно-желтый осадок  $\text{AgBr}$ , нерастворимый в  $\text{HNO}_3$ , малорастворимый в  $\text{NH}_3$ , практически нерастворимый в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , и хорошо растворимый в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{KCN}$ .



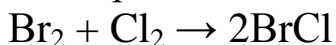
Предел обнаружения 5 мкг.

**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора, содержащего бромид-ионы, добавляют 2 – 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется бледно-желтый осадок (окраска зависит от размера частиц – при мелких почти белый).

**3.2.3. Хлорная вода – водный раствор  $\text{Cl}_2$**  (а также  $\text{NaClO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ , хлорамин и другие окислители в кислой среде) окисляет  $\text{Br}^-$ -ионы до свободного  $\text{Br}_2$ , окрашивающего водный раствор в желто-бурый цвет, а слой органического растворителя ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) – в оранжевый цвет.



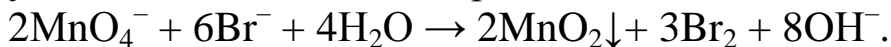
При избытке  $\text{Cl}_2$  органический слой становится светло-желтым:



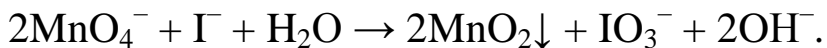
Реакции мешает присутствие  $\text{I}^-$ -иона и анионов-восстановителей первой группы.

**Выполнение реакции.** К 3 – 4 каплям раствора  $\text{KBr}$  или  $\text{NaBr}$  добавляют 2 – 3 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 – 5 капель органического растворителя ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) и по каплям при встряхивании хлорную воду. Наблюдают окрашивание органического слоя в оранжевый цвет.

**3.2.4. Перманганат калия** в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  (катализатор) окисляет  $\text{Br}^-$ -ионы до  $\text{Br}_2$ :



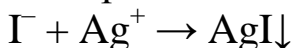
Бром обнаруживают по реакции с флуоресцеином, который с парами брома образует тетрабромфлуоресцеин (эозин) красного цвета. Проведению этой реакции не мешают  $\text{I}^-$ -ионы, так как в этих условиях они окисляются до ионов  $\text{IO}_3^-$ :



**Выполнение реакции.** К 4 – 5 каплям раствора  $\text{KBr}$  добавляют 2 – 3 капли соли  $\text{Cu}^{2+}$ , 1 – 2 капли 2М раствора  $\text{NaOH}$  (если  $\text{pH} < 7$ ), по каплям раствор  $\text{KMnO}_4$  до исчезающей красно-фиолетовой окраски, слегка нагревают и подносят к отверстию пробирки фильтровальную бумажку, смоченную флуоресцеином.

### *Реакции обнаружения иодид-иона $\text{I}^-$*

**3.2.5. Нитрат серебра** образует с ионами  $\text{I}^-$  желтый осадок  $\text{AgI}$ , нерастворимый в  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , но хорошо растворимый в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{KCN}$ . Предел обнаружения 1 мкг.

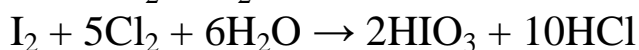
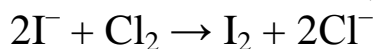


**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора, содержащего ионы  $\text{I}^-$ , добавляют 2 – 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется желтый осадок.

**3.2.6. Хлорная вода** окисляет ионы  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$ . Водный раствор

приобретает при этом желто-бурый цвет, а слой органического растворителя ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) – красно-фиолетовый цвет.

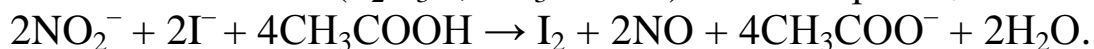
При избытке хлорной воды происходит дальнейшее окисление иода и органический слой обесцвечивается:



Кроме того, образующийся молекулярный иод обнаруживается реакцией с крахмалом, который образует с  $\text{I}_2$  (точнее с  $\text{I}_3^-$ ) комплекс синего цвета.

**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора KI или NaI прибавляют 2 – 3 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 – 2 капли крахмала или 3 – 5 капель органического растворителя ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Затем по каплям при встряхивании добавляют хлорную воду и наблюдают изменение окраски в соответствии с протекающими реакциями.

**3.2.7. Нитрит калия (натрия)** в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  окисляет  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$  (но не окисляет  $\text{Br}^-$ -ионы). Реагирующие с иодом ионы-восстановители ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ ) мешают реакции.

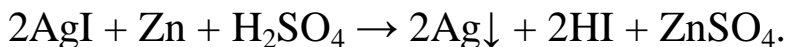


*Эту реакцию используют для обнаружения  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , их совместного присутствия и для удаления  $\text{I}^-$  в виде  $\text{I}_2$  при нагревании раствора.*

**Выполнение реакции.** В пробирке к 2 – 3 каплям раствора KI прибавляют 1 – 2 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и 2 – 3 капли раствора  $\text{NaNO}_2$  или  $\text{KNO}_2$ , несколько капель амилового спирта и встряхивают. Органический слой окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Можно использовать 1 – 2 капли раствора крахмала и наблюдать синее окрашивание водного слоя.

*Обнаружить  $\text{I}^-$ -ионы можно реакцией образования ярко-желтого осадка  $\text{PbI}_2$  (реакция «золотого дождя» для обнаружения иона  $\text{Pb}^{2+}$ , 2.1.7); черного осадка  $\text{BiI}_3$ , растворяющегося в избытке  $\text{I}^-$  с образованием желто-оранжевого комплексного иона  $[\text{BiI}_4]^-$  (2.4.16). Иодид-ионы окисляются в кислой среде многими окислителями:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$  и др.*

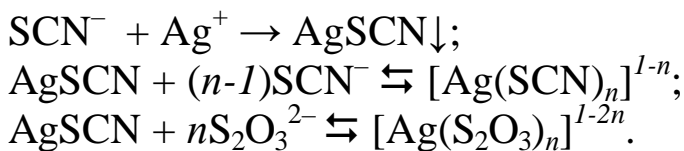
**3.2.8. Растворение  $\text{AgI}$  и  $\text{AgBr}$  и последовательное обнаружение ионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$ .** Растворение проводят в серной кислоте в присутствии восстановителя – металлического цинка:



При совместном присутствии в растворе ионы  $\Gamma^-$  и  $\text{Br}^-$  можно обнаружить, добавляя по каплям хлорную воду к серноокислому раствору галогенидов в присутствии органического растворителя. В первую очередь как более сильный восстановитель окисляется  $\Gamma^-$  до  $\text{I}_2$  (красно-фиолетовый цвет органического слоя). Избыток хлорной воды окисляет  $\text{I}_2$  до бесцветной  $\text{HIO}_3$ . Далее происходит окисление  $\text{Br}^-$  до  $\text{Br}_2$  (оранжевый цвет органического слоя), а при большом избытке хлорной воды органический слой становится желтым из-за образования  $\text{BrCl}$ .

### *Реакции обнаружения тиоцианат-иона $\text{SCN}^-$*

**3.2.9. Нитрат серебра** образует с  $\text{SCN}^-$  белый творожистый осадок  $\text{AgSCN}$ . Осадок не растворим в  $\text{HNO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , частично растворим в водном  $\text{NH}_3$ , в избытке тиоцианат-ионов и легко растворим в  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KCN}$ .



**Выполнение реакции.** К 2 – 3 каплям раствора, содержащего  $\text{SCN}^-$ -ионы, добавляют 2 – 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образуется белый творожистый осадок. Проверяют его растворимость в  $\text{KSCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ .

**3.2.10. Соли железа (III)** образуют с  $\text{SCN}^-$  комплексы кроваво-красного цвета  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ , где  $n = 1 - 6$  (самая чувствительная реакция на ион  $\text{SCN}^-$ ) (см. также 2.4.8).

**Выполнение реакции.** К 1 – 2 каплям раствора, содержащего  $\text{SCN}^-$ -ионы, добавляют 1 – 2 капли 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 – 2 капли раствора  $\text{FeCl}_3$ . Появляется темно-красная окраска. При низкой концентрации  $\text{SCN}^-$  (розовая окраска) образующиеся комплексы экстрагируют для усиления эффекта, встряхивая раствор с 8 – 10 каплями амилового спирта или диэтилового эфира.

Мешающее влияние оказывают вещества: лиганды для железа (III) (щавелевая, винная, лимонная кислоты,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ - ионы,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ); ионы, восстанавливающие  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\Gamma^-$  и другие) и ионы, окисляющие  $\text{SCN}^-$ . Поэтому при анализе смеси анионов  $\text{SCN}^-$  обнаруживают в осадке  $\text{AgSCN}$ , из которого ионы  $\text{SCN}^-$  вытесняют обработкой раствором  $\text{KBr}$ .

Соли кобальта (II) образуют с  $SCN^-$  синие комплексы, недостаточно прочные по сравнению с комплексами железа; соли меди (II) – комплексы изумрудно-зеленого цвета, а осадок  $Cu(SCN)_2$  имеет черную окраску.

Сера  $S^{2-}$  в тиоцианат-ионах окисляется сильными окислителями:  $KIO_3$  (в кислой среде),  $KMnO_4$  (в кислой, щелочной) до серы (VI), при этом выделяется чрезвычайно ядовитая синильная кислота:



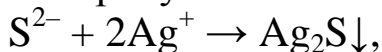
Азотная кислота (даже разбавленная) разлагает роданиды:



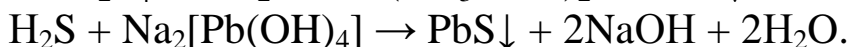
Серная кислота (1:1) разлагает сухие роданиды с выделением ядовитых газов.

### **Реакции обнаружения сульфид-иона $S^{2-}$**

**3.2.11. Нитрат серебра** образует с  $S^{2-}$  черный осадок  $Ag_2S$ , нерастворимый в  $NH_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $KCN$ , но растворимый при нагревании в 2 М  $HNO_3$ . По образованию  $Ag_2S$  сульфид-ион можно обнаружить в присутствии всех анионов.

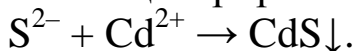


**3.2.12. Разбавленные кислоты** ( $H_2SO_4$  или  $HCl$ ) разлагают растворимые и малорастворимые в воде сульфиды с выделением  $H_2S$ , который можно обнаружить по характерному запаху тухлых яиц или по почернению фильтровальной бумаги, пропитанной раствором ацетата свинца или гидроксокомплекса свинца.



**$H_2S$  ядовит и все работы с его выделением следует проводить под тягой!**

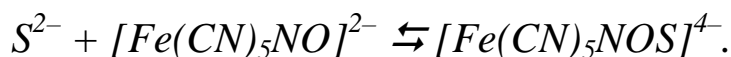
**3.2.13. Соли кадмия** образуют с ионом  $S^{2-}$  желтый осадок, растворимый в концентрированной  $HCl$  или разбавленной  $HNO_3$ :



Реакцией с  $Cd^{2+}$  можно обнаружить  $S^{2-}$  в присутствии всех анионов. Кроме того, осаждение в виде  $CdS$  используют для отделения  $S^{2-}$  от других серосодержащих анионов. Лучше использовать малорастворимую соль  $CdCO_3$ , чтобы оставить в растворе  $SO_3^{2-}$ .

Сульфид-ион вступает в многочисленные реакции осаждения с разными катионами; восстанавливает раствор иода и перманга-

ната с выделением серы и др. Важное аналитическое значение имеет его реакция с нитропруссидом натрия в щелочной или аммиачной среде с образованием комплексного аниона фиолетового цвета:



### 3.4. Качественные реакции анионов III группы

#### *Реакции обнаружения нитрат-иона $NO_3^-$*

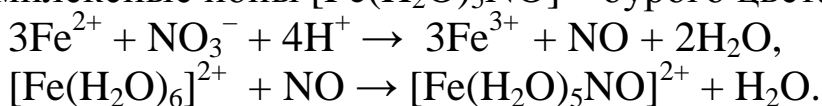
**3.3.1. Металлический Al (или Zn) в щелочной среде** восстанавливает  $NO_3^-$ -ионы до  $NH_3$ :



**Выполнение реакции.** К 3 – 4 каплям раствора  $NaNO_3$  прибавляют 6 – 8 капель 2М раствора  $NaOH$  и немного алюминиевой стружки или цинковой пыли. Смесь осторожно нагревают, предварительно прикрыв пробирку ватой, на которую сверху помещают увлажненную универсальную или фенолфталеиновую индикаторную бумажку. Аммиак обнаруживают по посинению универсальной, покраснению фенолфталеиновой бумажки или по запаху.

При проведении реакции должны отсутствовать ионы  $NH_4^+$  и другие азотсодержащие анионы.  $NH_4^+$  можно удалить длительным кипячением с  $NaOH$ .

**3.3.2. Сульфат железа(II) в присутствии  $H_2SO_4$  (конц.)** восстанавливает  $NO_3^-$  до оксида азота (II), который с избытком  $Fe(II)$  образует комплексные ионы  $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$  бурого цвета:

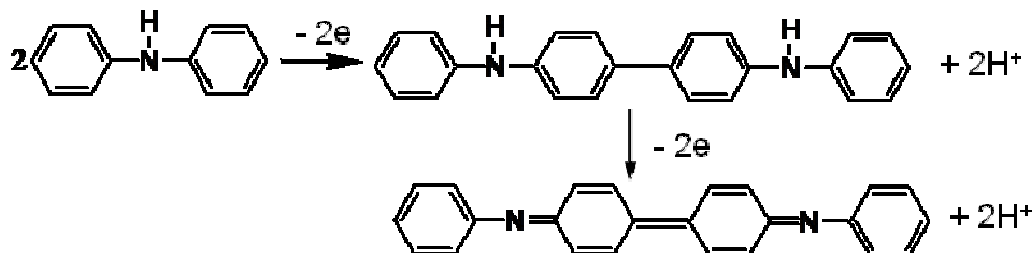


Предел обнаружения 2,5 мкг.

**Выполнение реакции:** а) на стеклянную пластинку помещают каплю раствора  $NaNO_3$ , 1 – 2 кристаллика  $FeSO_4$  и осторожно каплю  $H_2SO_4$ (конц.). Вокруг кристалликов образуются бурые кольца; б) в пробирку вносят 4 – 6 капель раствора  $NaNO_3$ , 6 – 8 капель насыщенного раствора  $FeSO_4$  и осторожно по стенке пробирки приливают по каплям концентрированную  $H_2SO_4$ . При соприкосновении раствора  $H_2SO_4$  с раствором в пробирке появляется бурое кольцо. Этой реакции мешают ионы  $NO_2^-$  (дают такую же реакцию),  $I^-$  и  $Br^-$  (окисляются серной кислотой до  $Br_2$  и  $I_2$ , раствор буреет);  $SCN^-$  (дает красную окраску с  $Fe^{3+}$ ), анионы-окислители и

анионы-восстановители. Поэтому реакцию проводят после осаждения анионов I и II групп, удаления  $\text{NO}_2^-$  (и  $\text{ClO}_3^-$ ).

**3.3.3. Дифениламин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  в сернокислой среде** окисляется ионами  $\text{NO}_3^-$  последовательно до N,N'-дифенилбензидина, а затем до синего дифенилдифенохинондиимина:



Предел обнаружения 0,5 мкг.

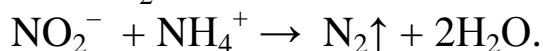
**Выполнение реакции.** На стеклянную пластинку или в пробирку помещают 2 – 3 капли сернокислого раствора дифениламина и 1 – 2 капли раствора  $\text{NaNO}_3$ . Появляется интенсивная синяя окраска (которая затем переходит в бурую и желтую вследствие необратимого разрушения продукта окисления). Этой реакции мешает ион  $\text{NO}_2^-$  (дает такую же реакцию), катионы и анионы-окислители, большие количества  $\text{I}^-$  ( $\text{I}_2$ ). Поэтому реакцию можно проводить после восстановления окислителей сульфитом в кислой среде, а не восстанавливающийся при этом  $\text{NO}_2^-$  удаляется в виде азота (3.3.4).

*Аналитическое значение имеют реакции с нитроном (микрoкристаллоскопическая): в кислой среде  $\text{NO}_3^-$  образует пучки игольчатых кристаллов нитрата нитрона  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HNO}_3$ ; с антипирином, в кислой среде  $\text{NO}_3^-$  образует нитроантипирин ярко-красного цвета ( $\text{NO}_2^-$  образует нитрозоантипирин зеленого цвета).*

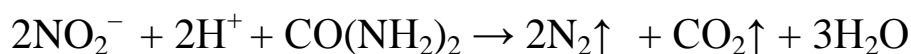
### **Реакции обнаружения нитрит-иона $\text{NO}_2^-$**

#### **3.3.4. Реакция с солями аммония – реакция удаления $\text{NO}_2^-$ .**

Ион  $\text{NO}_2^-$  при нагревании окисляет катионы аммония  $\text{NH}_4^+$  до свободного азота  $\text{N}_2$ :



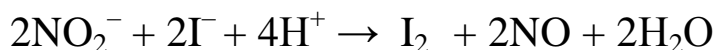
Аналогично нитрит-ионы разрушаются до  $\text{N}_2$  и при реакции с карбамидом:



Эти реакции используют для удаления  $\text{NO}_2^-$  из раствора, в частности, для устранения его мешающего влияния при обнаружении  $\text{NO}_3^-$ .

**Выполнение реакции.** В пробирку вносят 5 капель раствора, содержащего ионы  $\text{NO}_2^-$ , кристаллы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до получения насыщенного раствора и осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков газа – азота. Полноту удаления проверяют в капле, взятой из пробирки, используя реакцию с  $\text{KI}$  в присутствии крахмала (реакции **3.2.10**, **3.3.5**).

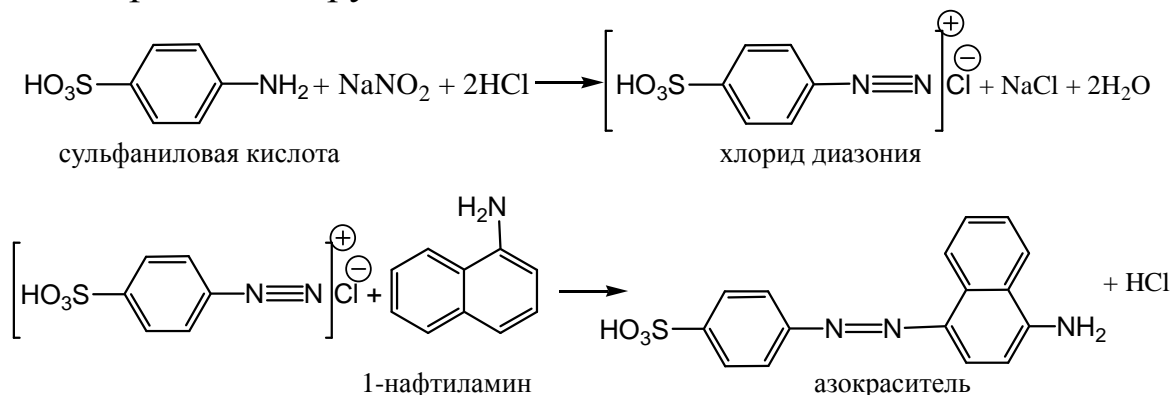
**3.3.5. Иодид калия** в разбавленных  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  окисляется ионом  $\text{NO}_2^-$  до  $\text{I}_2$  (см. **3.2.10**). Реакция высокочувствительна.



**Выполнение реакции.** В пробирке к 2 – 3 каплям раствора  $\text{NaNO}_2$  или  $\text{KNO}_2$  добавляют 1 – 2 капли 2М раствора  $\text{HCl}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 2 – 3 капли раствора  $\text{KI}$ , несколько капель органического растворителя и встряхивают. Органический слой окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Для обнаружения  $\text{I}_2$  можно использовать также 1 – 2 капли раствора крахмала, наблюдая появление синего окрашивания в водном растворе.

Реакции мешают другие окислители и восстановители, поэтому в их присутствии  $\text{NO}_2^-$  обнаруживают после осаждения анионов I и II групп. Ион  $\text{NO}_3^-$  не мешает обнаружению  $\text{NO}_2^-$  с помощью этой реакции. Подобные операции необходимы и при обнаружении  $\text{NO}_2^-$  по обесцвечиванию  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде.

**3.3.6. Реактив Грисса (раствор сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина)** взаимодействует с ионами  $\text{NO}_2^-$  в кислой среде с образованием азокрасителя красного цвета. Реакция весьма специфична. Предел обнаружения 0,01 мкг.



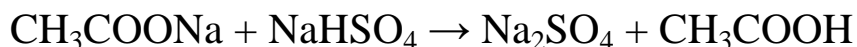
**Выполнение реакции.** В пробирку помещают 1 каплю раствора нитрита, 2 капли 2 М раствора уксусной кислоты и разбавляют 2 – 3 каплями воды. К полученному раствору добавить реактив



1 – 2 капли реактива Грисса. Через несколько секунд раствор окрашивается в красный цвет. При большом содержании нитрита образующееся соединение быстро разрушается или даже не образуется совсем, поэтому следует брать разбавленный раствор нитрита.

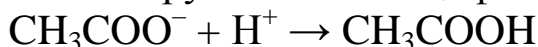
### ***Реакции обнаружения ацетат-иона $\text{CH}_3\text{COO}^-$***

**3.3.7. Кристаллический  $\text{KHSO}_4$  (или  $\text{NaHSO}_4$ )** при растирании с сухим веществом, содержащем ацетаты, выделяет свободную  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , которую можно обнаружить по специфическому запаху:



Предел обнаружения 1 мкг.

