



И. В. Мельситова

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Учебное Пособие

И. В. Мельситова

ЛАБОРАТОРНЫЙ
ПРАКТИКУМ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
учреждений высшего образования
по биологическим специальностям*

МИНСК
БГУ
2019

УДК 543(075.8)(076.5)

ББК 24.4я73-5

М48

Рецензенты:

кафедра химии Белорусского государственного
педагогического университета имени Максима Танка
(заведующий кафедрой кандидат химических наук *В. В. Жилко*);
доцент кафедры биоорганической химии
Белорусского государственного медицинского университета,
кандидат химических наук *Ф. Ф. Лахвич*

Мельситова, И. В.

М48 Лабораторный практикум по аналитической химии : учеб.
пособие / И. В. Мельситова. — Минск : БГУ, 2019. — 192 с. : ил.
ISBN 978-985-566-743-9.

В учебном пособии рассматриваются основные теоретические положения качественного и количественного анализа, химические методы обнаружения и определения неорганических веществ, приводятся важнейшие качественные реакции катионов и анионов. Издание содержит описание хода лабораторных работ по бумажной хроматографии, гравиметрическому, титриметрическому и некоторым физико-химическим методам анализа.

Предназначено для студентов, обучающихся по биологическим специальностям.

УДК 543(075.8)(076.5)

ББК 24.4я73-5

ISBN 978-985-566-743-9

© Мельситова И. В., 2019
© БГУ, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия — наука об определении состава и структуры или строения веществ, которая разрабатывает теоретические основы и методы химического анализа. Главной практической задачей аналитической химии является определение состава веществ и их смесей.

Изучение аналитической химии занимает особое место в системе подготовки студентов-биологов — будущих технологов, экологов, учителей, исследователей. Знание теории и практики химического анализа необходимо им как для последующего изучения ряда общих дисциплин (физической химии, физико-химических методов анализа, коллоидной химии), так и для будущей профессиональной деятельности.

Данное издание разработано в помощь студентам биологических факультетов высших учебных заведений при выполнении лабораторного практикума в рамках дисциплины «Аналитическая химия». В нем кратко рассматриваются основные теоретические положения качественного и количественного анализа, химические методы обнаружения и определения неорганических веществ, важнейшие качественные реакции, а также основные инструментальные методы. Учебное пособие также содержит описание хода лабораторных работ по бумажной хроматографии, гравиметрическому, титриметрическому и некоторым физико-химическим методам анализа.

Издание построено таким образом, чтобы стимулировать студентов к самостоятельному и осознанному изучению предмета. Читателям предстоит выполнить определенные задания самостоятельно, например, предложить схему определения, вывести формулу для расчета, ответить на контрольные вопросы. В книгу включены справочные таблицы и список литературы, которая полезна для углубленного изучения аналитической химии.

Учебное пособие составлено на основе Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по специальности 1-31 01 «Биологические науки» и соответствует программе по аналитической химии химических и биологических факультетов университетов.

Часть 1

ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, МЕТОДЫ, ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ПРИНЦИП, МЕТОД И МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Согласно определению, принятому в 1993 г. Федерацией европейских химических обществ, **аналитическая химия** — *это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, приборы и общие подходы для получения информации о составе и природе вещества в пространстве и во времени.*

Понятие «анализ» связано с разложением вещества на составные части, поэтому наука, занимающаяся определением состава веществ, и называется аналитической химией. Предмет аналитической химии — разработка методов анализа и практическое их выполнение, а также исследование теоретических основ аналитических методов.

Аналитическая химия является одной из важнейших химических наук, имеет самостоятельные задачи и решает их разнообразными методами исследования (химическими, физическими, математическими). **Задача** аналитической химии состоит в разработке и совершенствовании ее методов, определении границ их применимости, оценке метрологических и других характеристик, разработке методик анализа конкретных объектов. Фундаментом аналитической химии служат основные законы естествознания (законы сохранения массы и постоянства состава вещества, закон действия масс, периодический закон Д. И. Менделеева и др.). Следует иметь в виду, что сам факт установления основных законов химии, таких как закона сохранения массы, постоянства состава и т. д., невозможен без точного опреде-

ления состава веществ и их компонентов. В своем развитии аналитическая химия использует достижения таких наук, как математика, физика, а также общая, неорганическая, органическая физическая и коллоидная химия.

Анализ представляет собой совокупность действий, направленных на получение информации о химическом составе объекта. Явление, используемое для получения аналитической информации, называется *принципом анализа*. Краткое изложение принципов, лежащих в основе анализа вещества (вне зависимости от определяемого компонента и анализируемого объекта), носит название *метод анализа*. *Методика анализа* — это подробное описание хода выполнения анализа данного объекта с использованием выбранного метода, обеспечивающего регламентированные характеристики правильности и воспроизводимости.