**3.3.8. Разбавленная серная кислота** и другие сильные кислоты при взаимодействии с ацетатами выделяют свободную уксусную кислоту, которую можно обнаружить по специфическому запаху:



Предел обнаружения 15 мкг.

**3.3.9. Хлорид железа (III)** образует с ионами  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  при pH 5 – 8 растворимое в воде комплексное соединение красно-бурого цвета (крепкого чая), которое при разбавлении водой и нагревании гидролизует с образованием осадка основного ацетата железа(III).



### ***Аналитические реакции обнаружения анионов***

Перед выполнением данной работы необходимо составить конспект разделов 3.2 – 3.4, записав реакции с групповыми реагентами и частные аналитические реакции для обнаружения анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  в виде таблицы 2.3 без указания аналитического эффекта.

***При выполнении работы необходимо:*** соблюдать рекомендации по условиям проведения реакций (реагенты, pH, нагревание), приведенные в разделах 3.2 – 3.4 пособия; занести в таблицу свои наблюдения в графу «аналитический эффект».

Оформить отчет по работе в лабораторном журнале в виде полностью заполненной таблицы и согласно рекомендациям (см. раздел 6).

### 3.5. Анализ смеси анионов I – III аналитических групп

В данном разделе приведены рекомендации по качественному анализу водного раствора солей, образованных анионами различных аналитических групп с катионами калия, натрия, аммония. Подобный раствор можно получить и при анализе смеси солей более сложного состава, если предварительно удалить катионы большинства других металлов в виде малорастворимых карбонатов, чаще всего, кипячением с насыщенным раствором карбоната натрия.

На первом этапе проводят предварительные испытания: определяют pH раствора, проверяют присутствие анионов I и II аналитических групп, выясняют наличие анионов-окислителей, анионов-восстановителей, проводят пробу на выделение газов. На втором этапе, проводя дробный анализ с учетом рекомендаций по устранению мешающих влияний, обнаруживают отдельные анионы в небольших порциях анализируемого раствора. При необходимости проводят систематический анализ.

В номерах реакций обнаружения, выделенных в скобках жирным шрифтом, вторая цифра соответствует номеру аналитической группы.

#### Предварительные испытания

**3-1. Определение pH раствора** проводят с помощью универсальной индикаторной бумаги. Если  $\text{pH} > 7$ , в растворе возможно присутствие всех анионов. Если  $\text{pH} < 2$ , в растворе отсутствуют анионы слабых неустойчивых кислот:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  или остаются их следы, поэтому их откравают в первую очередь. В кислой среде ( $\text{pH} < 5$ ) не могут одновременно присутствовать  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{I}^-$  – пройдут реакции между ними.

**3-2. Проба на присутствие анионов нестойких кислот и выделение газов.** Если  $\text{pH} > 2$ , то к 5 – 6 каплям исследуемого раствора прибавляют 3 – 4 капли 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и слегка нагревают. Выделение газа указывает на возможное присутствие анионов  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{CO}_2$  – бесцветный газ без запаха, вызывающий помутнение известковой воды;  $\text{SO}_2$  – бесцветный газ с характерным запахом горящей серы;  $\text{H}_2\text{S}$  – бесцветный газ с характерным запахом, вызывающий почернение бумаги, пропитанной раствором  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{NO}_2$  – бурый газ с резким запахом). При нали-

чий  $S_2O_3^{2-}$  и/или  $SO_3^{2-}$  и  $S^{2-}$  (раствор мутнеет вследствие образования серы без нагревания (3.1.4)). При одновременном присутствии  $NO_2^-$  и  $I^-$  протекает бурная реакция с выделением иода и  $NO_2$  (3.2.10, 3.3.5).

**3-3. Проба на присутствие анионов-восстановителей.** 1) К 2 – 3 каплям исследуемого раствора добавляют 1 – 2 капли 1 М раствора  $H_2SO_4$ , 1 – 2 капли раствора  $I_2$  (можно добавить 6 – 8 капель крахмала). В присутствии ионов  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$  окраска иода исчезает; 2) к 2 – 3 каплям анализируемого раствора добавляют 1 каплю 2 М NaOH или 1 каплю 2 М  $H_2SO_4$  ( в зависимости от pH раствора) и 1 – 2 капли разбавленного раствора  $KMnO_4$ . В присутствии анионов-восстановителей ( $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $NO_2^-$ ) происходит обесцвечивание раствора и выпадение бурого осадка. При этом ионы  $Br^-$  и  $I^-$  окисляются до свободных  $Br_2$  и  $I_2$ , и раствор может приобретать бурую окраску.

**3-4. Проба на присутствие анионов-окислителей.** 1) На часовое стекло или в пробирку помещают 3 – 4 капли сернокислого раствора дифениламина и 1 каплю исследуемого раствора. Синее окрашивание указывает на присутствие ионов  $NO_3^-$  и/или  $NO_2^-$  (3.3.3); 2) к 3 – 4 каплям анализируемого раствора добавляют 2 М  $H_2SO_4$  до кислой реакции, несколько капель бензола или хлороформа и 1 – 2 капли раствора KI. Смесь встряхивают. В присутствии анионов окислителей (табл. 3.2) органический слой приобретает розово-фиолетовую окраску.

*При одновременном присутствии окислителей и восстановителей нельзя делать окончательные выводы об отсутствии тех или иных анионов по отрицательным или нечетким результатам предварительных испытаний.*

**3-5. Проба на присутствие анионов I группы.** К 2 – 3 каплям исследуемого раствора (создать pH 7 – 9) прибавляют 2 – 3 капли раствора  $BaCl_2$ . Образование осадка белого цвета указывает на присутствие анионов I группы.

*При наличии в исследуемом растворе только  $S_2O_3^{2-}$  из I группы анионов осадок может не выпасть вследствие более высокой растворимости осадка  $BaS_2O_3$ , осаждающегося при большой концентрации  $S_2O_3^{2-}$ .*

**3-6. Проба на присутствие анионов II группы.** К 2 – 3 кап-

лям исследуемого раствора прибавляют 3 – 5 капель 2 М раствора  $\text{HNO}_3$  и 2 – 3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ , перемешивают. Образование осадка указывает на присутствие анионов II группы. Если среда раствора недостаточно кислая, возможно осаждение анионов I группы.

### Обнаружение анионов дробным методом

- ✓ **Обнаружение  $\text{NO}_2^-$**  выполняют после отделения анионов I и II групп нитратом серебра в нейтральной среде. В отдельных порциях центрифугата проверяют присутствие  $\text{NO}_2^-$  – по реакции (3.3.5).
- ✓ **Обнаружение  $\text{SO}_4^{2-}$**  – с  $\text{BaCl}_2$  (3.1.1) с соблюдением условий обнаружения в случае выделения серы.
- ✓ **Обнаружение  $\text{CO}_3^{2-}$**  – по выделению газа  $\text{CO}_2$  (3.1.7).
- ✓ **Обнаружение  $\Gamma^-$**  – кислотным разложением устраняют мешающее влияние анионов-восстановителей (к 7 – 9 каплям анализируемого раствора добавляют 3 – 5 капель разбавленной  $\text{HCl}$ , кипятят в течение 3 – 5 мин), разделяют раствор на несколько пробирок и проверяют присутствие  $\Gamma^-$  реакциями (3.2.9, 3.2.10). В присутствии  $\text{NO}_2^-$  проверяют наличие  $\Gamma^-$  в систематическом анализе (разд. 3.5.3).
- ✓ **Обнаружение  $\text{SCN}^-$**  – по реакции с солями  $\text{Fe(III)}$  (3.2.13).

*Мешающее влияние анионов-восстановителей (в отсутствие  $\Gamma^-$ ) устраняют кислотным разложением: 7 – 9 капель анализируемого раствора с 3 – 5 каплями разбавленной  $\text{HCl}$  кипятят в течение 3 – 5 мин.*

*В присутствии  $\Gamma^-$ : 6 – 8 капель исследуемого раствора подкисляют разбавленной  $\text{HCl}$  (до pH 2 – 3), добавляют 3 – 4 капли амилового спирта или хлороформа и 6 – 8 капель раствора хлорида  $\text{Fe(III)}$ ; энергично встряхивают для извлечения образующегося иода в органический слой. В присутствии  $\text{SCN}^-$  водный слой должен окраситься в красный цвет. Окраска органического слоя ( $\text{I}_2$ ) свидетельствует о присутствии ионов  $\Gamma^-$ .*

### Систематический анализ смеси анионов

К систематическому анализу приступают после получения информации об анионном составе раствора в предварительных испытаниях и дробном анализе.

**3-8. Осаждение анионов I группы.** Берут в пробирку 10-15 капель анализируемого раствора (без  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ ) или полученного по п. 3-7 центрифугата, доводят среду до нейтральной или слабощелочной, нагревают на водяной бане до 60-70°C, добавляют насыщенный раствор  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  до прекращения выделения осадка. Оставляют на 20 – 30 мин и центрифугируют. Получают **осадок 1** и **раствор 1**. В **растворе 1** можно сделать проверочные реакции на  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (3.1.5, 3.1.6) и далее его не использовать.

**Осадок 1** может содержать  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrHPO}_4$ . Его делят на две части и проверяют присутствие ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**3-9. Обнаружение  $\text{SO}_3^{2-}$  и проверка присутствия  $\text{SO}_4^{2-}$ .** К одной части **осадка 1** добавляют 2 – 3 капли 2М раствора  $\text{HCl}$ , и после взмучивания вносят 1 – 2 капли раствора  $\text{I}_2$ . Если раствор иода обесцвечивается, ион  $\text{SO}_3^{2-}$  присутствует.

К другой части **осадка 1** добавляют 3 – 5 капель раствора  $\text{BaCl}_2$  (для превращения  $\text{SrSO}_4$  в  $\text{BaSO}_4$ ) и 2М раствор  $\text{HCl}$  до кислой реакции, перемешивают. Если осадок не растворяется, ион  $\text{SO}_4^{2-}$  присутствует.

**3-10. Осаждение анионов II группы.** При положительной пробе на анионы II группы к 1 – 2 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, подкисленного равным объемом 2М раствора  $\text{HNO}_3$ , по каплям на холоду добавляют раствор  $\text{AgNO}_3$  до прекращения выделения осадка и центрифугируют. Изучают цвет полученного **осадка 2**, который может содержать  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В присутствии  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  **осадок 2** темнеет вследствие образования  $\text{Ag}_2\text{S}$ . **Осадок 2** промывают подкисленной  $\text{HNO}_3$  водой, **раствор 2** не анализируют.

**3-11. Обнаружение анионов II группы.** Часть **осадка 2** помещают на предметное стекло, добавляют каплю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и каплю раствора  $\text{FeCl}_3$ . В присутствии  $\text{SCN}^-$  появляется розовая окраска (3.2.13).

К остальной части **осадка 2** прибавляют 8 – 10 капель 10%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , тщательно перемешивают, центрифугируют и отделяют осадок от центрифугата. В **осадке 3** –  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ . В центрифугате обнаруживают  $\text{Cl}^-$ . Для этого к 3 – 4 каплям раствора добавляют 2М  $\text{HNO}_3$  до кислой реакции – разрушение

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . В присутствии  $\text{Cl}^-$  должна появиться муть  $\text{AgCl}$  (3.2.4).

Для растворения  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  из *осадка 3* добавляют несколько капель 2М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , несколько кусочков цинка или лопаточку цинковой пыли. Оставляют стоять 15 – 20 мин под тягой до полного прекращения реакции. Сливают раствор в чистую пробирку и анализируют его на присутствие  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$  реакцией с хлорной водой (3.2.11). Присутствие  $\text{I}^-$  можно проверить реакцией с  $\text{KNO}_2$  (3.2.10).

**3-12. Отделение анионов III группы и обнаружение  $\text{NO}_3^-$ .** Проводят эти операции, если обнаружен ион  $\text{NO}_2^-$ . Анионы  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  обнаруживаются в предварительных испытаниях и дробном анализе. При отсутствии  $\text{NO}_2^-$  ион  $\text{NO}_3^-$  легко обнаруживается в анализируемом растворе дробным методом реакцией с дифениламином (3.3.3) и этот этап систематического анализа не нужен.

Анионы III группы отделяют путем осаждения анионов I и II групп в виде солей серебра (или свинца). Для этого к 1 см<sup>3</sup> анализируемого раствора (pH 7 – 8!) добавляют по каплям при перемешивании насыщенный раствор  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (или  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) до прекращения выделения осадка. Раствор, содержащий анионы III группы, отделяют центрифугированием и анализируют.

**Удаление  $\text{NO}_2^-$**  проводят, используя реакцию с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3.3.4). Для этого в пробирку вносят 6 – 8 капель раствора, содержащего анионы III группы, и кристаллы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до насыщения; затем осторожно нагревают смесь. Наблюдается выделение пузырьков азота. Полноту удаления проверяют в капле, взятой из пробирки, используя реакцию с  $\text{KI}$  в присутствии крахмала (3.3.5).

**Обнаружение  $\text{NO}_3^-$**  проводят в растворе после удаления  $\text{NO}_2^-$ . Раствор делят на 2 – 3 порции и, соблюдая условия, проверяют присутствие иона  $\text{NO}_3^-$  реакциями 3.3.1-3.3.3.

### ***Контрольные вопросы***

1. Почему *p*- и *d*-элементы в высшей степени окисления образуют анионы с кислородом?
2. Какие анионы проявляют свойства окислителей?
3. Каким анионам присущи восстановительные свойства?
4. Каким образом классифицируют анионы?
5. Какие анионы образуют с  $\text{Ag}^+$  осадки, нерастворимые в кислоте?
6. Как обнаруживают анионы летучих кислот?
7. Почему анионы I группы нельзя осаждают  $\text{BaCl}_2$  в кислой среде?

8. Почему анионы II группы необходимо осаждают  $\text{AgNO}_3$  в присутствии  $\text{HNO}_3$ ?
9. Какими реакциями можно обнаружить  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  при совместном присутствии?
10. Какие анионы дают аналитические эффекты при подкислении раствора в случае их совместного присутствия?
11. Как можно обнаружить  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  при совместном присутствии?
12. Почему ион  $\text{NO}_2^-$  не окисляет  $\text{Br}^-$ ?
13. Отделяя обнаруженный ион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  прибавили к анализируемому раствору  $\text{SrCl}_2$ . Осадок не выпал. Какой вывод можно сделать?
14. При обнаружении иона  $\text{PO}_4^{3-}$  для окисления анионов-восстановителей прибавили концентрированный раствор  $\text{HNO}_3$ . Что будет наблюдаться, если в анализируемом растворе присутствует  $\text{I}^-$  ион?
15. При действии на исследуемый раствор смеси анионов хлорной водой слой органического растворителя сразу окрасился в оранжевый цвет? Какой ион присутствует в анализируемой смеси? Какой отсутствует?
16. Почему при обнаружении иона  $\text{NO}_3^-$  действием  $\text{Al}$  или  $\text{Zn}$  в растворе должен отсутствовать ион  $\text{NH}_4^+$ ?
17. Почему при обнаружении  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -иона удаляют мешающие ионы действием  $\text{AgNO}_3$  в нейтральной среде?
18. При добавлении к исследуемому раствору  $\text{AgNO}_3$  в нейтральной среде выпал черный осадок. Какой анион присутствует в растворе?
19. Почему  $\text{I}^-$  окисляется хлорной водой до  $\text{IO}_3^-$  а  $\text{Br}^-$  не окисляется до  $\text{BrO}_3^-$ ?
20. Почему и какими способами необходимо удалять  $\text{NO}_2^-$  из раствора?
21. Как можно обнаружить  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$  при совместном присутствии?
22. Присутствие каких анионов мешает обнаружению иона  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и как устраняется их мешающее влияние?
23. Для обнаружения каких анионов необходимо проведение систематического анализа?
24. Как используется в анализе различие в растворимости малорастворимых солей анионов II группы с ионами  $\text{Ag}^+$ ?
25. Какие анионы наиболее легко обнаруживаются в присутствии других?

## Анализ смеси анионов в контрольном растворе

При подготовке к работе по обнаружению ионов в контрольном растворе необходимо внимательно изучить методические материалы, раздел 3.5 настоящего пособия и составить схему (план) систематического анализа смеси анионов (см. рис. 2.1).

***При выполнении работы необходимо:*** соблюдать рекомендации по условиям проведения реакций (реагенты, pH, нагревание), приведенные в разделах 3.2 – 3.5 пособия.

Оформить отчет по работе в лабораторном журнале согласно рекомендациям, приведенным в разделе 6.



## 4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

*«Количественный анализ вещества – экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, результат которого выражен в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения».*

Количественный анализ это область деятельности аналитика, которая связана с определением концентрации или количества основного и примесных компонентов в анализируемом образце. Компонентами могут быть химические элементы, функциональные группы, химические соединения. Получая информацию о содержании всех компонентов в составе исследуемого образца, выполняют полный количественный анализ. При установлении содержания отдельных компонентов – неполный (частичный) анализ.

Основоположником количественного анализа является М.В. Ломоносов, давший начало систематическому применению весов при химических исследованиях. В химических методах количественного анализа используется сформулированный им в 1748 году и экспериментально доказанный в 1756 году закон сохранения массы вещества.

Вследствие многообразия анализируемых объектов (вода, воздух, почва, сырье и продукты производства, продукты питания и др.) и решаемых аналитических задач к методам количественного анализа предъявляются различные требования по избирательности, экспрессности, чувствительности и точности определения химических компонентов. В связи с этим химик-аналитик должен разбираться в возможностях химических, физических и других методов анализа и, в частности, знать их метрологические характеристики.

*К химическим методам количественного анализа обычно относят гравиметрические и титриметрические методы, называемые классическими.* Области их применения - точное определение высоких и средних содержаний (или концентраций) веществ ( $>1$  % масс.). Кроме того, они являются стандартными при оценке правильности и непревзойденными по точности: относительная погрешность определения обычно не превышает 0,1 – 0,2 %, что почти в 20 раз меньше погрешности большинства инструментальных

методов. Поэтому, несмотря на распространение инструментальных методов, классические методы анализа сохраняют свою значимость.

#### 4.1. Гравиметрические методы

*«Гравиметрическим анализом называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соединений точно известного постоянного состава».*

Гравиметрические определения можно разделить на три группы: *методы отгонки, выделения и осаждения*. Первые две группы методов применяются для определения ограниченного круга компонентов, например, минеральной части пробы, влаги,  $\text{CO}_2$  и других летучих веществ при анализе сырья и готовой продукции.

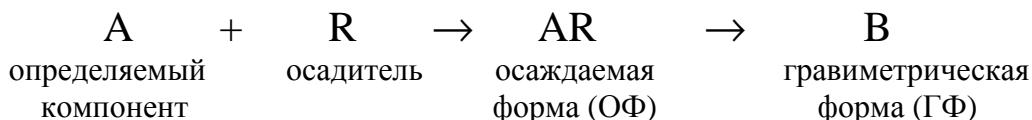
В *методах осаждения* определяемую составную часть превращают в соответствующее химическое соединение, которое выделяют и взвешивают.

##### ***Основные этапы гравиметрического анализа***

- 1) растворение навески анализируемого вещества ( $m_a$ );
- 2) осаждение путем добавления некоторого избытка реагента-осадителя для превращения компонента *A* в *осаждаемую форму (ОФ)*;
- 3) фильтрование полученной смеси для отделения осадка от маточного раствора;
- 4) промывание осадка для удаления маточного раствора и адсорбированных примесей;
- 5) высушивание или прокаливание для превращения осадка в *гравиметрическую (весовую) форму (ГФ) В*;
- 6) взвешивание гравиметрической формы ( $m(B)$ );
- 7) расчет результата анализа.

Осаждение – это наиболее важная операция в гравиметрическом анализе. Главная цель операции осаждения – наиболее полно перевести в осадок определяемый компонент и чем полнее это будет сделано, тем точнее получится результат анализа.

## Общая схема гравиметрического анализа:



Гравиметрическая форма по составу может отличаться от осаждаемой или совпадать с ней (табл. 4.1).

Таблица 4.1

### Примеры гравиметрических определений

Компонент	Уравнение реакции осаждения	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$	$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}$
$\text{Mg}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}$	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 = \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2 = \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2 \downarrow + 2\text{H}^+$	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$
$\text{Ba}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$\text{CaO}$

### Требования к осаждаемой форме

- ОФ должна быть практически нерастворимой, т. е. иметь низкое значение константы растворимости (равновесная концентрация осаждаемого вещества в растворе после осаждения не должна превышать  $10^{-6}$  М, а остаточное его количество в растворе менее точности взвешивания на аналитических весах ( $< 0,0002$  г));
- ОФ должна выделяться в форме, удобной для ее отделения от раствора и промывания; кристаллический осадок по возможности должен быть крупнокристаллическим, аморфный осадок - хорошо скоагулированным;
- ОФ должна быть чистой, без посторонних примесей;
- в процессе термообработки ОФ должна количественно переходить в ГФ.

## Требования к гравиметрической форме

- ГФ должна иметь определенный и постоянный состав;
- ГФ не должна быть гигроскопичной и не должна реагировать с другими компонентами окружающей среды;
- ГФ должна обладать по возможности большой  $M$ , что уменьшает относительную ошибку взвешивания.

Необходимая для анализа масса ГФ определяется, с одной стороны, погрешностью весов, с другой – оптимальной массой ОФ. Оптимальная масса ОФ зависит от размеров воронки для фильтрования и тигля для высушивания или прокаливания осадка. Рекомендуемая масса ГФ изменяется от 0,5 г для тяжелых кристаллических осадков до 0,1 г для аморфных осадков. Эти величины используются для оценки навески пробы для анализа.

### Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков

Образование осадков является сложным физико-химическим процессом. Оно начинается с формирования *зародышей* или *центров кристаллизации* – мельчайших образований, сравнимых с размерами молекул или несколько большими. Рост этих образований в растворе приводит к появлению более крупных частиц, которые и выпадают в осадок. Таким образом, на *размер кристаллов* оказывают влияние скорости двух основных процессов: *образования центров* кристаллизации (зародышей) и *роста кристаллов*, зависящие при постоянной температуре от относительного пересыщения раствора (рис. 4.1). При небольшой скорости образования центров кристаллизации по сравнению со скоростью роста кристаллов в растворе будет происходить образование небольшого числа крупных кристаллов.

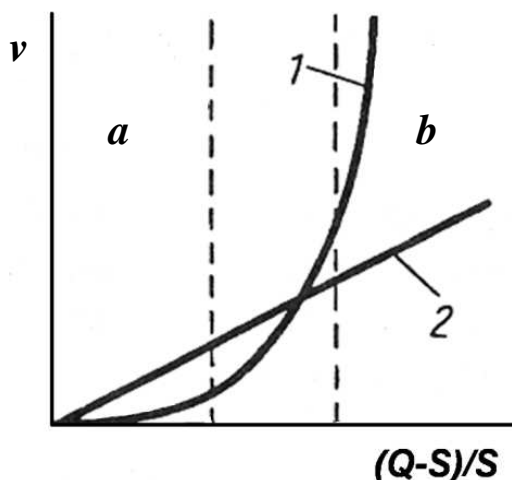


Рис. 4.1. Влияние относительного пересыщения на скорость образования зародышей (1) и скорость роста кристаллов (2): *a* – область роста кристаллов (условия для формирования кристаллических осадков); *b* – область образования зародышей (условия для формирования аморфных осадков)

Если же скорость образования центров кристаллизации будет превышать скорость роста кристаллов, то образуется большое число мелких кристаллов. Для уменьшения числа центров кристаллизации необходимо уменьшить степень пересыщения, т. е. уменьшить концентрацию  $Q$  и увеличить растворимость  $S$ .

В ходе анализа важно создать условия для получения крупнокристаллических осадков, которые являются более чистыми, чем мелкокристаллические или аморфные. Они имеют менее развитую поверхность, адсорбируют меньше примесей и легко фильтруются.

**Осаждение кристаллических осадков** проводят:

- из горячих разбавленных растворов;
- медленно при интенсивном непрерывном перемешивании добавляя раствор осадителя, избегая локальных пересыщений;
- добавляя в раствор перед осаждением вещества, несколько повышающие растворимость осадка (например, кислоту);
- оставляя мелкокристаллические осадки ( $\text{BaSO}_4$ ) *созревать* под маточным раствором на некоторое время (при этом происходит рост более крупных кристаллов за счет растворения мелких).

Медленное поступление ионов осадителя может быть достигнуто осаждением из гомогенного раствора (*методом возникающих реагентов*). Оно осуществляется несколькими способами: регулированием pH, испарением растворителя, генерированием аниона осадителя, синтезом реагента-осадителя (табл. 4.1, осаждение  $\text{Ca}^{2+}$ ).

**При осаждении аморфных осадков** особое внимание обращают на предотвращение образования коллоидов и получение более плотных осадков, меньше адсорбирующих примеси.

С этой целью осаждение ведут:

- из концентрированных растворов добавлением концентрированных растворов осадителей;
- из горячих растворов, быстро добавляя раствор осадителя;
- добавляя перед осаждением достаточное количество электролита-коагулянта для предотвращения коллоидообразования.

По окончании осаждения к раствору с осадком приливают около  $100 \text{ см}^3$  горячей воды, в результате чего часть посторонних адсорбированных ионов переходит в раствор, и осадок становится более чистым. *Аморфные осадки в отличие от кристаллических фильтруют и промывают сразу после осаждения*, так как при стоянии

осадок уплотняется, что затрудняет его промывание.

**При выборе осадителя** учитывают его *летучесть*, важную для удаления при прокаливании; *количество осадителя* берут с избытком, в 1,5 – 2 раза больше рассчитанного по уравнению реакции (для уменьшения растворимости осадка).

### **Фильтрование и промывание осадков**

**Фильтрование** позволяет отделить осадок от раствора, отмыть его от остатков маточного раствора и сорбированных примесей. Выбор материала фильтра зависит от свойств и структуры осадка, размера частиц, температуры дальнейшей его обработки.

Стеклянные фильтры (воронки или тигли) с фильтрующей пористой стеклянной пластинкой выдерживают нагревание до 150°C. Фарфоровые фильтрующие тигли и тигли Гуча выдерживают прокалывание выше 500 °С. Прокалывание при 1000 – 1200°C проводят в кварцевых или платиновых тиглях.

Фильтрование осадков, требующих для перевода в ГФ высокотемпературной обработки, ведут, как правило, через бумажные беззольные фильтры. Содержание золы в них уменьшено специальной обработкой фильтрованной бумаги, и масса образующейся при сжигании золы известна для каждого фильтра (0,00003 – 0,0007 г, что значительно меньше точности взвешивания).

Таблица 4.2

### **Характеристики бумажных фильтров**

<b>Классификация фильтров (лента)</b>	<b>Скорость фильтрования, см<sup>3</sup>/мин</b>	<b>Область применения</b>
Обеззоленные: медленнофильтрующие (синяя)	10	Для тонкодисперсных осадков типа BaSO <sub>4</sub>
среднефильтрующие (белая)	20	Для осадков типа ZnCO <sub>3</sub>
быстрофильтрующие (красная)	40	Для осадков типа Fe(OH) <sub>3</sub>
Обезжиренные (желтая)	20	При анализе жиров и восков

**Промывание осадков** ведут для удаления маточного раствора из пор осадка и сорбированных примесей с поверхности осадка и фильтра. Для уменьшения растворимости в промывную жидкость добавляют ион-осадитель. После основного промывания осадок промывают минимальным объемом промывной жидкости без оса-

дителя, или воды, или органических растворителей (ацетон, спирт, эфир). При промывании аморфных осадков неорганической природы во избежание пептизации добавляют электролиты-коагулянты.

Гравиметрический анализ завершают высушиванием или прокаливанием полученного на фильтре осадка, помещая его в предварительно прокаленный и взвешенный тигель. Перед прокаливанием проводят *обугливание* фильтра при сравнительно невысокой температуре (300 – 400° С), избегая воспламенения. Прокаленный при соответствующей температуре муфельной печи тигель охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Последние операции повторяют до постоянной массы тигля (расхождения взвешиваний на аналитических весах не более 0,0002 г).

### ***Расчеты в гравиметрическом анализе***

Массу определяемого компонента  $m(A)$  и его массовую долю  $w(A)$  (%) рассчитывают по формулам пособия [1]:

$$m(A) = F \cdot m(B); \quad (4.1)$$

$$w(A) = m(B) \cdot F \cdot 100 / m_a \quad (4.2)$$

В приведенных формулах  $F$  – *гравиметрический фактор* (*аналитический множитель, фактор пересчета*). Он показывает массу определяемого компонента (г), соответствующую 1 г ГФ. При вычислении  $F$  необходимо учитывать *стехиометрические коэффициенты* ( $a$  и  $b$ ) в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы (число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым).

$$F = \frac{a \cdot M(A)}{b \cdot M(B)}. \quad (4.3)$$

Например, гравиметрический фактор при определении магния в виде ГФ  $Mg_2P_2O_7$  равен:

$$F = \frac{2M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)} = \frac{2 \cdot 24.31}{226.6} = 0,2184.$$

*Чем меньше значение  $F$ , тем ниже относительная погрешность и выше чувствительность гравиметрических определений.*

С учетом рекомендованной массы гравиметрической формы  $m(B)$ , величину  $F$  и ориентировочное содержание компонента  $A$  в пробе ( $w(A)$ , %), можно оценить массу навески образца по формуле:

$$m_a = \frac{m(B) \cdot F}{w(A)} 100. \quad (4.4)$$

### ***Достоинства и ограничения гравиметрического метода***

Гравиметрия – один из наиболее универсальных методов, применяемых для определения практически любого элемента. На основании данных гравиметрического элементного анализа может быть установлена формула анализируемого соединения. Гравиметрия является абсолютным методом, не требующим образцов сравнения (эталонов). Характеризуется высокой точностью: погрешность результатов анализа обычно составляет 0,05 – 0,2 %.

Существенным недостатком гравиметрического метода является длительность определений (иногда несколько десятков часов), невысокая селективность анализа, связанная с отсутствием соответствующих реагентов на большинство ионов.

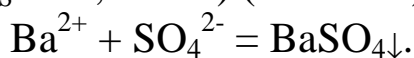
### ***Лабораторный практикум по гравиметрии***

В практикуме по гравиметрии студенты должны *усвоить правила взвешивания на аналитических весах и основные операции гравиметрического метода*, техника которых подробно изложена в [2]. При выполнении лабораторных работ помимо аналитических весов используется следующее оборудование: стаканчики для взятия навески, штатив с кольцом, воронка, беззольные фильтры, химические стаканы вместимостью 100 – 200 см<sup>3</sup>, промывалка, стеклянная палочка с резиновым наконечником, фарфоровый тигель, тигельные щипцы, муфельная печь, эксикатор, электроплитка и др.

### **Определение бария в растворимых солях**

***Задачи работы:*** освоение операций гравиметрического метода анализа; определение массовой доли бария в BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O с примесью NaCl.

***Сущность определения.*** Барий осаждают раствором серной кислоты из нагретого слабокислого раствора в виде кристаллического осадка BaSO<sub>4</sub> ( $K_S^0 = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ) (табл. 4.1):



Осадок прокаливают в муфельной печи при 800°C. ГФ является также BaSO<sub>4</sub> ( $F_{\text{Ba}} = 0,5884$ ).



**Растворы реагентов:** серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 М; азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 2 М; соляная кислота,  $\text{HCl}$ , 2 М; нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , 1%; дистиллированная вода.

**Методика выполнения анализа.** Предварительно проводят расчет навески анализируемого вещества по формуле (4.4) или по уравнению реакции, учитывая, что масса ГФ для мелкокристаллического осадка сульфата бария должна быть около 0,4 г, а содержание бария в анализируемой пробе около 55 %. Затем, используя часовое стекло или сухой чистый стаканчик, взвешивают на аналитических весах точную навеску  $m_a$  анализируемой соли  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с примесью  $\text{NaCl}$  (по разности двух взвешиваний).

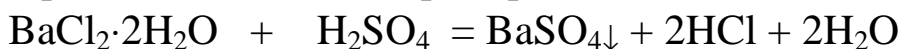
Результаты взвешивания заносят в лабораторный журнал:

$m_1$  – масса пустого стаканчика (тары), г;

$m_2$  – масса стаканчика с навеской соли для анализа, г;

$m_a = (m_2 - m_1)$  – масса анализируемой пробы соли, г.

Расчет объема осадителя (1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) проводят по уравнению реакции, исходя из пропорции:



1 моль            –    1 моль

$$m_a(\text{г})/244,3(\text{г/ моль}) - 1(\text{моль/ дм}^3) \cdot V(\text{дм}^3).$$

На практике берут двукратный объем осадителя, то есть  $2 \cdot V \cdot 10^{-3}, \text{см}^3$  1 М раствора серной кислоты.

**Растворение пробы и осаждение бария.** Навеску анализируемой соли количественно переносят в химический стакан вместимостью 150 – 200  $\text{см}^3$  и растворяют в дистиллированной воде, смывая из тары в стакан все крупинки струей воды из промывалки. Общий объем воды для растворения составляет 80 – 100  $\text{см}^3$ . Помешивая стеклянной палочкой, растворяют вещество, добавляют 2 – 3  $\text{см}^3$  2 М раствора  $\text{HCl}$  и нагревают раствор почти до кипения. В другом стакане готовят горячий разбавленный раствор осадителя, добавляя к 20 – 30  $\text{см}^3$  дистиллированной воды рассчитанный двукратный объем  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Горячий осадитель добавляют к горячему раствору хлорида бария по каплям (по стеклянной палочке), при перемешивании. По окончании осаждения стакан для защиты от пыли прикрывают листом бумаги, прокалывая отверстие для палочки и оставляя ее в стакане «прислоненной» к стенке напротив носика. Накрытый стакан с осадком под маточным раствором оставляют для

созревания осадка до следующего занятия.

*Фильтрование и промывание осадка.* До фильтрования проверяют полноту осаждения, добавляя к прозрачной жидкости над осадком 1 – 2 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В случае появления мути надо снова добавить 2 – 3  $\text{см}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, дав осадку отстояться, снова проверить полноту осаждения. Для фильтрования используют плотный беззольный фильтр (синяя лента). Фильтр подгоняют к воронке, смачивают дистиллированной водой, помещают воронку в кольцо штатива, подставляют под воронку пустой стакан и по стеклянной палочке декантируют маточный раствор через фильтр, не касаясь фильтра палочкой и следя за ее положением. Параллельно в отдельном стакане готовят промывную жидкость, добавляя к 150  $\text{см}^3$  дистиллированной воды 1 – 2  $\text{см}^3$  1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Когда с осадка будет слита почти вся жидкость, его промывают 3 – 4 раза декантацией, приливая по 15 – 20  $\text{см}^3$  промывной жидкости. По окончании декантации осадок количественно переносят («перемывают») на фильтр: оставшиеся на стенках стакана частицы осадка снимают резиновым наконечником стеклянной палочки, завершая очистку стакана и палочки кусочками беззольного фильтра, которые присоединяют к общему осадку. Промывание осадка на фильтре продолжают до отрицательной реакции на ионы  $\text{Cl}^-$  (проверка с нитратом серебра с собранными в отдельную пробирку промывными водами).

*Высушивание и прокаливание осадка.* Фильтр с осадком осторожно снимают с воронки, складывают по схеме, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно подсушивают на плитке. При помощи тигельных щипцов помещают тигель в муфельную печь, осторожно озоляют, не допуская воспламенения, и прокаливают при 800 – 900° С в течение 20 – 30 мин (пока осадок не побелеет и не исчезнет углистый налет со стенок тигля). Затем тигель с осадком помещают в эксикатор, где охлаждают до комнатной температуры, и взвешивают. Для получения постоянной массы ГФ операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют по 20 мин 2 – 3 раза (расхождения массы – не более 0,0002 г).

Результаты взвешивания заносят в лабораторный журнал:

$m_3$  – масса пустого тигля, г;

$m_4$  – масса тигля с ГФ ( $\text{BaSO}_4$ ), г;

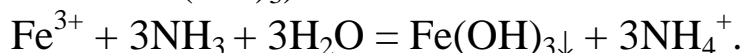
$m(B) = m(\text{BaSO}_4) = (m_4 - m_3)$  – масса ГФ, г.

Массовую долю бария в образце соли (%) рассчитывают по формуле (4.2).

### Определение железа (III) в растворе

**Задачи работы:** ознакомление с условиями осаждения аморфных осадков; определение содержания железа (III) (г) в контрольном растворе методом гравиметрии.

**Сущность определения.** Железо (III) осаждают аммиаком (табл. 4.1) в виде аморфного гидроксида железа ( $K_S^0 = 6,3 \cdot 10^{-38}$  для свежееосажденного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ):



ОФ  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  переводят в ГФ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $F_{\text{Fe}} = 0,6994$ ) путем прокаливания в муфельной печи при 800-900°C:



При наличии в растворе железа (II) его переводят в железо (III), окисляя азотной кислотой.

**Растворы реагентов:** азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 2,0 М; соляная кислота,  $\text{HCl}$ , концентрированная; аммиак,  $\text{NH}_3$ , 25% или 1:1; нитрат аммония,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2%; нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 1%; дистиллированная вода.

**Методика выполнения анализа.** Анализируемый раствор солянокислого железа, содержащий до 0,06 г железа (III) ( $\text{FeCl}_3$ ), помещают в химический стакан вместимостью  $\sim 150 \text{ см}^3$ , подкисляют раствором азотной кислоты (15 – 20 капель) и нагревают до начала кипения. Параллельно с этим в другом стакане нагревают до кипения дистиллированную воду. В горячий анализируемый раствор при помешивании стеклянной палочкой быстро добавляют концентрированный раствор аммиака до темно-бурого окрашивания раствора. Далее осторожно по каплям при перемешивании добавляют раствор аммиака 1:1 до появления слабого, но явного запаха аммиака. В случае полного осаждения железа после прекращения перемешивания должны наблюдаться четкое отделение осадка от раствора и прозрачная жидкость над осадком. Полноту осаждения проверяют осторожным добавлением одной-двух капель раствора аммиака. При достижении полноты осаждения в месте попадания капли осадителя должна отсутствовать муть. После этого к анализируемому раствору с осадком добавляют 30 – 50  $\text{см}^3$  горячей воды,

перемешивают стеклянной палочкой, дают отстояться 5–7 мин и приступают к фильтрованию и промыванию осадка, используя фильтр средней плотности (красная или белая лента).

Промывание проводят 3–4 раза раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  методом декантации. После этого осадок количественно переносят на фильтр: оставшиеся на стенках стакана частицы осадка снимают резиновым наконечником стеклянной палочки, завершая очистку стакана и палочки кусочками беззольного фильтра, которые присоединяют к общему осадку. Осадок на фильтре промывают горячей водой до исчезновения хлорид-ионов (проверка: собирают последние промывные воды в пробирку, подкисляют 2 М азотной кислотой и добавляют нитрат серебра – не должна появляться муть). Последнее промывание проводят горячим раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

После того, как осадок количественно собран на фильтре и промыт, его вместе с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно подсушивают на плитке. При помощи тигельных щипцов помещают тигель в муфельную печь, осторожно озоляют, не допуская воспламенения, и прокаливают при 800 – 900 °С в течение 20–30 мин. После прокаливания тигель с осадком помещают в эксикатор, где охлаждают до комнатной температуры, и взвешивают. Для получения постоянной массы ГФ операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют по 20 мин 2–3 раза (расхождения массы – не более 0,0002 г).

Результаты взвешивания заносят в лабораторный журнал:

$m_1$  – масса пустого тигля, г;

$m_2$  – масса тигля с ГФ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), г;

$m(B) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = (m_2 - m_1)$  – масса ГФ, г.

Рассчитывают содержание железа  $m(\text{Fe})$  по формуле (4.1) и относительную погрешность анализа (раздел 6.3).

### ***Контрольные вопросы***

1. На чем основана классификация методов гравиметрии?
2. В чем сущность гравиметрических определений по методу осаждения, по методу отгонки?
3. Укажите основные этапы анализа в гравиметрии. Объясните их назначение и технику выполнения.
4. Как проводят выбор осадителя? Как рассчитывают его количество?

5. Какие требования предъявляют к осаждаемой и весовой формам?
6. В каких условиях ведут осаждение кристаллических осадков?
7. В каких условиях ведут осаждение аморфных осадков?
8. В чем состоит преимущество гомогенного осаждения?
9. Какими соображениями руководствуются при выборе промывной жидкости для аморфных и кристаллических осадков?
10. Какую роль играет индифферентный электролит при промывании аморфных осадков?
11. Что такое беззольные фильтры? Какие виды фильтров применяют в гравиметрическом анализе? Чем обусловлен их выбор?
12. Как вычисляют гравиметрический фактор?
13. Как влияет гравиметрический фактор на чувствительность анализа?
14. Каковы достоинства и ограничения метода гравиметрии?
15. Почему гравиметрию считают безэталонным методом?

## 4.2. Титриметрические методы

*Титриметрия* или *титриметрические методы* количественного анализа основаны на точном измерении объема раствора реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Раствор реактива (*титрант, рабочий раствор*) должен при этом иметь точную концентрацию. Она может быть получена при его приготовлении (рабочий раствор с приготовленным титром или первичный стандартный раствор), либо установлена по другому раствору с точно известной концентрацией (рабочий раствор с установленным титром или вторичный стандартный раствор).

*Титр (Т)* – способ выражения концентрации раствора, показывающий массу растворенного вещества (г) в 1 мл ( $1\text{ см}^3$ ) раствора. Процесс постепенного добавления титранта к раствору определяемого вещества называют *титрованием*. Момент, когда рабочий раствор **В** и определяемое вещество **А** прореагируют между собой в строго эквивалентных количествах, называют *точкой эквивалентности* (ТЭ). В таком случае справедлив *закон эквивалентов*, составляющий основу расчетов в титриметрии:

$$n(A) = n(B). \quad (4.5)$$

Для установления конечной точки титрования (КТТ), по возможно-

сти наиболее близкой к ТЭ, используют изменение либо окраски индикатора, либо физического свойства раствора.

К реакции титрования предъявляются следующие требования:

1) строгая стехиометричность, отсутствие побочных реакций;

2) высокая скорость;

3) практическая необратимость ( $K_p \geq 10^7$ );

4) наличие подходящего индикатора или другого способа фиксирования ТЭ.

Обычное оборудование, используемое в титриметрии: мерные колбы для приготовления растворов; пипетки для точного измерения объема раствора при перенесении в другой сосуд; штатив с бюреткой для измерения объема титранта; конические колбы для титрования; склянки с индикаторами.

Титриметрические методы характеризуются быстротой анализа, простотой оборудования, возможностью автоматизации определения. Чувствительность индикаторных методов титриметрии составляет  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, относительная погрешность более 0,1 %.

### ***Классификации методов в титриметрии***

Методы титриметрии разделяют на 4 группы в соответствии с типом реакции (видом химического равновесия), в каждой из которых выделяют отдельные группы по названию применяемых титрантов (табл. 4.3).

Кроме того, в титриметрии используют разные приемы титрования. Соответственно различают методы *прямого, обратного титрования, титрования заместителя и реверсивного титрования*.

При *прямом титровании* титрант ***B*** непосредственно добавляют из бюретки к титруемому веществу ***A***. Прием используют только при выполнении всех требований к реакции титрования. В случае их невыполнения или в практических целях используют прием *обратного титрования*, для осуществления которого необходимы два рабочих раствора: ***B*<sub>1</sub>** и ***B*<sub>2</sub>**. Первый добавляют к определяемому веществу ***A*** в избытке, а остаток ***B*<sub>1</sub>** оттитровывают рабочим раствором ***B*<sub>2</sub>** для определения не прореагировавшего раствора ***B*<sub>1</sub>** (работа 4.10). В этом случае количество эквивалентов вещества ***A*** рассчитывают по разности количества эквивалентов двух рабочих растворов:

$$n(A) = n(B_1) - n(B_2). \quad (4.6)$$

## Важнейшие методы химического титриметрического анализа

Метод титрования, разновидности метода	Растворы титрантов	Индикаторы для установления КТТ	Вещества, определяемые прямым титрованием
<b>Кислотно-основное</b>			
1) ацидиметрия	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	метиловый красный, метиловый оранжевый, бромкрезоловый зеленый	основания, соли: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa
2) алкалиметрия	NaOH, KOH	фенолфталеин, бромтимоловый синий	кислоты, соли: NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , RNH <sub>3</sub> Cl
<b>Редоксиметрия</b>			
1) перманганатометрия	KMnO <sub>4</sub>	окраска KMnO <sub>4</sub>	Fe <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и др.
2) иодометрия	I <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	крахмал (1% р-р)	окислители и восстановители
3) дихроматометрия	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	дифениламин, ферроин и др.	восстановители
4) броматометрия	KBrO <sub>3</sub> , (+KBr)	метиловый оранжевый	фенол, оксифенинолин и др.
<b>Комплексометрия</b>			
Комплексонометрия	ЭДТА	Металлохромные: эриохром, мурексид и др.	катионы, реагирующие с ЭДТА
<b>Осадительное</b>			
(аргентометрия):			
1) метод Мора	AgNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> (pH ~ 5,5)
2) метод Фаянса	AgNO <sub>3</sub>	Флуоресцентные: эозин, флуоресцеин	Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> (pH ≤ 7)
(тиоцианатометрия):			
3) метод Фольгарда	NH <sub>4</sub> SCN (AgNO <sub>3</sub> )	Ионы Fe <sup>3+</sup> в кислой среде	Прямое: Ag <sup>+</sup> Обратное: Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , SCN <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

*Прием титрования заместителя* используют при отсутствии подходящего индикатора, при несоблюдении стехиометричности, при медленном протекании реакции, при невозможности прямого титрования. В этом случае к определенному объему вещества *A* добавляют избыток вспомогательного реагента, стехиометрически взаимодействующего с веществом *A*, а получающийся в эквивалентном количестве продукт реакции оттитровывают рабочим раствором *B*. Закон эквивалентов при этом имеет выражение, как при прямом титровании:

$$n(A) = n(B).$$

Также выражается закон эквивалентов и при *реверсивном титровании* (например, в случае нестойкого в кислой среде вещества *A*). Раствор определяемого вещества *A* при этом служит титрантом (заливают в бюретку), а титруют им точно измеренный объем рабочего раствора *B*, добавляя в колбу для титрования необходимые вещества, например, кислоту.

Титриметрические методы различают также по способам титрования: метод *отдельных навесок* и метод *пипетирования* или *аликвот*. В методе *аликвот* пробу (навеску или объем), содержащую определяемое вещество *A*, переводят в мерную колбу вместимостью  $V_{м.к.}$ , а на титрование отбирают пипеткой равные объемы  $V_n$  – аликвоты. В методе *отдельных навесок* пробу помещают в колбу для титрования, навеску растворяют и проводят титрование, фиксируя объем израсходованного титранта,  $V_B$ . Метод пипетирования является более экспрессным и менее трудоемким, но и менее точным, чем метод отдельных навесок. Расчетные формулы для разных приемов и способов титрования приведены в табл. 4.4.

### **Способы выражения концентрации растворов в титриметрии**

➤  $T(B)$  – *титр* раствора вещества *B*, г/см<sup>3</sup> – показывает массу вещества *B* в одном миллилитре раствора:

$$T(B) = m(B) / V(B). \quad (4.7)$$

$T(B)$  удобен при приготовлении первичных стандартных растворов в мерной колбе по точной навеске чистого вещества *B*.

➤  $T(B/A)$  – *титр* рабочего раствора *B* по определяемому веществу *A*, г/см<sup>3</sup> – показывает, какая масса вещества *A* эквивалентна одному миллилитру рабочего раствора *B*. Например,  $T(KMnO_4/Fe) =$



0,001396 г/см<sup>3</sup> означает, что 1 см<sup>3</sup> такого раствора КМnО<sub>4</sub> эквивалентен (оттитровывает) 0,001396 г Fe. Такой способ выражения концентрации удобен при серийных анализах, поскольку:

$$m(A) = V(B) \cdot T(B/A). \quad (4.8)$$

- $c(B)$  – молярная концентрация раствора вещества  $B$ , моль/дм<sup>3</sup>;
- $c(f_{\text{экв.}}B)$  – молярная концентрация эквивалента вещества  $B$ , моль/дм<sup>3</sup>:

$$c(f_{\text{экв.}}B) = n(f_{\text{экв.}}B)/V(B) \quad (4.9)$$

наиболее широко используется в расчетах, поскольку все расчеты в титриметрии связаны с законом эквивалентов и понятием эквивалент. Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества, которая в данной реакции равноценна (эквивалентна) одному иону водорода или одному электрону. Дробь, показывающую, какая часть молекулы или иона является эквивалентом, называют фактором эквивалентности  $f_{\text{экв.}}$ . Молярная масса эквивалента вещества – это масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества. Например, для вещества  $B$ :

$$M(f_{\text{экв.}}B) = f_{\text{экв.}}(B) \cdot M(B). \quad (4.10)$$

Молярная масса эквивалента вещества может быть различной, в зависимости от протекающей реакции с его участием.

От одного наиболее широко используемого способа выражения концентрации можно перейти к другому:

$$c(B) = T(B) \cdot 1000/M(B); \quad (4.11)$$

$$c(f_{\text{экв.}}B) = T(B) \cdot 1000/M(f_{\text{экв.}}B); \quad (4.12)$$

$$T(B/A) = T(B) \cdot M(f_{\text{экв.}}A)/M(f_{\text{экв.}}B); \quad (4.13)$$

$$c(f_{\text{экв.}}B) = T(B/A) \cdot 1000/M(f_{\text{экв.}}A). \quad (4.14)$$

В текстах методик разрешаются сокращенные обозначения, например 0,025 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,025 молярный раствор Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) или 0,050 н. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,050 нормальный раствор Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, т. е. в одном литре раствора содержится 0,050 моль эквивалента вещества Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

В анализе чаще всего пользуются рабочими растворами с концентрациями 0,005 – 0,1 моль/дм<sup>3</sup> для уменьшения ошибки титрования от лишней или недостающей капли титранта.

**Формулы для расчета массы определяемого вещества  
по молярной концентрации эквивалента рабочего раствора  
и его расходу при титровании**

Прием титрова- ния	Расчетная формула для $m(A)$ , г	Способ титрования
прямое и заместителя	$m(A) = \frac{c(f_{\text{экв.}B}) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{экв.}A})}{1000} \quad (4.15)$	отдельных навесок
	$m(A) = \frac{c(f_{\text{экв.}B}) \cdot V(B) \cdot M(f_{\text{экв.}A}) \cdot V_{\text{МК}}}{1000 \cdot V_n} \quad (4.16)$	пипетирова- ния (аликвот)
обратное («по остатку, по избытку»)	$m(A) = \frac{[c(f_{\text{экв.}B_1}) \cdot V(B_1) - c(f_{\text{экв.}B_2}) \cdot V(B_2)] \cdot M(f_{\text{экв.}A})}{1000} \quad (4.17)$	отдельных навесок
	$m(A) = \frac{[c(f_{\text{экв.}B_1}) \cdot V(B_1) - c(f_{\text{экв.}B_2}) \cdot V(B_2)] \cdot M(f_{\text{экв.}A}) \cdot V_{\text{МК}}}{1000 \cdot V_n} \quad (4.18)$	пипетирова- ния (аликвот)

Расчет массовой доли (%) определяемого вещества  $A$  в навеске анализируемого вещества ( $m_a$ ) проводят по формуле:

$$w(A) = m(A) \cdot 100 / m_a. \quad (4.19)$$

#### 4.2.1. Метод кислотно-основного титрования (нейтрализации)

Метод кислотно-основного титрования основан на реакции нейтрализации. Он позволяет определять содержание кислот или оснований в растворе, причем роль таких кислот и оснований могут играть гидролизующиеся соли и амфолиты (табл. 4.3). Основными рабочими растворами, применяемыми в методе нейтрализации, являются растворы сильных кислот (соляной, серной и др.) и щелочей. В качестве индикаторов (с интервалом рН перехода окраски) наиболее часто используются: метилоранж (3,1 – 4,4), бромкрезоловый зеленый (3,9 – 5,4), метиловый красный (4,4 – 6,2), бромтимоловый синий (6,0 – 7,6), тимоловый синий (тимолфталейн) (8,0 – 9,6), фенолфталеин (8,2 – 9,8). Метод *ацидиметрии* – метод титрования растворами сильных кислот. В методе *алкалиметрии* используют рабочие растворы щелочей.

В практикуме по титриметрии необходимо усвоить технику работы с мерной посудой и подготовки ее к работе.

## Приготовление и стандартизация рабочих растворов

**Приготовление ~ 0,1 М рабочего раствора HCl.** Разбавленный раствор HCl готовят из концентрированного раствора с плотностью  $\rho \approx 1,18 \text{ г/см}^3$  (массовая доля  $w = 36,2 \%$ ) путем его разбавления до заданного объема в мерной колбе ( $V_{\text{МК}}$ ). Необходимый объем концентрированного раствора  $V(\text{HCl})$  рассчитывается по формуле:

$$V(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{МК}} \cdot M(\text{HCl}) \cdot 100}{1000 \cdot \rho \cdot w}, \text{ см}^3$$

Рассчитанный объем HCl отмеряют мерным цилиндром и переносят в мерную колбу объемом  $V_{\text{МК}}$ , доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Поскольку точное значение плотности кислоты неизвестно, концентрацию приготовленного раствора следует устанавливать. Поэтому рабочий раствор HCl является вторичным стандартным раствором или рабочим раствором с установленным титром ( $f_{\text{ЭКВ.}}(\text{HCl}) = 1$ ).

**Приготовление первичного стандартного раствора буры.** Перекристаллизованный тетраборат натрия (бура) имеет состав, соответствующий химической формуле  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 381,4$ ), т. е. удовлетворяет требованиям к веществам, используемым для приготовления первичных стандартных растворов. Для получения раствора можно использовать запаянную в ампулу навеску чистого вещества – фиксанал или «стандарт–титр», точно соответствующую определенному его количеству, чаще всего 0,1000 моль эквивалентов. Количественно переводя содержимое ампулы в мерную колбу, например, на  $1000 \text{ см}^3$ , получают раствор с концентрацией  $c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$ .

В данной работе раствор буры с точной концентрацией готовят по навеске чистого вещества:

- 1) задаются объемом мерной колбы  $V_{\text{МК}}$  ( $\text{см}^3$ ) и  $c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ , например,  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ;
- 2) рассчитывают необходимую навеску буры по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V_{\text{МК}} \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{1000}, \text{ г};$$

3) берут близкую навеску  $m_{\text{буры}}$  на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой, вычисляя её как разность двух взвешиваний:

$$m_{\text{буры}} = m_{\text{буры} + \text{тары}} - m_{\text{тары}},$$

растворяют в химическом стакане в 20–25 см<sup>3</sup> горячей воды, охлаждают и количественно переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>.

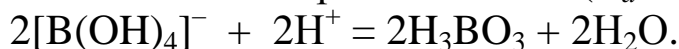
Рассчитывают точную концентрацию буры,  $c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ , используя приведенную выше формулу, или последовательно формулы (4.7) и (4.12), подставляя в них свои данные.

### **Стандартизация рабочего раствора HCl по раствору буры**

**Сущность определения.** При растворении в воде тетраборат натрия дает щелочную реакцию среды вследствие гидролиза. Разбавленный раствор тетрабората натрия рассматривают как буферный раствор, состоящий из борной кислоты и сопряженного основания (тетрагидроксоборат аниона), обуславливающего щелочную среду:



При титровании раствором HCl равновесие гидролиза смещается в сторону образования слабой борной кислоты ( $K_a = 6,4 \cdot 10^{-10}$ ):



Суммарно титрование тетрабората натрия сильной кислотой можно представить уравнением:



**Ход анализа.** Для выполнения определения бюретку заполняют рабочим раствором HCl, пипеткой отбирают аликвоту приготовленного раствора буры ( $V_n = 15,00 \text{ см}^3$  или другой) и переносят в коническую колбу для титрования, добавляют туда же 1 – 2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют до перехода желтой окраски в оранжевую. Расход кислоты отмечают по бюретке с точностью до 0,02 см<sup>3</sup>. Титрование повторяют не менее трех раз, и, если расхождение объема HCl не превышает 0,1 см<sup>3</sup> (~ двух капель), вычисляют  $\bar{V}(\text{HCl})$  и рассчитывают молярную концентрацию раствора HCl (моль/дм<sup>3</sup>) по закону эквивалентов (формула (4.5)):

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot V_n}{\bar{V}(\text{HCl})}.$$

**Примечание.** При титровании с метиловым оранжевым удобно пользоваться «свидетелем», т. е. раствором, который имеет окраску, до которой следует титровать исследуемый раствор. Для приготовления свидетеля в коническую колбу для титрования вносят мерным цилиндром  $\sim 40 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, 1 – 2 капли индикатора метилового оранжевого и 1 – 2 капли титранта (HCl) – до появления оранжевой окраски.

### Определение щелочи в контрольном растворе

**Задачи работы:** освоение техники работы в титриметрии; определение массы NaOH (г) в контрольном растворе методом ацидиметрии.

**Реагенты.** Приготовленный как описано выше рабочий раствор HCl или 0,1000 М стандартный раствор HCl. Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60% -ном этаноле.

**Ход анализа.** Полученный для анализа раствор щелочи разбавляют дистиллированной водой до метки в мерной колбе вместимостью  $100,0 \text{ см}^3$  и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой  $15,00 \text{ см}^3$  в коническую колбу для титрования и титруют рабочим раствором HCl в присутствии 1 – 2 капель индикатора метилового оранжевого или фенолфталеина. Возможность использования разных индикаторов объясняется большой величиной скачка кривой титрования для реакции нейтрализации сильного основания сильной кислотой ( $\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7$ ):

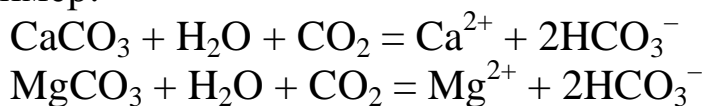


Титрование повторяют не менее трех раз и вычисляют  $\bar{V}(\text{HCl})$ . Рассчитывают содержание щелочи по формуле (4.16) и относительную погрешность анализа (раздел 6).

### Определение общей щелочности природной воды

Большая часть природных вод относится к гидрокарбонатному классу. Присутствие в воде гидрокарбонатных ( $\text{HCO}_3^-$ ) и карбонатных ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ионов, наряду с небольшим количеством свободных

ионов  $\text{OH}^-$ , а также других анионов слабых кислот, обуславливает *щелочность* воды. Основными источниками  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов в воде являются процессы выветривания и растворения карбонатных пород, например:



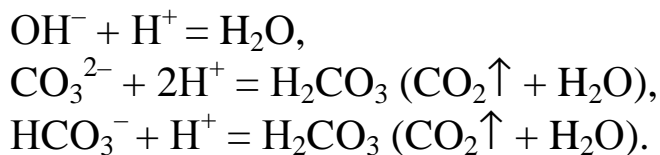
Значительные количества ионов  $\text{HCO}_3^-$  поступают с атмосферными осадками и грунтовыми водами, со сточными водами предприятий химической, силикатной, содовой промышленности и др.

Различают *три формы щелочности: свободную, карбонатную и общую*. Свободная щелочность обусловлена ионами  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Её определяют по количеству  $\text{HCl}$ , идущей на титрование пробы воды до  $\text{pH} = 8,3$ . Карбонатная щелочность зависит от наличия в воде только анионов угольной кислоты ( $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Общая щелочность обусловлена анионами всех слабых кислот органического и неорганического происхождения, присутствующими в воде, а также  $\text{OH}^-$ -ионами.

В незагрязненных пресных водах карбонатная щелочность близка к общей щелочности. Поскольку большую часть гидрокарбонатов в воде составляют гидрокарбонаты кальция и магния, то общая щелочность близка к временной или карбонатной жесткости (работа 4.19). Содержание гидрокарбонатов и карбонатов (в пересчете на  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{мг/дм}^3$ ) в речных водах: 30 – 400; в озерных – 1 – 500; в грунтовых – 150 – 300; в подземных – 150 – 900; в морских – 100 – 200; в атмосферных осадках – 30 – 100.

**Задачи работы:** ознакомление с показателями жесткости и щелочности воды; определение общей щелочности воды методом прямого ацидиметрического титрования.

**Сущность определения.** При титровании рабочим раствором  $\text{HCl}$  пробы воды, содержащей ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{OH}^-$  протекают реакции:



Если считать, что общая щелочность близка к временной жесткости, то реакции титрования можно представить уравнениями:





Следовательно, определение общей щелочности можно проводить методом ацидиметрии с индикатором метиловым оранжевым. Минимальная определяемая концентрация ионов  $\text{HCO}_3^- \sim 10 \text{ мг/дм}^3$ .

**Реагенты.** Приготовленный рабочий раствор  $\text{HCl}$  или 0,1000 М стандартный раствор  $\text{HCl}$ . Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; фенолфталеин, 0,1% -ный раствор в 60%-ном этаноле.

**Ход анализа.** Отбирают  $100 \text{ см}^3$  природной воды ( $V_n$ ) пипеткой или мерной колбой в коническую колбу для титрования, прибавляют 2–3 капли раствора метилового оранжевого и титруют из бюретки, заранее заполненной рабочим раствором  $\text{HCl}$ , до перехода желтой окраски в оранжевую. Затем нагревают колбу до кипения и кипятят 3–5 минут для удаления  $\text{CO}_2$  (влияет на оттенок окраски индикатора, затрудняя установление КТТ). После этого дотитровывают раствор до оранжевой окраски. Титрование повторяют не менее трех раз и из близких отсчетов вычисляют средний  $V(\text{HCl})$ .

Величину щелочности рассчитывают в ммоль/дм<sup>3</sup> (эквивалентов)  $\text{HCO}_3^-$  и в мг/дм<sup>3</sup> ( $\text{HCO}_3^-$ ) по формулам:

$$Ж = c_{(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) \cdot 1000}{V_n}, \text{ ммоль/дм}^3$$

$$c_m(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot \bar{V}(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCO}_3^-) \cdot 1000}{V_n}, \text{ ммоль/дм}^3$$

Объединяют несколько результатов определения  $Ж$  ( $n > 5$ ) и проводят их статистическую обработку, начиная с выявления промахов, и заканчивая указанием доверительных границ (раздел 6).

**Примечание.** Для лучшего установления КТТ следует воспользоваться «свидетелями», приготовленными следующим образом: в две колбы для титрования отмерить примерно по  $100 \text{ см}^3$  свежей дистиллированной воды, внести в обе колбы по 2–3 капли метилоранжа, после чего в одну колбу добавить 1 каплю рабочего раствора  $\text{HCl}$ . Наиболее точно будет оттитрована анализируемая проба, если в конце титрования окраска раствора будет промежуточной между окрасками двух «свидетелей».

## *Контрольные вопросы*

1. Какие принципы положены в основу классификации титриметрических методов?
2. Какие типы пипеток и бюреток используются в титриметрии, как ими пользоваться?
3. Какие требования предъявляют к реакциям прямого титрования в титриметрии?
4. Перечислите способы выражения концентрации растворов. Что такое химический эквивалент, молярная масса эквивалента, фактор эквивалентности?
5. С какими факторами связана погрешность титриметрических методов?
6. Как изменяется выражение закона эквивалентов для разных приемов титрования?
7. Как связаны между собой титр и молярная концентрация эквивалента?
8. Дайте определение первичного и вторичного стандарта. Перечислите требования, предъявляемые к первичным стандартам. Что такое фиксанал?
9. Изложите сущность метода пипетирования и метода отдельных навесок. Как рассчитать результаты титрования в этих методах?
10. Что такое титр по определяемому веществу? В каких случаях им удобно пользоваться?
11. Что такое точка эквивалентности, конечная точка титрования?
12. На основании чего проводится выбор индикаторов?
13. Дайте краткую характеристику метода нейтрализации.
14. Приведите примеры использования разных приемов титрования в методе нейтрализации.
15. Укажите рабочие растворы метода нейтрализации и способы их приготовления.
16. Какие вещества используют для приготовления первичных стандартных растворов в методе ацидиметрии и алкалиметрии?
17. Каковы предельные значения кислотности (основности), при которых возможно прямое титрование (наблюдается скачок титрования)? Покажите их на примерах.
18. Какие реакции протекают при определении смеси  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



19. Укажите точки эквивалентности при титровании NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и индикаторы, применяемые для их фиксирования.
20. Опишите методы определения ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> при совместном присутствии.
21. Как провести индентификацию и определение индивидуальных веществ или возможных смесей по данным ацидиметрии в системе щелочь, карбонат, гидрокарбонат?
22. Объясните происхождение щелочности, временной жесткости воды и сущности их определения методом кислотно-основного титрования.

#### 4.2.2. Методы окислительно-восстановительного титрования (редоксиметрии)

Методы редоксиметрии основаны на изменении потенциала окислительно-восстановительной системы в ходе титрования вследствие изменения концентрации окисленной и восстановленной форм реагирующих веществ. Полнота протекания реакции зависит от разности стандартных (или формальных) потенциалов редокс-пар. Для реакции в общем виде в стандартных условиях:

$$n_1\text{Ox}_1 + n_2\text{Red}_2 = n_1\text{Red}_1 + n_2\text{Ox}_2$$

$$\lg K^0 = \frac{(E_1^0 - E_2^0) \cdot n}{0,059} = \frac{\Delta E^0 \cdot n}{0,059},$$

где  $n$  – общее количество электронов, участвующих в реакции.

Если при  $n_1 = n_2 = n$  необходима  $K^0$  не менее  $10^8$  (для полноты превращения исходных веществ в продукты реакции на 99,99 %), а  $\lg K$  не менее 8, то очевидно, что необходимая разность стандартных потенциалов  $\Delta E^0$  зависит от числа электронов, участвующих в реакции:

$$\frac{\Delta E^0 \cdot n}{0,059} \geq 8; \quad \Delta E^0 \cdot n \geq 0,472;$$

то есть при  $n = 1$   $\Delta E^0 \geq 0,472$  В; при  $n = 2$   $\Delta E^0 \geq 0,236$  В и т. д.

Чем выше величина  $E_1^0$  титранта – окислителя, тем большее число восстановителей можно оттитровать с его помощью.

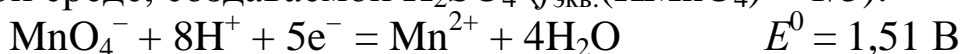
Вычисление молярной массы эквивалента в редоксиметрии производят путем деления молярной массы на число электронов, участвующих в полуреакции окисления или восстановления.

Индикаторы, используемые в редоксиметрии, делят на две группы: специфические и редокс-индикаторы. Специфические ин-

дикаторы образуют окрашенное соединение с окисленной или с восстановленной формой редокс-пары (например, крахмал). Окраска редокс-индикаторов зависит от величины электродного потенциала, изменяющегося при титровании (например, дифениламин). Классификация наиболее широко используемых методов редокс-метрии по названию рабочих растворов приведена в табл. 4.3.

### Перманганатометрическое определение Fe(II) в контрольном растворе

*Перманганатометрия* – это метод титрования рабочим раствором  $\text{KMnO}_4$ . Чаще всего реакцию титрования проводят в сильнокислой среде, создаваемой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $f_{\text{экв.}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$ ):



В присутствии  $\text{HCl}$  и ионов  $\text{Cl}^-$  необходимы меры предосторожности во избежание ошибок, связанных с образованием летучего  $\text{Cl}_2$ .

Реальный процесс восстановления перманганата в кислой среде является многостадийным, с образованием промежуточных степеней окисления марганца:  $\text{Mn(VI)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Mn(III)}$ , которые также участвуют в химических взаимодействиях.

Высокое значение  $E^0$  пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  в кислой среде позволяет проводить прямое титрование многих восстановителей, в том числе,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , щавелевой кислоты ( $E_{2\text{CO}_2, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 = -0,47 \text{ В}$ ) и железа (II) ( $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$ ).

Перманганатометрическое определение окислителей проводят, используя приемы: а) обратного титрования, применяя в качестве второго рабочего раствора ( $B_2$ ) либо сульфат железа (II), либо щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; б) титрования восстановленной формы анализируемого компонента (например,  $\text{Fe(III)}$  переводят в  $\text{Fe(II)}$ ), т. е. титрования заместителя. В анализе воды определяют «перманганатный индекс» – суммарное содержание окисляемых перманганатом веществ в воде.

Метод перманганатометрии можно использовать и для определения веществ, не проявляющих окислительно-восстановительных свойств, в частности, ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , реагирующих с  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (при анализе на содержание  $\text{Ca}$  почвы, минералов, биологических мате-

риалов и др.). В этих случаях применяют обратное или заместительное титрование.

Для фиксирования КТТ в методе используют свойство  $\text{KMnO}_4$  окрашивать раствор в розовый цвет от одной избыточной капли (титрование без внешнего индикатора). Окраска не должна исчезать в течение 30 сек. Исчезновение окраски связано с разложением избытка  $\text{KMnO}_4$  по реакции:



**Приготовление и хранение раствора  $\text{KMnO}_4$ .** Как сильный окислитель перманганат калия вступает в реакции с органическими восстановителями, которые содержатся в воде или попадают в нее с пылью, при этом образуется диоксид марганца, оседающий на дно:



В связи с этим рабочий раствор перманганата калия является вторичным стандартным раствором. Его растворы готовят по приблизительной навеске, обычно из расчета на  $c(1/5\text{KMnO}_4)$  от 0,02 до 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, которую растворяют в горячей свежей дистиллированной воде. Например, для приготовления 1 литра раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>) берут навеску ~3,2 г. В первое время после приготовления концентрация раствора  $\text{KMnO}_4$  несколько изменяется вследствие протекания приведенной выше реакции. Присутствие  $\text{MnO}_2$  способствует разложению  $\text{KMnO}_4$ , особенно на свету. Поэтому растворы хранят в стеклянной посуде из темного стекла, защищенной от пыли. Через 7 – 10 дней осадок  $\text{MnO}_2$  отделяют либо фильтрованием через стеклянный фильтр, либо сливанием раствора через сифон, осадок при этом остается на дне.

Раствор  $\text{KMnO}_4$  интенсивно окрашен в красно-фиолетовый цвет, плохо виден нижний мениск, поэтому все отсчеты по бюретке ведут по верхнему мениску. После работы раствор  $\text{KMnO}_4$  из бюретки сливают и промывают ее дистиллированной водой. Рекомендуют использовать бюретки со стеклянным краном, так как перманганат калия разъедает резиновые шланги.

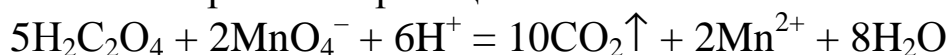
**Установление концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$ .** В качестве первичных стандартных веществ в перманганатометрии используют перекристаллизованную щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , высушенный при 105 – 110°C в течение двух

часов, или оксалат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Реже используют соль Мора  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

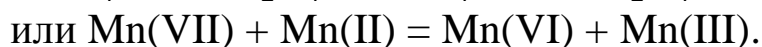
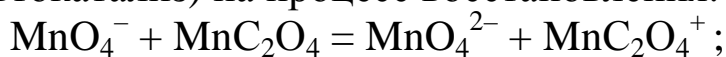
### Стандартизация рабочего раствора $\text{KMnO}_4$ по щавелевой кислоте

**Задачи работы:** ознакомление с методом перманганатометрии; приготовление первичного стандартного раствора щавелевой кислоты; установление концентрации  $\sim 0,1$  н. рабочего раствора перманганата калия прямым титрованием.

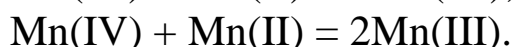
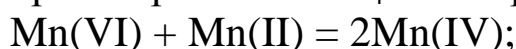
**Сущность определения.** При титровании щавелевой кислоты перманганатом калия протекает реакция:



Это уравнение правильно представляет общую стехиометрию реакции, исходные и конечные продукты. В действительности реакция протекает в несколько стадий и для ее начала необходимы хотя бы следовые количества ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , оказывающих каталитическое действие (автокатализ) на процесс восстановления:



В кислом растворе ион  $\text{MnO}_4^{2-}$  быстро диспропорционирует:



Марганец (III) в свою очередь образует прочные оксалатные комплексы переменного состава, которые медленно разлагаются до  $\text{Mn(II)}$  и  $\text{CO}_2$ . Для ускорения этого процесса необходимо нагревание раствора до  $\sim 80^\circ\text{C}$ .

По концентрации и объему стандартного раствора щавелевой кислоты, по расходу перманганата на ее титрование при указанных условиях устанавливают концентрацию  $\text{KMnO}_4$ .

**Реагенты:** рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$ ,  $\sim 0,1$  н.; раствор серной кислоты,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М; щавелевая кислота, кристаллогидрат,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Приготовление стандартного раствора щавелевой кислоты

Стандартный раствор щавелевой кислоты ( $f_{\text{экв.}} = 1/2$ ) готовят из перекристаллизованного вещества ( $M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 63,04$ ) или из «стандарт-титра». Рассчитывают навеску, необходимую для пригото-

ления 0,1 н. стандартного раствора ( $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ) в мерной колбе вместимостью  $V_{\text{МК}}$ :

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \approx \frac{c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{МК}} \cdot M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000}, \text{ г.}$$

Близкую к рассчитанной навеску ( $m_{\text{ш.к.}}$ ) взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой, вычисляя её как разность двух взвешиваний:

$$m_{\text{ш.к.}} = m_{\text{ш.к.}+\text{тары}} - m_{\text{тары}}.$$

Затем навеску растворяют в химическом стакане в  $50 \text{ см}^3$  горячей воды, количественно переводят в мерную колбу вместимостью  $V_{\text{МК}}$ , охлаждают до комнатной температуры, доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Рассчитывают точную концентрацию щавелевой кислоты,  $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , используя вышеприведенную формулу, или последовательно, через титр раствора по формулам (4.7) и (4.12).

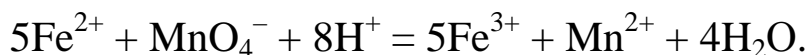
**Ход анализа.** Для установления концентрации рабочего раствора  $\text{KMnO}_4$  им ополаскивают бюретку и заполняют ее непосредственно перед титрованием. После окончания титрования раствор сливается в емкость с  $\text{KMnO}_4$ , а бюретка и резиновая трубка с бусинкой тщательно промываются водой для предотвращения реакции разложения, усиливающейся на свету. Пипеткой отбирают aliquоту  $V_n$  приготовленного раствора щавелевой кислоты (например  $15,00 \text{ см}^3$ ), переносят в колбу для титрования, добавляют  $15 \text{ см}^3$  2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревают раствор до  $70 - 80^\circ\text{C}$  для ускорения реакции и титруют, добавляя при непрерывном перемешивании раствор  $\text{KMnO}_4$  из бюретки до появления не исчезающей в течение 30 секунд бледно-розовой окраски. Вначале реакция протекает медленно, но накапливающиеся ионы  $\text{Mn}^{2+}$  оказывают каталитическое действие (автокатализ). Титрование повторяют не менее трех раз, находят  $\bar{V}(\text{KMnO}_4)$  и рассчитывают концентрацию раствора  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{моль/дм}^3$ ) по формуле закона эквивалентов (4.5):

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_n}{\bar{V}(\text{KMnO}_4)}.$$

### Определение $\text{Fe}^{2+}$ в контрольном растворе

**Задачи работы:** определение массы железа (г) в контрольном растворе методом прямой перманганатометрии.

**Сущность определения:** перманганатометрическое определение  $\text{Fe}^{2+}$  основано на реакции прямого титрования в сернокислой среде:



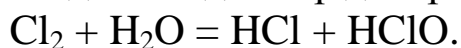
**Реагенты:** рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией, установленной в работе 4.6; серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М раствор.

**Ход анализа.** Полученный контрольный раствор соли Мора в мерной колбе вместимостью 200,0 см<sup>3</sup> разбавляют дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Заполнение бюретки раствором перманганата и ополаскивание ее после окончания титрования выполняются как описано выше (см С.111). Затем отбирают подготовленной пипеткой по 15,00 см<sup>3</sup> в конические колбы, прибавляют туда же по 15 см<sup>3</sup> 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют из бюретки рабочим раствором  $\text{KMnO}_4$  до исчезающей в течение 30 с бледно-розовой окраски.

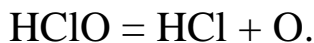
Титрование повторяют не менее трех раз, вычисляют  $\bar{V}$  ( $\text{KMnO}_4$ ), массу железа в анализируемом растворе (формула 4.16) и относительную погрешность анализа (раздел 6).

### **Определение содержания остаточного хлора в питьевой воде**

Для обеспечения требуемого санитарными нормами качества водопроводной воды её обеззараживают в процессе водоподготовки с целью уничтожения опасных для здоровья людей патогенных бактерий и энтеровирусов. Среди разнообразных методов обеззараживания воды до сих пор наиболее широко применяют химическое окисление, причем из сильных окислителей предпочтение отдают хлору, озону, гипохлориту натрия, хлорной извести. Впервые хлорирование введено в практику в 1896 г. Дж. Фуллером в штате Кентукки и почти сразу было использовано в Англии для остановки эпидемии брюшного тифа. При введении хлора происходит окисление веществ, входящих в состав протоплазмы клеток бактерий, что вызывает их гибель. Споробразующих бактерий хлор не уничтожает, и это является одним из недостатков данного метода. В воде хлор диспропорционирует:



Образовавшаяся хлорноватистая кислота в кислой и щелочной среде диссоциирует с выделением атомов кислорода, обладающих сильными окислительными свойствами:



При использовании хлорной извести вначале протекает реакция:



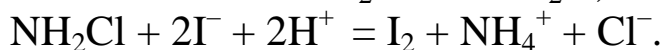
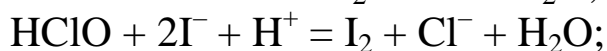
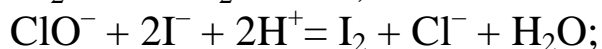
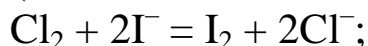
Эффект хлорирования зависит от дозы введенного хлора и продолжительности контакта его с водой. На окисление микроорганизмов расходуется сравнительно небольшая часть введенного в воду хлора, большая же его часть идет на реакции с органическими веществами и некоторыми минеральными примесями, содержащимися в воде. В результате, при хлорировании загрязненной органическими примесями воды, в питьевую воду попадают опасные для здоровья человека органические хлоропроизводные: тригалометаны, различные хлорфенолы и др. Поэтому разрабатываются различные альтернативные методы обеззараживания питьевой воды, однако широкое внедрение их дело будущего, и хлорирование остается основным дешевым, легко контролируемым процессом дезинфицирования при водоподготовке.

На станциях водоочистки выделяют два этапа хлорирования: первичное и вторичное. Первичное хлорирование используется для удаления из речной воды болезнетворных организмов. Вторичное – проводится на завершающем этапе с целью разрушения любых организмов, оставшихся после фильтрации. Хлор при этом добавляется в избытке по сравнению с уровнем, при котором погибают все микроорганизмы. В результате в воде остается *остаточный свободный (активный) хлор*. Избыток хлора "нейтрализуют" аммиаком, и часть свободного остаточного хлора превращается в *связанный* хлораминовый ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$  и др.). В связи с этим водопроводная вода контролируется на содержание остаточного активного хлора. ПДК для свободного остаточного хлора: 0,3–0,5 мг/дм<sup>3</sup>, для связанного: 0,8–1,2 мг/дм<sup>3</sup>.

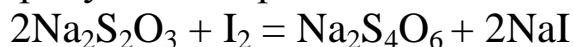
**Задачи работы:** ознакомление с проблемой хлорирования воды, методикой пробоотбора и иодометрического определения остаточного хлора в воде; проведение отбора проб водопроводной воды и анализа на содержание трех форм остаточного хлора с целью проверки на соответствие ПДК.

**Сущность определения.** Определение содержания *остаточного хлора* в питьевой воде (ГОСТ 2874-82 (по ГОСТ 18190-72)) основано на способности свободного и связанного активного хлора

вытеснять эквивалентное количество  $I_2$  из иодида при подкислении пробы воды (в отличие от неактивного  $Cl^-$ ):



Выделившийся иод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала:



Подобным образом анализируют хлорсодержащие отбеливающие средства.

*Свободный остаточный хлор, свободный (активный) хлор* – это суммарное содержание  $Cl_2$ ,  $HClO$  и  $ClO^-$  в питьевой воде. Эти компоненты способны окислять метиловый оранжевый, в отличие от хлораминов, окислительно-восстановительный потенциал которых недостаточен для его окисления. Метиловый оранжевый окисляется необратимо, обесцвечиваясь при этом, поэтому титрование проводят до исчезающей розовой окраски.

*Связанный остаточный хлор* определяют по разности содержаний *остаточного хлора* и *свободного остаточного хлора*.

**Реагенты.** Калия иодид  $KI$ , кристаллический, ч.д.а. или 10%-ный раствор. Натрия карбонат, кристаллический, ч.д.а. Стандартизованный 0,1 М раствор  $Na_2S_2O_3$ , разбавленный в 10 раз (применяют при содержании активного хлора более 1 мг/дм<sup>3</sup>) и в 20 раз (применяют при содержании активного хлора менее 1 мг/дм<sup>3</sup>). Рабочий раствор метилового оранжевого, 0,005 %-ный (50 мг реагента растворяют в мерной колбе и доводят объем до 1 л; 1 см<sup>3</sup> такого раствора соответствует 0,0217 мг свободного хлора). Кислота соляная,  $HCl$ , 5 М раствор. Ацетатная буферная смесь с  $pH = 4,5$ , приготовленная смешиванием равных объемов 1 М растворов  $CH_3COOH$  и  $CH_3COONa$ . Крахмал, свежеприготовленный, 1%-ный раствор.

Разбавление стандартизованного тиосульфата до 0,01 М раствора проводят, помещая в мерную колбу (200,0 см<sup>3</sup>) аликвоту 20,00 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора, 0,2 г  $Na_2CO_3$  и доводя до метки свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной водой и тщательно перемешивая. Аналогично готовят 0,005 М раствор, помещая в мерную колбу (100,0 см<sup>3</sup>) аликвоту 50,00 см<sup>3</sup> 0,01 М раствора.



**Ход анализа.** Отбор пробы питьевой воды проводят *после спуска воды из крана в течение  $\geq 15$  мин* при полностью открытом кране. Перед этим должны быть приготовлены все растворы и заполнена бюретка 0,005 М рабочим раствором тиосульфата и микробюретка 0,005%-ным рабочим раствором метилового оранжевого.

В коническую колбу для титрования (на 500 см<sup>3</sup>) вносят 0,5 г КИ (или 5 см<sup>3</sup> 10%-ного), растворяют в ~2 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют ацетатный буферный раствор с рН=4,5 в количестве, равном 1,5 щелочности воды. Затем цилиндром вносят отобранный объем  $V$  водопроводной воды (250 см<sup>3</sup>); при содержании хлора  $\leq 0,3$  мг/дм<sup>3</sup> – 500 см<sup>3</sup> в коническую колбу большего объема. Предварительно заполняют бюретку, приготовленным путем разбавления 0.01 М рабочего раствора. Выделившийся иод оттитровывают 0,005 М раствором тиосульфата по крахмалу до исчезновения окраски иод-крахмального комплекса, добавляя 15 – 20 капель индикатора к соломенно-желтому раствору. При необходимости повторяют анализ.

Рассчитывают содержание *остаточного активного хлора* ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>):

$$X = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cl}) \cdot 1000}{V} = \frac{0,177 \cdot K \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 1000}{V},$$

где: 0,177 – титр 0,005 М раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по хлору, мг/см<sup>3</sup>;  $K$  – поправочный коэффициент к 0,005 М раствору Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (определяют при стандартизации по дихромату).

Определение содержания *свободного остаточного хлора* в питьевой воде проводят титрованием метиловым оранжевым из заранее заполненной микробюретки с краном (на 5 см<sup>3</sup>) или бюретки на 10 см<sup>3</sup>. Пробу воды отбирают, как было описано выше, отмеряя мерной колбой 100 см<sup>3</sup> анализируемой воды ( $V$ ) в фарфоровую чашку. Добавляют 2 – 3 капли 5 М НСl и, помешивая стеклянной палочкой, быстро титруют рабочим раствором метилового оранжевого (м.о.) до не исчезающей розовой окраски. При необходимости повторяют анализ. Содержание *свободного остаточного хлора* ( $X_1$ , мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{0,04 + V(\text{м. о.}) \cdot 0,0217 \cdot 1000}{V},$$

где: 0,04 – эмпирический коэффициент; 0,0217 – содержание свободного активного хлора (мг), соответствующее 1 см<sup>3</sup> 0,005 % раствора м.о. (титр по хлору).

Рассчитывают содержание в питьевой воде *связанного остаточного хлора* (хлорамина) ( $X_2$ , мг/л) по разности:

$$X_2 = (X - X_1).$$

Полученные результаты сопоставляют с величинами ПДК и делают выводы о соответствии питьевой воды нормам качества.

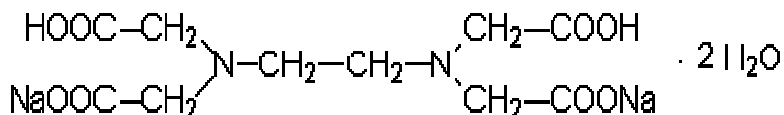
### ***Контрольные вопросы***

1. Каким образом связаны редокс-потенциалы и направление реакции?
2. На чем основана классификация методов окисления-восстановления?
3. Какие способы фиксирования точки эквивалентности применяют в методах редоксиметрии? Что такое редокс-индикаторы?
4. Как рассчитывают фактор эквивалентности в реакциях окисления-восстановления?
5. Какой фактор эквивалентности может проявлять перманганат калия при его восстановлении в кислой, нейтральной и щелочной среде?
6. Какие приемы титрования применяются в методе перманганатометрии? Приведите примеры.
7. Какими химическими реакциями, протекающими в растворе, можно объяснить изменение концентрации перманганата калия? В каких условиях в связи с этим следует хранить его рабочий раствор?
8. Какие первичные стандарты используют для установления концентрации перманганата калия?
9. Объясните условия титрования перманганатом щавелевой кислоты. Приведите схему взаимодействия перманганата с оксалатом.
10. Перечислите требования, которыми руководствуются при проведении предварительного окисления или восстановления в редоксиметрии.

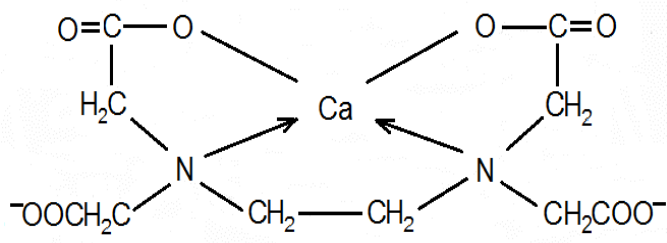
11. Какие восстановители применяют для предварительного восстановления железа (III)?
12. Покажите возможности перманганатометрии в определении разных веществ при использовании разных приемов титрования.
13. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства пары  $I_2/2I^-$ .
14. В каких условиях используют крахмал как индикатор в иодометрии?
15. Как можно приготовить первичный стандартный раствор иода? Почему раствор иода хранят в сосуде из темного стекла?
16. Почему изменяется концентрация тиосульфата натрия во времени? Напишите уравнения реакций.
17. В какой среде рекомендуют проводить реакцию титрования иода тиосульфатом и почему? Приведите уравнения реакций.
18. Какой прием титрования применяют при определении остаточного активного хлора в воде? Приведите уравнения реакций.

#### 4.2.3. Метод комплексонометрии

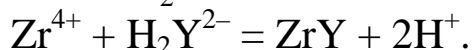
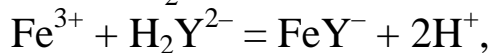
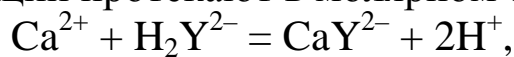
В основе методов комплексонометрического титрования лежит реакция иона металла с полидентатными лигандами, например, с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Наиболее распространенным реагентом является комплексон III – этилендиаминтетрауксусная кислота (условно  $H_4Y$ ), которую используют в виде растворимой в воде двунатриевой соли ( $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ , ЭДТА) с торговым названием трилон Б:



Высокая устойчивость комплексов с ЭДТА обусловлена наличием в ее молекуле шести функциональных групп с донорными атомами азота и кислорода (гексадентатный лиганд), участвующих в образовании с ионами металла прочных пятичленных хелатных циклов с октаэдрической пространственной структурой (с ионами  $Ca^{2+}$  – три таких цикла):



Хелатные комплексы ионов металлов с ЭДТА имеют состав  $MY^{(n-4)}$ , то есть реакции протекают в молярном соотношении 1:1:



В связи с этим в расчетах результатов титрования в комплексонометрии удобно пользоваться молярными концентрациями и молярными массами веществ. Фактор эквивалентности ЭДТА равен 1/2.

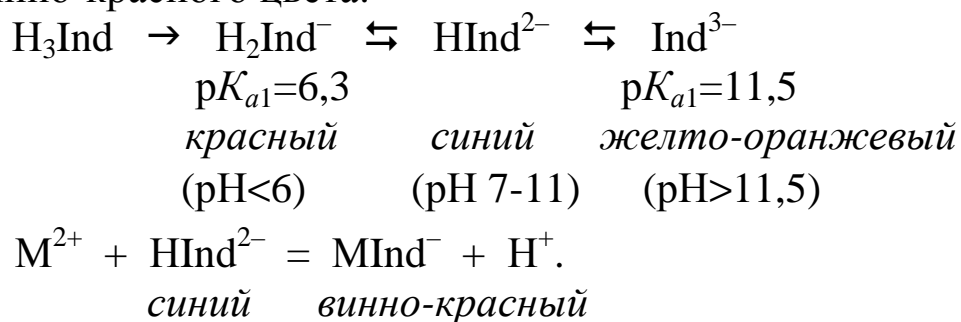
Условная константа образования ( $\beta'$ ) комплекса  $MY^{(n-4)}$ , помимо природы иона металла, зависит от pH раствора, поскольку величиной pH определяется молярная доля аниона ( $\alpha_{Y4-}$ ), а также от побочных реакций комплексообразования титруемого иона металла с другими лигандами в растворе ( $\alpha_{Mn+}$ ):

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_{Y4-} \cdot \alpha_{Mn+}.$$

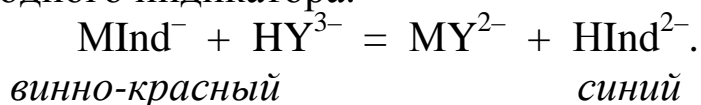
Эти факторы следует учитывать при выборе условий титрования. В частности, при невысоких значениях  $\beta$  повышают pH раствора. Например, титрование ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  проводят в присутствии аммиачного буфера (pH = 8-10), в то время как многие *p*- и *d*-элементы можно титровать и в кислой среде. Во избежание образования осадков гидроксидов и с целью маскировки отдельных катионов наряду с буферными смесями добавляют такие вещества, как тартраты, цитраты, фторид натрия, цианид калия и т. д. Благодаря этому удастся успешно проводить комплексонометрическое определение большинства катионов прямым, обратным, заместительным (вытеснительным) приемами титрования. Обратное титрование применяют также для анализа элементов, не образующих устойчивые комплексы с ЭДТА или образующих инертные комплексы. При определении анионов обратным титрованием, например, сульфид-, сульфат-, фосфат-ионов, их осаждают избытком стандартного раствора какого-либо металла, осадок отделяют и в фильтрате титруют раствором ЭДТА избыток ионов металла.

В комплексонометрии используют *металлохромные индикаторы*: кислотный хром темно-синий, ксиленоловый оранжевый, эриохромовый черный Т, мурексид и др. Это красители, изменяющие окраску при комплексообразовании с ионами металлов. Многие из них обладают свойствами кислотно-основных индикаторов. Поэтому при выборе металлохромного индикатора обращают внимание на рабочую область рН. При правильно выбранном значении рН буферного раствора, в присутствии которого проводят титрование, комплекс  $MInd$  должен иметь окраску, резко отличающуюся от окраски свободного индикатора, а его прочность должна быть значительно меньше прочности комплекса  $MY^{(n-4)}$ .

В частности, краситель эриохромовый черный Т – трехосновная органическая кислота ( $H_3Ind$ ) – имеет при  $pH=7-11$  синюю окраску, а с катионами металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и др.) образует комплексы винно-красного цвета:



В точке эквивалентности, вследствие перехода ионов металла из комплекса с индикатором в комплекс с ЭДТА, появляется синяя окраска свободного индикатора:



Водный раствор мурексида, используемого при определении кальция, окрашен в фиолетово-красный цвет, изменяющийся в зависимости от среды: при  $pH \leq 9$  – красно-фиолетовый, при  $pH=9-10$  – фиолетовый, при  $pH>11$  – сине-фиолетовый. Для титрования ионов марганца, никеля, свинца, цинка, кадмия, меди в среде ацетатного буферного раствора применяют ксиленоловый оранжевый. Индикаторы эриохромовый черный Т и мурексид употребляют в виде порошка в смеси с  $NaCl$  (1:100). Ксиленоловый оранжевый используют в виде 0,5 %-ного раствора в этаноле.

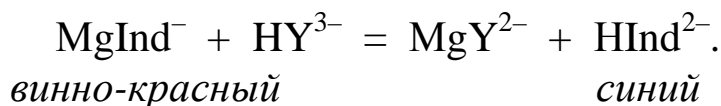
Рабочие растворы ЭДТА (0,01 – 0,05 М) готовят из дигидрата двуназиевой соли ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ ,  $M = 372,25$ ). При использо-

вании «стандарт-титра» или навески очищенной соли получают первичный стандартный раствор (рабочий раствор с приготовленным титром), концентрацию которого рассчитывают по формулам (4.7 и 4.11). При использовании реактивной соли готовят раствор по приблизительной навеске, рассчитанной по ориентировочной концентрации и объему мерной колбы. Стандартизацию раствора ЭДТА проводят, чаще всего, по стандартным растворам сульфата цинка или магния. Рабочий раствор ЭДТА рекомендуют хранить в обработанной паром посуде из химически стойкого стекла.

### Стандартизация рабочего раствора ЭДТА

**Задачи работы:** ознакомление с особенностями метода комплексонометрии и использованием металлохромных индикаторов; стандартизация раствора ЭДТА по приготовленному раствору сульфата магния.

**Сущность определения.** Прямое титрование стандартного раствора сульфата магния рабочим раствором ЭДТА проводят в присутствии эриохромового черного Т при  $\text{pH} \sim 10$  (аммиачный буфер) в соответствии с реакциями:



**Реагенты:** ЭДТА,  $\sim 0,025$  М рабочий раствор; стандартный раствор соли магния,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,0500$  М; аммиачный буферный раствор с  $\text{pH} \sim 10$  ( $67$  г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $570$  см<sup>3</sup> 25%-ного  $\text{NH}_3$  в  $1$  л раствора); металлоиндикатор, эриохромовый черный Т, смесь с  $\text{NaCl}$   $1:100$ .

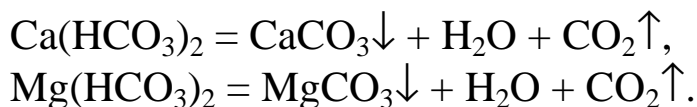
**Ход анализа.** Отбирают пипеткой  $10,00$  см<sup>3</sup> ( $V_n$ ) стандартного  $0,0500$  М раствора сульфата магния в колбу для титрования, разбавляют дистиллированной водой примерно до  $50$  см<sup>3</sup>. Затем добавляют  $5$  см<sup>3</sup> аммиачной буферной смеси, щепотку сухого (смесь с  $\text{NaCl}$ ) индикатора эриохромового черного Т до хорошо заметной,

но не очень темной винно-красной окраски, и титруют из бюретки рабочим раствором ЭДТА ( $\sim 0,025$  М) до перехода окраски раствора в синюю (без красноватого оттенка). Определение повторяют не менее трех раз и рассчитывают концентрацию ЭДТА:

$$c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = \frac{c(\text{MgSO}_4) \cdot V_n}{\bar{V}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}, \text{ моль/дм}^3.$$

### Определение общей жесткости природной воды

Наличие в природной воде солей, среди которых преобладают соли кальция и магния, определяет ее жесткость. *Общая жесткость* включает *карбонатную* (концентрация гидрокарбонатов кальция и магния (и карбонатов при  $\text{pH} > 8,3$ )), и *некарбонатную* (концентрация в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот). Карбонатная жесткость составляет до 70 – 80 % от общей жесткости. При кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, выпадающие в осадок.



Поэтому карбонатную жесткость отождествляют с временной или устранимой. После кипячения воды остается постоянная жесткость. Жесткость воды измеряется в миллимолях эквивалентов Са и Mg в 1 литре ( $\text{ммоль/дм}^3$ ): мягкая вода – меньше 4, средней жесткости – 4–8, жесткая – 8–12, очень жесткая – выше 12.

Жесткость относится к обобщенным показателям качества природной и питьевой воды. Согласно санитарным нормам, она не должна превышать  $7,0 \text{ ммоль/дм}^3$ . Вода для паровых котлов должна быть более мягкой, остаточная жесткость её после умягчения  $\leq 0,3 \text{ ммоль/дм}^3$ . Это необходимо для предотвращения образования накипи в паровых котлах, отопительных приборах и предотвращения перегрева металлических поверхностей. Использование жесткой воды затрудняет стирку, ухудшает качество тканей вследствие осаждения солей высших жирных кислот. В жесткой воде плохо развариваются мясо и овощи, поскольку соли кальция образуют с белками нерастворимые соединения. Магниевая жесткость придает воде горечь и оказывает послабляющее действие на кишечник. Поэтому одной из ста-

дий водоподготовки является умягчение воды с использованием химических реагентов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и др.) и ионообменных смол.

Для определения *временной жесткости* часто используют результаты кислотно-основного титрования при определении карбонатной щелочности с индикатором метиловым оранжевым до  $\text{pH} \sim 4$ . *Общую жесткость* определяют комплексометрическим титрованием с индикатором типа эриохромовый черный Т в присутствии аммиачного буферного раствора при  $\text{pH} \sim 9,3 - 9,5$ .

**Задачи работы:** ознакомление с видами жесткости воды и методами ее определения; установление общей жесткости природной или питьевой воды по результатам комплексометрического титрования.

**Сущность определения.** При определении общей жесткости (суммарного содержания  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) методом комплексометрического титрования с индикатором эриохромовый черный Т при  $\text{pH} \sim 10$  с обоими катионами протекают реакции, аналогичные реакциям стандартизации ЭДТА сульфатом магния (см. С. 120).

**Реагенты:** стандартизованный раствор 0,025 М раствор ЭДТА (работа 3.16); аммиачный буферный раствор с  $\text{pH} \sim 10$  (67 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 570 см<sup>3</sup> 25%-ного  $\text{NH}_3$  в 1 дм<sup>3</sup> раствора); раствор щелочи, КОН или NaOH, 2 М; металлохромный индикатор эриохромовый черный Т (смесь с NaCl 1:100).

**Ход анализа.** Отбирают пипеткой 50,00 см<sup>3</sup> (V) пробы водопроводной (или другой) воды в колбу для титрования, добавляют 5 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора, щепотку индикатора до винно-красной окраски и титруют стандартизованным рабочим раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски раствора в синюю. В конце титрования рабочий раствор добавляют по одной капле и особенно тщательно перемешивают. Титрование повторяют 2–3 раза и из сходящихся результатов вычисляют средний объем ЭДТА ( $\bar{V}$ ). Общую жесткость воды, соответствующую  $c(1/2(\text{Ca}+\text{Mg}))$ , вычисляют по формуле:

$$\text{Ж} = \frac{2 \cdot c(\text{Na}_2 \text{H}_2 \text{Y}) \cdot \bar{V}(\text{Na}_2 \text{H}_2 \text{Y}) \cdot 1000}{V}, \text{ ммоль/дм}^3.$$



Проводят сопоставление результатов определения щелочности и общей жесткости, а также статистическую обработку выборочных данных по анализу данной пробы воды (раздел 6).

**Примечание.** При необходимости определения отдельно кальциевой и отдельно магниевой жесткости (или раздельного содержания кальция и магния) по приведенной выше методике определяют их сумму. Затем, отбирают такую же аликвоту воды и с помощью КОН (NaOH) доводят раствор до  $pH \sim 12$  ( $\sim 5 \text{ см}^3$ ). Вводят индикатором металлоиндикатор мурексид (20-30 мг) и титруют стандартизованным рабочим раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в фиолетовую. По приведенной выше формуле рассчитывают содержание кальция, а по разности двух анализов – содержание магния.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем состоит сущность метода комплексонометрии?
2. Назовите известные вам комплексоны.
3. Приведите графическую формулу ЭДТА. Какова дентатность ЭДТА?
4. От чего зависит устойчивость комплексов ионов металла с ЭДТА и другими комплексонометрами?
5. Какова стехиометрия комплексов ЭДТА? Приведите графическую формулу комплексов двух- и трехзарядных ионов металлов с ЭДТА.
6. Как вычисляют фактор эквивалентности ЭДТА?
7. Как готовят рабочий раствор ЭДТА?
8. Какие вещества пригодны для стандартизации раствора ЭДТА?
9. Какие индикаторы применяют для фиксирования точки эквивалентности в комплексонометрии?
10. Каким требованиям должны удовлетворять металлохромные индикаторы? Назовите важнейшие из них.
11. Каков механизм действия металлохромных индикаторов?
12. Объясните сущность прямого, обратного, вытеснительного и косвенного приемов комплексонометрического титрования. В каких случаях применяется каждый из названных приемов?

13. В каких условиях проводят титрование ионов кальция раствором ЭДТА?
14. Почему следует удалить аммонийные соли при титровании кальция в присутствии магния?
15. Как проводят определение сульфат-иона с помощью ЭДТА?
16. С какими ионами связана общая жесткость воды, в каких условиях ее определяют? Какова роль ЭДТА в определении и устранении общей жесткости воды?

#### 4.2.4. Методы осадительного титрования

В методах осадительного титрования применяются рабочие растворы веществ, образующих осадки с определяемыми веществами. Малорастворимое соединение выпадает в осадок, когда величина произведения концентраций ионов в растворе становится больше значения произведения растворимости. Использование реакций осаждения для количественного определения анализируемого вещества возможно, если выделяющиеся осадки практически нерастворимы (произведение растворимости  $K_s^0 \leq 10^{-10}$  и достигается полнота осаждения), если реакция образования осадка протекает быстро и если результаты титрования не искажаются побочными реакциями соосаждения, комплексообразования и др.

Эти методы классифицируют по типу реагента, взаимодействующего с определяемым веществом: в аргентометрии –  $\text{AgNO}_3$ ; в тиоцианатометрии –  $\text{KSCN}$  или  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ; в меркурометрии –  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ; в гексацианоферратометрии –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; в сульфатометрии –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др. Соответственно, определяемыми являются вещества, содержащие анионы галогенидов, сульфат, тиоцианат, или катионы серебра, бария, цинка и других металлов. В методах осаждения используют приемы прямого и обратного титрования.

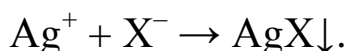
Для фиксирования точки эквивалентности применяют адсорбционные индикаторы и индикаторы, химически взаимодействующие с избытком титранта или определяемым ионом. *Осадительные индикаторы* образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых заканчивают титрование (хромат калия в аргентометрии). *Металлохромные индикаторы* дают с титрантом цветной комплекс, образующийся вблизи ТЭ, или с определяемыми ионами (нитхромазо с ионами бария в сульфатометрии). Устойчивость этого ком-

плекса должна быть меньше, чем устойчивость осадка, получающегося при осадительном титровании, иначе комплекс с индикатором будет образовываться раньше осадка. *Адсорбционные индикаторы* представляют собой органические соединения, являющиеся слабыми кислотами. Анионы индикатора, адсорбируясь на поверхности положительно заряженных коллоидных частиц осадка, вызывают изменение цвета его поверхности. Применяют также инструментальные методы индикации ТЭ.

Наиболее широкое применение получили следующие методы осадительного титрования:

1. **Аргентометрия** (титрование раствором  $\text{AgNO}_3$ ).

В основе метода лежит реакция образования трудно растворимых галогенидов серебра:



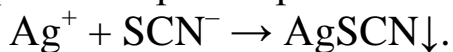
Для определения анионов применяют  $\text{AgNO}_3$ , для определения катионов серебра –  $\text{NaCl}$ . Методами индикаторного титрования в аргентометрии являются: *метод Мора*, *метод Фаянса* и *метод Фольгарда*.

**Метод Мора** – прямого титрования раствором  $\text{AgNO}_3$  – предназначен для определения хлоридов и бромидов в нейтральной или слабощелочной среде (рН 6–9). В качестве индикатора используется хромат калия ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), образующий с нитратом серебра кирпично-красный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , более растворимый, чем осадки хлорида и бромида серебра. В более кислой среде хромат калия переходит в дихромат калия, который образует с ионами серебра красный осадок, растворимый в кислотах. В сильнощелочном растворе образуется оксид серебра. Иодиды и тиоцианаты этим методом не определяют, так как осадки  $\text{AgI}$  и  $\text{AgSCN}$  способны адсорбировать индикатор и окрашиваться до точки эквивалентности.

**Метод Фаянса** – метод прямого титрования галогенидов раствором  $\text{AgNO}_3$  в присутствии адсорбционных индикаторов, являющихся органическими кислотами: эозина, флуоресцеина и др. Изменение окраски индикатора происходит не в растворе, а на поверхности осадка. При титровании хлоридов хорошим адсорбционным индикатором является флуоресцеин, который в растворе имеет желто-зеленую окраску, а в точке эквивалентности флуоресцеин окрашивает осадок  $\text{AgCl}$  в красный цвет и тогда титрование счита-

ется законченным. Эозин, окрашивающий поверхность осадка в красно-фиолетовый цвет, чаще применяют при определении бромидов, иодидов и тиоцианатов.

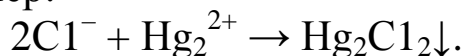
2. **Тиоцианометрия** (роданометрия) – метод прямого титрования ионов серебра рабочим раствором KSCN или NH<sub>4</sub>SCN:



В качестве индикатора используют раствор железоаммонийных квасцов: от «лишней» капли титранта образуется красный комплекс  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(3-n)}$ .

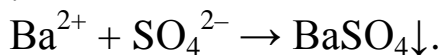
**Метод Фольгарда** – метод обратного титрования галогенидов и других анионов, осаждаемых избытком AgNO<sub>3</sub>, а избыток AgNO<sub>3</sub> оттитровывают рабочим раствором NH<sub>4</sub>SCN, т. е. *роданометрически* с ионами железа (III) в качестве индикатора. Проведению анализа мешают: катионы кобальта, свинца, меди, ртути и других металлов, взаимодействующие с ионами SCN<sup>-</sup>; анионы, связывающие в комплексы ионы серебра и железа (III), а также вещества, окисляющие ионы SCN<sup>-</sup>. Титрование можно проводить в достаточно кислой среде, когда не применим метод Мора, лучше всего в 0,4 – 0,6 М растворе HNO<sub>3</sub>.

3. **Меркурометрия** (титрование раствором Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Этот метод основан на реакции осаждения раствором Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> различных анионов, например:



Меркурометрия имеет ряд преимуществ по сравнению с аргентометрией: может применяться для титрования в кислой среде; соли ртути менее дефицитны; меньшее число ионов оказывает влияние на точность определения. Главный недостаток: соли ртути ядовиты. Поэтому при применении меркурометрического титрования необходимо соблюдать особую осторожность и аккуратность.

4. **Сульфатометрия** – титрование ионов бария раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, анионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – раствором BaCl<sub>2</sub> в присутствии металлохромных индикаторов:



Этим методом все чаще заменяют трудоемкий гравиметрический метод анализа определения сульфатов и солей бария.

### **Приготовление рабочего раствора нитрата серебра**

Раствор AgNO<sub>3</sub> готовят с концентрацией ~0,05 моль/дм<sup>3</sup>

( $f_{\text{экв.}}=1$ ). При наличии химически чистой соли  $\text{AgNO}_3$  ( $M=169,87$ ) его можно приготовить как первичный стандартный раствор по точной навеске в мерной колбе растворением в воде. Перед взятием точной навески соль высушивают при  $110^\circ\text{C}$  в течение часа. Приготовленный раствор  $\text{AgNO}_3$  изменяется при длительном хранении. Под влиянием света разложение нитрата серебра ускоряется, поэтому раствор хранят в склянках из темного стекла или в посуде, обернутой черной бумагой. Чаще же рабочий раствор  $\text{AgNO}_3$  готовят как вторичный стандарт, а установление его концентрации проводят по стандартному раствору хлорида натрия (расчеты как в разделе 4.2.1).

### ***Приготовление стандартного раствора хлорида натрия***

Стандартный раствор  $\text{NaCl}$  готовят в мерной колбе растворением в воде точной навески (ориентированной на 0,05 М раствор) предварительно высушенной при  $105\text{--}110^\circ\text{C}$  в течение часа химически чистой соли  $\text{NaCl}$  ( $M=58,44$ ). Расчеты при приготовлении стандартных растворов и при стандартизации растворов аналогичны приведенным в разделах 4.2.1 и 4.2.2, С.101-102 и 110-111.

*Стандартизацию раствора нитрата серебра по стандартному раствору хлорида натрия проводят тем методом аргентометрии, который предполагается применять для анализа.*

### ***Приготовление рабочего раствора роданида аммония***

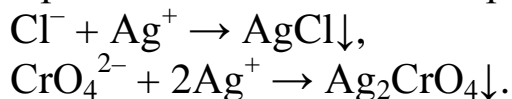
Рабочий раствор роданида аммония с точной концентрацией приготовить нельзя из-за гигроскопичности  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Поэтому сначала готовят раствор с концентрацией  $\sim 0,05$  М, взвешивая рассчитанную навеску на технических весах, а затем устанавливают его концентрацию по стандартному раствору  $\text{AgNO}_3$ .

*Оттитрованные растворы содержат серебро, поэтому их следует выливать не в раковину, а в специальную склянку для серебряных остатков.*

## **Определение хлоридов по методу Мора**

**Задачи работы:** ознакомиться с методами аргентометрии; провести стандартизацию раствора  $\text{AgNO}_3$  по стандартному раствору  $\text{NaCl}$  и определить содержание хлорида в контрольном растворе методом Мора.

**Сущность определения.** Определение ионов хлора основано на прямом титровании анализируемого раствора стандартным раствором  $\text{AgNO}_3$  в присутствии индикатора – хромата калия, который вблизи ТЭ образует с нитратом серебра кирпично-красный осадок хромата серебра. Последовательность реакций:



Титрование проводят при pH 6 - 9. Если раствор кислый, его предварительно нейтрализуют раствором буры или бикарбоната натрия.

**Реагенты:** нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , ~0,05 М раствор; хлорид натрия,  $\text{NaCl}$ , 0,05М стандартный раствор; 5 %-ный раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

### **Ход анализа.**

1. *Стандартизация раствора  $\text{AgNO}_3$ .* Бюретку заполняют раствором  $\text{AgNO}_3$ . Для титрования отбирают из мерной колбы  $5,00 \text{ см}^3$  ( $V_n$ ) стандартного раствора  $\text{NaCl}$  в коническую колбу (на  $100 \text{ см}^3$ ), разбавляют водой до  $\sim 10 \text{ см}^3$ , добавляют  $\sim 5$  капель раствора индикатора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (каждый раз одинаковое количество). Раствор титруют приблизительно 0,05 М раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления красноватого устойчивого оттенка суспензии, повторяя титрование не менее 3-х раз. Вычисляют концентрацию раствора  $\text{AgNO}_3$  по среднему объему израсходованного титранта:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V_n}{\bar{V}(\text{AgNO}_3)}, \text{ моль/дм}^3.$$

2. *Анализ контрольного раствора, приготовленного из навески ( $m_a$ ) в мерной колбе*

Объем полученного контрольного раствора хлорида натрия в мерной колбе доводят до метки и перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой аликвоту  $5 \text{ см}^3$  и добавляют воды примерно до  $10 \text{ см}^3$ .

К раствору прибавляют 5 капель 5 %-ного раствора хромата калия и титруют при энергичном перемешивании стандартизованным раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления не исчезающего окрашивания суспензии в слабый красновато-коричневый цвет (до перехода окраски содержимого колбы от лимонно-желтой до темно-розовой).

Титрование повторяют 3 раза. Рассчитывают содержание хлорида натрия в исследуемом растворе (г), или массовую долю (%) в

навеске по формулам (4.16 и 4.19) и относительную погрешность результата анализа (раздел 6).

### Определение хлоридов по методу Фаянса

**Задачи работы:** ознакомиться с методами аргентометрии; провести стандартизацию раствора  $\text{AgNO}_3$  по стандартному раствору  $\text{NaCl}$  и определить содержание хлорида в контрольном растворе методом Фаянса.

**Сущность определения.** Метод Фаянса основан на прямом титровании галогенидов стандартизованным раствором  $\text{AgNO}_3$  в присутствии адсорбционных индикаторов, являющихся органическими кислотами ( $\text{HInd}$ ): эозина ( $\text{p}K_a = 2$ ), флуоресцеина ( $\text{p}K_a = 8$ ). Образующиеся при титровании галогенидов частицы осадка  $\text{AgX}$  до точки эквивалентности адсорбируют находящиеся в растворе в избытке одноименные анионы галогенидов  $\text{X}^-$ , приобретая отрицательный заряд, препятствующий адсорбции анионов  $\text{Ind}^-$ . Отрицательный заряд частиц осадка компенсируется положительно заряженными ионами из раствора. В точке эквивалентности заряд частиц осадка меняется на обратный вследствие адсорбции ими избыточных катионов  $\text{Ag}^+$ . В этом случае для нейтрализации положительного заряда осадка из раствора будут притягиваться отрицательно заряженные ионы, в том числе и анионы индикатора  $\text{Ind}^-$ , изменяя свой цвет в адсорбированном состоянии: флуоресцеин окрашивает осадок  $\text{AgCl}$  в красный цвет, а эозин – в красно-фиолетовый цвет, и тогда титрование считается законченным.

**Реагенты:** нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\sim 0,05$  М раствор; хлорид натрия,  $\text{NaCl}$ , 0,05 М стандартный раствор; индикатор флуоресцеин или эозин, 0,5%-ный раствор.

**Ход анализа.** Бюретку заполняют раствором  $\text{AgNO}_3$  и проводят его стандартизацию в условиях анализа по методу Фаянса. Для этого отбирают из мерной колбы  $5,00 \text{ см}^3$  ( $V_n$ ) стандартного раствора  $\text{NaCl}$  в коническую колбу (на  $100 \text{ см}^3$ ), разбавляют водой до  $\sim 10 \text{ см}^3$ , добавляют  $\sim 5$  капель раствора индикатора (эозина или флуоресцеина) и титруют медленно при тщательном перемешивании раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления розово-красного окрашивания осадка, повторяя титрование не менее 3-х раз. Вычисляют концен-

трацию раствора  $\text{AgNO}_3$  по среднему объему израсходованного титранта:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V_n}{\bar{V}(\text{AgNO}_3)}, \text{ моль/дм}^3.$$

Объем полученного контрольного раствора хлорида натрия в мерной колбе доводят до метки и перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой  $5 \text{ см}^3$  приготовленного раствора хлорида, добавляют воды примерно до  $10 \text{ см}^3$  и 5 капель индикатора. Титруют стандартизованным раствором  $\text{AgNO}_3$ , непрерывно перемешивая раствор до появления розовато-красного окрашивания осадка. Раствор также может окрашиваться вследствие удерживания части осадка  $\text{AgCl}$  в коллоидном состоянии. Для более отчетливого изменения окраски рекомендуют в колбу для титрования добавлять  $1-4 \text{ см}^3$  0,5 % крахмала. Титрование повторяют не менее 3-х раз.

Рассчитывают содержание хлорида натрия в исследуемом растворе (г), или массовую долю (%) в навеске по формулам (4.16 и 4.19) и относительную погрешность результата анализа (раздел 6).

### Определение хлоридов по методу Фольгарда

**Задачи работы:** ознакомиться с методами аргентометрии и тиоцианатометрии; провести стандартизацию раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (или  $\text{KSCN}$ ) по стандартизованному раствору  $\text{AgNO}_3$  и определить содержание хлорида в контрольном растворе обратным титрованием по методу Фольгарда.

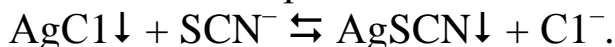
**Сущность определения.** В методе Фольгарда галогениды определяют обратным титрованием с использованием двух рабочих растворов:  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и раствора железоммонийных квасцов в качестве индикатора. При определении хлорида протекают реакции:

- 1)  $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+(\text{с избытком}) \rightarrow \text{AgCl}\downarrow,$
- 2)  $\text{Ag}^+(\text{избыток}) + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}\downarrow,$
- 3)  $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}.$

Вблизи ТЭ «лишние» 1–2 капли титранта приводят к образованию красных роданидных комплексов железа (III) по реакции 3). Реакции 2) и 3) протекают и при установлении концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  по раствору  $\text{AgNO}_3$  с известной концентрацией.



Методом Фольгарда можно определять любые галогениды, причем даже в кислой среде. Однако при определении ионов  $\text{Cl}^-$  возможно протекание побочной реакции:



Чтобы ее избежать, осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывают или «изолируют» от раствора путем обволакивания частиц осадка добавляемым нитробензолом.

**Реагенты:** стандартизованный по  $\text{NaCl}$  нитрат серебра,  $\text{AgNO}_3$ , 0,05 М раствор; тиоцианат аммония или калия,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или  $\text{KSCN}$ , ~0,05 М раствор; индикатор железоаммонийные квасцы,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (растворяют 10 г соли в 100 см<sup>3</sup> 6 М  $\text{HNO}_3$ ); азотная кислота,  $\text{HNO}_3$ , 6 М раствор; нитробензол.

**Ход анализа.** 1. *Стандартизация раствора тиоцианата* ( $\text{NH}_4\text{SCN}$  или  $\text{KSCN}$ ). Бюретку заполняют раствором тиоцианата. В коническую колбу для титрования помещают 5 см<sup>3</sup> ( $V_n$ ) титрованного раствора  $\text{AgNO}_3$ , добавляют 40 см<sup>3</sup> воды, 2 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты и 2 см<sup>3</sup> раствора индикатора. Титрование ведут при энергичном перемешивании до коричнево-красной окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Повторяют титрование не менее 3-х раз. Вычисляют концентрацию раствора тиоцианата по среднему объему израсходованного титранта:

$$c(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V_n}{\bar{V}(\text{NH}_4\text{SCN})}, \text{ моль/дм}^3.$$

Готовят раствор для анализа из рассчитанной навески ( $m_a$ ) хлорида (см. работу 3.9) или раствора пробы хлорида в мерной колбе, доводя объем до метки и перемешивая. В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 5 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты и приливают титрованный раствор  $\text{AgNO}_3$  с заведомым избытком, точно отмеряя объем пипеткой или бюреткой (например, 10,00 см<sup>3</sup>). После этого добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора индикатора (железоаммонийных квасцов), 2 см<sup>3</sup> нитробензола и энергично перемешивают для коагуляции осадка. Затем титруют при тщательном перемешивании раствором роданида до появления коричнево-красной окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Повторяют титрование не менее 3-х раз.

Рассчитывают содержание хлорида натрия в исследуемом растворе (г), или массовую долю (%) в навеске по формулам (4.18 и 4.19) и относительную погрешность результата анализа (раздел 6). Для веществ  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}$   $f_{\text{экв.}} = 1$ .

### ***Контрольные вопросы***

1. Как классифицируют методы осадительного титрования?
2. Какие реакции лежат в основе метода осаждения? Какие требования к ним предъявляются?
3. Какие вещества используют в качестве титрантов?
4. Какие индикаторы применяют в методах осадительного титрования?
5. В чем сущность метода Мора в аргентометрии? Какие реакции лежат в его основе?
6. Каковы аналитические возможности метода Мора?
7. Почему нельзя проводить количественное определение по методу Мора а) в кислой среде, б) в щелочной среде?
8. В чем сущность тиоцианатного метода определения серебра (метод Фольгарда)? Какие реакции лежат в его основе?
9. Какой прием титрования используется при определении галогенидов в методе Фольгарда? В чем его преимущество по сравнению с методом Мора?
10. В каких условиях определяют хлориды в методе Фольгарда?
11. В чем сущность метода Фаянса в аргентометрии? Какие реакции лежат в его основе?
12. На чем основано действие адсорбционных индикаторов?
13. Какой из индикаторов, эозин или флуоресцеин, можно использовать в более кислой среде?
14. Какие индикаторы используют в методе гексацианоферратометрии?

## 5. АНАЛИЗ ПОЧВЫ

В разделах 2–4 пособия в рамках лабораторного практикума большинство анализируемых образцов, предлагаемых студентам, находится уже в растворенном состоянии и практически не содержат мешающих веществ, т. е. являются, по-сути, модельными объектами.

Для студентов-экологов практический интерес представляет анализ реальных объектов (полезных ископаемых, почв, воды, удобрения и т. д.). Реальные образцы представляют собой сложные, многокомпонентные и зачастую труднорастворимые системы. Реальные объекты содержат элементы основы (макроэлементы) и примеси (микроэлементы). Химические методы анализа применяют для определения элементов основы и некоторых примесей после их концентрирования. Данный раздел пособия посвящен анализу реального объекта – почвы.

Почвы – это поверхностный слой литосферы, образующийся при совместном взаимодействии воды, воздуха и организмов. Выделяют минеральную и органическую составляющие почвы. Минеральная часть в свою очередь содержит макро- и микроэлементы. При оценке экологического состояния почвы анализу подвергаются поверхностные слои, а набор определяемых элементов зависит от состава загрязняющих веществ. Извлечение различных соединений из почвы проводят водой, растворами солей, кислотами и т. п.

Анализ природных и промышленных объектов, в том числе и почвы, можно проводить различными способами, на разном аналитическом оборудовании, при этом точность методик анализа будет различна. Поэтому, на практике аналитики всегда используются только стандартизованные и аттестованные методики (ГОСТ, РД, ПНД Ф и т. д.) определения химического состава различных объектов. С целью ознакомления студентов-экологов с нормативными документами, регламентирующими какое соединение каким методом и с помощью какого оборудования нужно определять, далее приведен анализ почв в соответствии с отраслевым стандартом ОСТ 46-52-76 "Методы агрохимических анализов почв. Определение химического состава водных вытяжек и состава грунтовых вод для засоленных почв" с сохранением обозначений и формулировок.

Для решения практических задач, выполняемых при почвенно-агрохимическом обследовании сельскохозяйственных угодий, проведении полевых опытов с удобрениями и экологического контроля изучают *водную вытяжку почв*. Метод основан на извлечении растворимых солей из почвы водой при отношении почва : вода 1:5 с последующим определением в исследуемой вытяжке ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ .

### ***Отбор пробы почвы для анализа***

Образцы почвы, поступающие на анализ, должны быть предварительно доведены до воздушно-сухого состояния, измельчены и пропущены через сито с круглыми отверстиями диаметром 2 мм. Просеянную почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают ложкой или шпателем пробу для анализа не менее чем из 5 разных мест.

### ***Получение водной вытяжки***

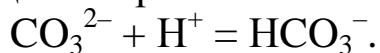
Пробу почвы массой 30 г взвешивают с погрешностью не более 0,3 г и пересыпают в бытовую банку или другую технологическую емкость. Дозируют к навеске почвы 150 см<sup>3</sup> свежеприготовленной дистиллированной воды и перемешивают содержимое банки в течение 3 минут. Затем полученную суспензию фильтруют через двойной складчатый фильтр ("белая лента") и полученную вытяжку используют для анализа. Анализ водной вытяжки проводят сразу после фильтрования, т.к. под влиянием микрофлоры состав может измениться.

### ***Анализ водной вытяжки***

В отдельных аликвотах водной вытяжки можно определить кислотно-основным титрованием общую щелочность (см. раздел 4.2.1, С.103-105), гравиметрическим методом содержание сульфатов, аргентометрией (методом Мора) содержание хлора (см. раздел 4.2.4, С.127-128), комплексонометрическим титрованием содержание кальция и магния (см. раздел 4.2.3, С.121-123), или провести анализ согласно ОСТ 46-52-76 [13].

**Определение ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$**   
**(карбонатная и бикарбонатная щелочность)**

Метод основан на последовательном титровании водной вытяжки раствором серной кислоты сначала до  $\text{pH} \sim 8,3$ , а затем до  $\text{pH} \sim 4,4$ . При титровании до  $\text{pH} \sim 8,3$  происходит нейтрализация карбонат-иона до бикарбонат-иона:



При титровании до  $\text{pH} \sim 4,4$  происходит нейтрализация бикарбонат-иона:



**Аппаратура, материалы и реактивы**

Бюретка вместимостью  $25 \text{ см}^3$  по ГОСТ 1770-64.

Дозатор для дозирования  $20 \text{ см}^3$  вытяжки. Погрешность дозирования не более 1%.

Капельницы для индикаторов по ГОСТ 9876-73.

Колбы для титрования вместимостью  $250 \text{ см}^3$ .

Серная кислота по ГОСТ 4204-66 х.ч. или ч.д.а., 0,02 н. титрованный раствор: готовят из фиксанала.

Фенолфталеин, индикатор по ГОСТ 5850-51, 1% -ный спиртовой раствор.

Метиловый оранжевый, индикатор по ГОСТ 10816-64, 0,05% -ный водный раствор.

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

**Ход анализа**

В химический стакан берут дозатором  $20 \text{ см}^3$  вытяжки, помещают в нее "магнитик" и ставят стакан на магнитную мешалку. Пробу вытяжки сначала титруют 0,02 н. раствором серной кислоты до  $\text{pH} \sim 8,3$  и записывают расход кислоты, а затем продолжают титрование до  $\text{pH} \sim 4,4$ . К  $20 \text{ см}^3$  вытяжки прибавляют 1 каплю 2%-ного спиртового раствора фенолфталеина. При появлении малиновой окраски вытяжку оттитровывают 0,02 н. раствором серной кислоты до обесцвечивания окраски индикатора. Затем прибавляют 1 каплю 0,1%-ного водного раствора метилового оранжевого и титруют 0,02 н. раствором серной кислоты до перехода окраски от желтой к оранжевой. Если вытяжка не дает окрашивания с фенолфталеином,

это указывает на отсутствие нормальных карбонатов. В этом случае титруют только бикарбонаты, прибавив метиловый оранжевый.

### Обработка результатов

Содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  в анализируемой почве рассчитывают по формуле:

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{N \cdot a \cdot 100 \cdot 2}{C}, \text{ мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы},$$

где а – объем раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , израсходованный на титрование вытяжки до рН 8,3,  $\text{см}^3$ ;

Н – нормальность раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мг-экв/ $\text{см}^3$  (современное обозначение –  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$ );

С – навеска почвы, соответствующая 20  $\text{см}^3$  вытяжки (4 г), г;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

2 – коэффициент, учитывающий, что при рН 8,3 карбонат-ион оттитрован только наполовину.

Содержание  $\text{HCO}_3^-$  в анализируемой почве рассчитывают по формуле:

$$\text{HCO}_3^- = \frac{N \times (b - a) \times 100}{C} \text{ мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы},$$

где а – объем растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , израсходованный на титрование вытяжки до рН 8,3,  $\text{см}^3$ ;

в – объем раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , израсходованный на титрование вытяжки от рН 8,3 (или ниже при отсутствии карбонат-иона в исходной вытяжке) до рН 4,4,  $\text{см}^3$ ;

Н – нормальность раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мг-экв/ $\text{см}^3$ ;

С – навеска почвы, соответствующая 20  $\text{см}^3$  вытяжки (4 г), г;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Общую щелочность анализируемой почвы вычисляют, суммируя содержания  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , выраженные в мг-экв/100 г почвы, или по формуле:

$$\text{Общая щелочность} = \frac{N \times (a + b) \times 100}{C} \text{ мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы},$$

где а – объем раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , израсходованный на титрование вытяжки до рН~8,3;

в – объем раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , израсходованный на титрование вытяжки от рН 8,3 (или ниже при отсутствии карбонат-иона в исходной вытяжке) до рН 4,4,  $\text{см}^3$ ;

$N$  – концентрация раствора  $H_2SO_4$ , мг-экв/см<sup>3</sup>;

$C$  – навеска почвы, соответствующая 20 см<sup>3</sup> вытяжки (4 г), г;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

### ***Аргентометрический метод определения $Cl^-$ -иона по Мору***

Метод основан на титровании хлор-ионов раствором азотно-кислого серебра, в процессе которого ионы серебра связываются ионами хлора в труднорастворимое соединение  $AgCl$ .

#### **Аппаратура, материалы и реактивы**

Бюретка вместимостью 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-64.

Пипетка вместимостью 1 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-64.

Калий хромовокислый по ГОСТ 4459-65, х.ч. или ч.д.а., 10%-ный водный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-63.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233-66, х.ч., 0,1 н. раствор. Допускается использование фиксанала.

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

#### **Проведение анализа**

К пробам водной вытяжки, в которых оттитрована общая щелочность, прибавляют по 1 см<sup>3</sup> раствора  $K_2CrO_4$  и титруют 0,02 н. раствором  $AgNO_3$  до появления не исчезающей красно-бурой окраски.

#### **Обработка результатов**

Содержание  $Cl^-$ -иона в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$Cl^- = \frac{N \times a \times 100}{C} \text{ мг-экв/100 г почвы,}$$

где  $a$  – объем раствора  $AgNO_3$ , израсходованный на титрование, мл;

$N$  – нормальность раствора  $AgNO_3$ , мг-экв/см<sup>3</sup>;

$C$  – навеска почвы, соответствующая 20 см<sup>3</sup> вытяжки (4 г), г;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

### ***Трилонометрический метод определения иона $Ca^{2+}$***

Метод основан на титровании ионов кальция трилоном Б в сильнощелочной среде в присутствии мурексида в качестве металлоиндикатора.

## Аппаратура, материалы и реактивы

Мешалка магнитная для перемешивания раствора при титровании.

Бюретка вместимостью 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-64.

Пипетки вместимостью 1, 2 и 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-64 или дозаторы. Погрешность дозирования не более 1%.

Химические стаканы вместимостью 150 см<sup>3</sup> по ГОСТ 10394-63.

Цилиндр мерный вместимостью 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-64.

Натр едкий по ГОСТ 4328-66, х.ч. или ч.д.а., 2 н. раствор.

Натрий сернистый по ГОСТ 2053-66, х.ч. или ч.д.а., 2%-ный раствор.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456-65, х.ч. или ч.д.а., 5%-ный раствор.

Мурексид, индикатор по МРТУ 6-09-1254-64, ч.д.а.

Этилендиамин-N-;N;N - тетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-63, х.ч. или ч.д.а.

Магний сернокислый по ГОСТ 4523-67, х.ч.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233-66, х.ч. или ч.д.а.

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

## Проведение анализа

В колбу для титрования отбирают 10 см<sup>3</sup> вытяжки. Приливают к вытяжке 50–70 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 0,5 см<sup>3</sup> 5 %-ного раствора гидроксиламина, 2 см<sup>3</sup> 2 н. раствора едкого натра и 0,5 см<sup>3</sup> 2%-ного раствора сернистого натрия при непрерывном перемешивании раствора. Затем добавляют 10–15 мг индикатора и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода розовой окраски в лиловую.

## Обработка результатов

Содержание иона Ca<sup>2+</sup> в анализируемой почве рассчитывают по формуле:

$$Ca^{2+} = \frac{a \times H \times 100}{C}, \text{ мг} \cdot \text{экв}/100 \text{ г почвы},$$

где а – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

Н – нормальность раствора трилона Б, мг-экв/см<sup>3</sup>;

С – навеска почвы, соответствующая 10 см<sup>3</sup> вытяжки (2 г);

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.



## **6. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПОЛУЧЕНИЮ И ПРЕДСТАВЛЕНИЮ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ**

Работа в химической лаборатории связана с использованием ядовитых веществ, электронагревательных приборов, легковоспламеняющихся веществ, стеклянной посуды и, соответственно, с повышенной опасностью. Такая работа требует предельной аккуратности и соблюдения правил личной гигиены. Перед началом работ необходимо обязательно ознакомиться с инструкциями по технике безопасности и строго соблюдать все их требования, а перед выполнением каждой работы выслушать и принять дополнительные указания ведущего инженера или преподавателя.

### ***Общие правила безопасной работы в химической лаборатории***

1. Работы, сопровождающиеся выделением ядовитых газов, проводить в вытяжном шкафу.
2. Работы, связанные с использованием легковоспламеняющихся веществ, проводить вдали от места их хранения и открытого огня.
3. При попадании любого раствора на кожные покровы промыть пораженное место большим количеством воды и поставить в известность преподавателя.
4. Строго запрещается:
  - работа с реактивами неизвестного происхождения;
  - опробование веществ и растворов на вкус, на ощупь;
  - прием пищи и курение в лаборатории;
  - использование лабораторной посуды для бытовых целей;
  - работа с неисправными нагревательными приборами.

### ***Очистка и подготовка химической посуды***

Перед работой следует проверить чистоту химической посуды, которая необходима для проведения анализа. Использованную посуду нужно вымыть сразу же после окончания работы. С чистой поверхности стеклянного сосуда вода стекает ровным слоем, не образуя жирных пятен и капель. При мытье посуды, прежде всего, обмывают водой стенки. Осадок, остающийся на стенках, удаляют потиранием стеклянной палочки с резиновым наконечником, после чего сосуд снова моют водой. Если при этом загрязнение не удаляется, в сосуд наливают моющую жидкость и вращательным движе-

нием смачивают всю поверхность сосуда, а остатки выливают в склянку, где хранится моющая жидкость. Сосуд промывают 6–7 раз водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой. Бюретки после сливания титранта и промывания 3–4 раза дистиллированной водой оставляют заполненными дистиллированной водой.

Средства для очистки посуды в гравиметрии и титриметрии:

- мыльная вода и растворы бытовых моющих смесей;
- хромовая смесь (5 %-ный раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте) – требует особой осторожности в работе;
- кислоты и щелочи;
- сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

### **Методические рекомендации к лабораторному практикуму по химическим методам качественного анализа**

Лабораторный практикум по качественному химическому анализу выполняется на основе кислотно-основной классификации катионов, а также классификациях анионов, основанных на реакциях осаждения и их окислительно-восстановительных свойствах.

Этот практикум включает в себя лабораторные работы двух типов: изучение реакций для ионов, входящих в каждую аналитическую группу, и проведение систематического анализа смеси катионов и анионов нескольких групп. Частные качественные реакции позволяют изучить аналитические признаки получаемых в результате реакций соединений, выяснить влияние конкретных условий выполнения реакций (температура, pH, концентрация реагента).

Перед выполнением лабораторных студент составляет конспект для изучения реакций ионов в виде таблицы 2.3 без указания аналитического эффекта, а для проведения анализа смеси ионов в виде схем систематического анализа (см. рис 2.1).

Систематический анализ студенты осваивают при выполнении индивидуальной экспериментальной задачи по обнаружению ионов в контрольном растворе. В ходе анализа смеси используются навыки, приобретенные при выполнении частных качественных реакций, и осваиваются приемы разделения ионов на аналитические группы: осаждение, центрифугирование, растворение осадка и др.

Отчет по анализу контрольного раствора должен содержать:

1. Дату выполнения работы.
2. Название работы.
3. Ход анализа (дробный и систематический) смеси ионов в индивидуальной контрольной задаче, полученной студентом.
4. Уравнения химических реакций, которые давали аналитический эффект, *включая реакции осаждения и растворения при разделении ионов на аналитические группы, а также реакции устранения мешающих влияний.*
5. Вывод об обнаруженных ионах с указанием номера группы.

### **Рекомендации по оформлению практических работ**

*Заготовка отчета должна быть сделана заранее и представлена при допуске (см. п. 1–3).*

*Полное оформление отчета с расчетами результатов должно быть сделано к следующему занятию.*

### **Отчет по лабораторной работе должен содержать:**

1. Название работы, дату выполнения.
2. Задачи и сущность работы с приведением краткого описания метода, приема титрования, условий анализа и химических реакций.
3. Основные этапы из «Хода анализа» и заготовленные таблицы для цифрового материала, выбранные из табл. 6.1–6.3. Таблицы заполнять экспериментальными данными в ходе выполнения работы ( $X$ ,  $B$ ,  $A$  заменять конкретными веществами).
4. Расчетные формулы в общем виде и с подставленными экспериментальными данными для вычисления требуемого результата анализа (массы, массовой доли, концентрации).
5. Обработка результатов согласно приведенному в конце работы заданию или скорректированному преподавателем (примеры в разделе 6 данного пособия и разделе 9 пособия [1]):
  - ✓ расчет абсолютной и относительной погрешности результата (при анализе контрольных проб);
  - ✓ обработка выборочной совокупности полученных данных статистическими методами и представление результатов с указанием и границ доверительного интервала.

**Результаты приготовления стандартного раствора вещества X**

Ориентировочные значения		Точные значения						
$c(f_{\text{экв. X}})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$m(X)$ , г	$M(f_{\text{экв. X}})$ , г/моль	$V_{\text{мк}}$ , см <sup>3</sup>	$m_{X+\text{пара}}$ , г	$m_{\text{пара}}$ , г	$m(X)$ , г	$T(X)$ , г/см <sup>3</sup>	$c(f_{\text{экв. X}})$ , моль/дм <sup>3</sup>
задана	расчет					расчет	расчет	расчет

Таблица 6.2

**Результаты стандартизации рабочего раствора вещества B по веществу X**

$V_n$ , см <sup>3</sup>	$c(f_{\text{экв. X}})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$V(B)$ , см <sup>3</sup>	$\bar{V}(B)$ , см <sup>3</sup>	$c(f_{\text{экв. B}})$ , моль/дм <sup>3</sup>
объем аликвоты B	точное значение	1.	расчет	расчет
		2.		
		3.		

Таблица 6.3

**Результаты определения содержания вещества A способом аликвот при прямом и заместительном титровании\***

$m_a$ , г	$V_{\text{мк}}$ , см <sup>3</sup>	$V_n$ , см <sup>3</sup>	$c(f_{\text{экв. B}})$ , моль/дм <sup>3</sup>	$M(f_{\text{экв. A}})$ , г/моль	$V(B)$ , см <sup>3</sup>	$\bar{V}(B)$ , см <sup>3</sup>	$m(A)$ , г	$w(A)$ , %
масса пробы	объем A	объем A	точное значение	справочное значение	1.	расчет	расчет	расчет
					2.			
					3.			

\*При необходимости таблица 6.3 может быть сокращена или дополнена (при обратном титровании).

**Расчет погрешностей и представление результатов анализа**

Важно не только тщательно выполнить аналитические операции, но и правильно сделать соответствующие вычисления и корректно представить результат проведенного анализа. Результаты

анализа должны быть вычислены с той же точностью, что и выполненные измерения. Результат записывают таким образом, чтобы только последняя цифра была недостоверной. Так, результат измерения 2,43 г означает, что взвешивание произведено с точностью до сотых долей грамма (на технoхимических весах), а 2,3786 г соответствует точности взвешивания на аналитических весах.

Значащими цифрами являются все цифры числа, включая нули, стоящие в конце числа (2,5000 г – пять значащих цифр). Нули в начале числа не являются значащими (0,0250 г – три значащие цифры; 0,0025 г – две).

Последняя недостоверная значащая цифра соответствует отсчету на глаз между делениями шкалы прибора или мерной посуды: результат измерения аликвотной части исследуемого раствора пипеткой следует записывать как 15,00 см<sup>3</sup>, а измерение такого же объема мерным цилиндром соответствует 15 см<sup>3</sup>. Абсолютная погрешность измерения объемов мерной посудой составляет сотые доли миллилитра. При считывании результата измерения с обычной бюретки (25,00 см<sup>3</sup>) с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup>, результат записывают с включением последней недостоверной цифры, например 6,53 см<sup>3</sup>.

Навеску, взятую на аналитических весах, представляют с точностью до 0,0001 г. Ошибкой является и недостаточная, и избыточная точность. Результат вычислений должен содержать число значащих цифр, соответствующее наименее точному числу, входящему в формулу для вычисления.

### ***Вычисление абсолютной и относительной погрешности***

Если известно истинное содержание определяемого компонента ( $\mu$ ) в анализируемом образце (например, стандартный образец или контрольная проба, как в лабораторных работах), то полученный средний результат анализа  $\bar{x}$  можно сравнить с истинным  $\mu$  и вычислить *абсолютную и относительную погрешность*. Последовательность расчетов для  $n$  параллельных результатов:

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n) / n = \sum x_i / n \quad (6.1)$$

Абсолютная погрешность ( $\Delta x$ ) имеет знак «+» или «–» в зависимости от того, завышенным или заниженным по сравнению с истинным получился результат:

$$\Delta x = \bar{x} - \mu \quad (6.2)$$

Относительная погрешность ( $\Delta$ ) может быть выражена в долях или процентах и не имеет знака:

$$\Delta, \% = |(\bar{x} - \mu)| \cdot 100 / \mu = |\Delta x| \cdot 100 / \mu \quad (6.3)$$

**Пример.** При анализе контрольного раствора, содержащего 0,1056 г кальция, студент методом перманганатометрии получил среднее значение  $\bar{x} = m(\text{Ca}) = 0,1044$  г.

Вычислить абсолютную и относительную погрешности.

*Решение.* Абсолютная погрешность результата (г):

$$\Delta x = \bar{x} - \mu = 0,1044 - 0,1056 = -0,0012.$$

Относительная погрешность:

$$\Delta = |\Delta x| / \mu = 0,0012 / 0,1056 = 0,0114 \text{ или } 1,14\%.$$

### **Статистическая обработка результатов анализа**

При химическом анализе содержание вещества в пробе устанавливают, как правило, по небольшому числу параллельных определений  $n$ . Результаты параллельных определений обрабатывают методами математической статистики, разработанными для малого числа определений (выборочной совокупности данных или просто выборки). Среднее значение выборки,  $\bar{x} = \sum x_i / n$ , является наиболее вероятным значением определяемой величины ([1], раздел 9).

1. Оценка промахов (грубых погрешностей) проводится перед обработкой выборки методами математической статистики с целью исключения их из числа обрабатываемых результатов. Для выявления промахов при  $n \geq 5$  можно использовать  $Q$ -критерий. При проверке результатов выборки по  $Q$ -критерию все параллельные результаты располагают в порядке их убывания или возрастания. Затем рассчитывают  $Q_{\text{эсп.}}$ :

$$Q_{\text{эсп.}} = (x_{\text{подозрительное}} - x_{\text{соседнее}}) / (x_{\text{max.}} - x_{\text{min.}}) \quad (6.4)$$

и сравнивают с критическим значением  $Q_{\text{табл.}}$  при доверительной вероятности 0,90:

$n$	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{\text{табл.}}$	0,68	0,56	0,48	0,43	0,40	0,37	0,34

Если  $Q_{\text{эсп.}} < Q_{\text{табл.}}$ , то промах отсутствует и подозрительный ре-

зультат оставляют в составе выборки. Если же  $Q_{\text{экс.}} > Q_{\text{табл.}}$ , то подозрительное значение является промахом, грубой погрешностью; его отбрасывают.

При малой выборке ( $n = 3 - 4$ ) заметно отличающийся от других результат просто отбрасывают, а определение повторяют и после этого оценивают случайную погрешность.

2. *Оценка случайной погрешности* (отражает разброс результатов относительно среднего). Как характеристики случайной погрешности для выборки вычисляют: *выборочную дисперсию  $s^2$  (или  $V$ ), стандартное отклонение  $s$  и относительное стандартное отклонение  $s_r$ :*

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (6.5), \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6.6), \quad s_r = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}}, \% \quad (6.7)$$

3. *Представление результата.* Корректное представление аналитического результата всегда подразумевает некоторый интервал значений вблизи наиболее вероятного (доверительный интервал с границами  $C = \bar{x} - \mu$ ). Для его оценки при  $n < 20$  используют распределение Стьюдента, связывающее вероятность попадания величины в доверительный интервал и объем выборки  $n$ , точнее число степеней свободы  $f = n - 1$ . В химическом анализе доверительная вероятность  $P$  попадания величины внутрь доверительного интервала принята равной 95 %. Коэффициенты нормированных отклонений Стьюдента  $t_{P,f}$  приводятся в справочных таблицах [1, 9–10].

Результат анализа (истинное значение) представляют выражением с указанием доверительного интервала:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{P,f} \cdot s}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm C. \quad (6.8)$$

4. *Сравнение результатов, полученных двумя методами количественного анализа* по воспроизводимости (сравнение дисперсий) и правильности (сравнение средних) с примерами - в разделе 9.2 [1].

**Пример.** При анализе пробы картофеля на содержание аскорбиновой кислоты по новой методике пробоподготовки получены следующие результаты (мг/100 г): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,49. По стандартной методике содержание составляет 14,58 мг/100 г. Определите: а) наличие грубых по-

грешностей (промахов); б) стандартное отклонение результата анализа; в) рассчитайте доверительный интервал; г) установите, присутствует ли систематическая погрешность при работе по новой методике.

*Решение.* а) наличие промахов оценим по  $Q$ -критерию. Представим экспериментальные данные в порядке возрастания: 14,25; 14,40; 14,43; 14,44; 14,45; 14,49; 14,50; 14,52; 14,54; 14,58. Проверим подозрительные значения 14,25 и 14,58.

$$Q_{эксн1} = (14,40 - 14,25)/(14,58 - 14,25) = 0,45;$$

$$Q_{эксн2} = (14,58 - 14,54)/(14,58 - 14,25) = 0,12.$$

При  $P = 0,90$  и  $n = 10$   $Q_{табл} = 0,34$ ;  $Q_{эксн1} > 0,34$ , а  $Q_{эксн.2} < 0,34$ , следовательно, значение 14,25 недостоверно и его исключаем, сокращая объем выборки до  $n = 9$ .

б) после исключения промаха найдем среднее, дисперсию  $s^2$  и стандартное отклонение  $s$  (формулы 4.1, 4.5, 4.6):

$$\bar{x} = (14,40 + 14,43 + 14,44 + 14,45 + 14,49 + 14,50 + 14,52 + 14,54 + 14,58)/9 = 14,48,$$

$$s = \sqrt{\frac{0,08^2 + 0,05^2 + 0,04^2 + 0,03^2 + 0,01^2 + 0,02^2 + 0,04^2 + 0,06^2 + 0,10^2}{9 - 1}} = 5,82 \cdot 10^{-2}.$$

в) для расчета доверительного интервала используем табличное значение коэффициента Стьюдента при  $f = 9 - 1 = 8$  и доверительной вероятности  $P = 0,95$ :  $t_{P,f} = 2,31$ ; находим полуширину доверительного интервала, оставляя только значащие цифры:

$$C = \frac{t_{P,f} \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{2,31 \cdot 5,82 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{9}} = 4,48 \cdot 10^{-2} = 0,04.$$

Результат содержания аскорбиновой кислоты (мг/100 г):

$$\bar{x} \pm C = 14,48 \pm 0,04.$$

Достоверное значение содержания аскорбиновой кислоты 14,58 не попадает в доверительный интервал, следовательно, такой метод пробоподготовки картофеля к анализу имеет систематическую погрешность, причину которой надо выяснять.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство к решению задач по курсу «Аналитическая химия». – Ч. 1: учеб. пособие / Г. Н. Шрайбман [и др.]; под ред. Г. Н. Шрайбман; Кемеровский госуниверситет. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2006. – 196 с.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учеб. пособие для вузов / В. И. Фадеева [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
3. Основы аналитической химии: в 2 кн. – Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения: учебник для вузов / Ю. А. Золотов [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.; Кн. 2: Методы химического анализа. – М.: Высш. шк., 2004. – 503 с.
4. Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2 кн. – Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа : учеб. для студ. вузов / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.
5. Васильев, В. П. Аналитическая химия: лабораторный практикум / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
6. Харитонов, Ю. А. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. – Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высш. шк., 2003. – 559 с.
7. Алексеев, В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев; под ред. П. К. Агасяна. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
8. Белявская, Т. А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии: учеб. пособие. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1986. – 159 с.
9. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель; пер. с нем. – М.: Мир, 1994. – 247 с.
10. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1980. – 480 с.
11. Аналитическая химия: электронный учебно-методический комплекс [Электронный ресурс] / О. Н. Булгакова, П. Д. Халфина, Г. Н. Шрайбман, Д. Г. Якубик. – Кемерово, 2009. – 497 с.
12. Химические методы количественного анализа. – Разд. 5. – Режим доступа: [http://chemanalytica.com/book/novyy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/02\\_analiticheskaya\\_khimiya\\_chast\\_I/4710](http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/02_analiticheskaya_khimiya_chast_I/4710).
13. Методы агрохимических анализов почв. Определение химического состава водных вытяжек и состава грунтовых вод для засоленных почв: ОСТ 46-52-76. – Введ. 1976-08-20. – Режим доступа: <http://www.gosthelp.ru/text/OST465276Metodyagroximich.html>. (дата обращения: 11.11.2014).

**Булгакова Ольга Николаевна,  
Баннова Елена Александровна  
Иванова Наталья Владимировна**

## **Методы химического анализа**

Редактор З. А. Кунашева  
Технический редактор В. П. Долгих

Подписано в печать 13.07.2015 г. Формат 60\*84 1/16. Бумага офсетная № 1.  
Печ. л. 9,2. Тираж 100 экз. Заказ № 61.

---

Кемеровский государственный университет,  
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.

---

Отпечатано в типографии ООО Студия Рекламы «Реформа»,  
650002, г. Кемерово, ул. Институтская, 12-16, тел. 8(3842)90-09-02, 65-72-72,  
961-729-2829.