Качественный и количественный состав интересующего нас объекта (*образца*) определяют путем анализа специально отобранной его части, именуемой *пробой*. Определяемые компоненты, входящие в состав пробы, называют *аналитами*. Среда, в которой находится аналит, носит название *матрица*. Вещества, входящие в состав матрицы, могут оказывать влияние на результаты анализа («*матричный эффект*»). Методика анализа может включать в себя следующие основные этапы:

- отбор пробы;
- подготовка пробы (разложение пробы, разделение и концентрирование компонентов);
- получение и измерение аналитического сигнала;
- обработка и интерпретация результатов анализа.

Конкретная методика анализа не обязательно должна включать в себя каждый из перечисленных выше этапов. Набор выполняемых операций зависит от сложности состава анализируемого образца, концентрации определяемого вещества, целей выполняемого анализа, допустимой погрешности результата анализа, а также от того, какой метод анализа мы намерены использовать.

1.2. СТРУКТУРА И МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В зависимости от цели анализа условно различают качественный, количественный и структурный анализ. *Качественный анализ* предполагает обнаружение и идентификацию компонентов анализируемого образца. *Количественный анализ* направлен на определение

концентраций или масс компонентов. Цель *структурного анализа* — установление химического и пространственного строения исследуемого соединения. Деление это в известной мере условно, поскольку само понятие «идентификация», или «обнаружение», связано с количественными критериями. В зависимости от того, какие компоненты нужно определить, различают элементный, структурно-групповой или функциональный (определяют функциональные группы), фазовый (определяют отдельные фазы в неоднородном объекте), изотопный, вещественный (определяют определенные формы, в которых интересующий компонент присутствует в анализируемом объекте), молекулярный (определяют индивидуальные химические соединения, характеризующиеся определенной молекулярной массой) анализ.

По природе различают анализ органических и неорганических веществ.

В зависимости от **массы** или **объема** анализируемой пробы различают следующие виды анализа (табл. 1):

Таблица 1

Классификация методов анализа

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем пробы, мл
Макроанализ	$>0,1$	$10-10^3$ (реакции в пробирках, колбах, стаканах)
Полумикроанализ	$0,01-0,1$	$10^{-1}-10$
Микроанализ	$<0,01$	$10^{-2}-1$ (микрористаллоскопические, капельные реакции)
Субмикроанализ	$10^{-4}-10^{-3}$	$<10^{-2}$
Ультрамикроанализ	$<10^{-4}$	$<10^{-3}$ (качественные реакции под микроскопом)
Субмикрометоды	$\sim 10^{-9}$	—

Субмикрометоды применимы для проб с высокой радиоактивностью, токсичностью или в силу особенностей анализа. Техника анализа самая разная.

В зависимости от **характера измеряемого свойства** (природы процесса, лежащего в основе метода) или способа регистрации анали-

тического сигнала различают химические, физические и биологические методы анализа.

Химические методы анализа, называемые также *классическими*, основаны на использовании химических реакций. К таким методам относят гравиметрию и титриметрию. Большинство гравиметрических определений основано на измерении массы малорастворимого или газообразного продукта реакции. В рамках титриметрических методов определяют количество вещества реагента, взаимодействующего с определяемым веществом.

Физические методы анализа основаны на измерении с помощью специальных приборов физических свойств определяемых веществ: эти свойства изменяются в зависимости от содержания вещества в анализируемом объекте, т. е. свойства зависят от состава. Химические реакции в данных методах либо не используются вовсе, либо играют вспомогательную роль. К физическим методам относят спектроскопические, электрометрические (электрохимические), термометрические, радиометрические и др.

Существуют также методы анализа, называемые *физико-химическими*: они сочетают в себе черты химических и физических методов. При использовании таких методов с помощью специальных приборов измеряют физические свойства веществ, изменяющиеся в процессе протекания химической реакции. Например, молекулярная абсорбционная спектроскопия — метод, основанный на измерении оптической плотности раствора вещества, — является физическим методом. Если же измеряемая оптическая плотность изменяется в процессе химической реакции (фотометрическое титрование), то метод анализа становится физико-химическим. Граница между физическими и физико-химическими методами часто оказывается условной, поэтому наиболее удобным является разделение всех методов анализа на химические, к которым относят гравиметрию и титрование, и инструментальные.

Биологические методы анализа — методы качественного и количественного определения неорганических и органических веществ, основанные на применении живых организмов в качестве аналитических индикаторов. Живые организмы живут в строго определенной среде и чутко реагируют на ее изменение, подавая сигнал. В качестве индикаторов применяют микроорганизмы, бактерии, дрожжи, плесневые грибы, водоросли, высшие растения, беспозвоночные и позвоночные животные, а также ткани и органы теплокровных.

Фиксируемым сигналом может быть изменение характера поведения, скорости роста, состава крови, нарушение функций организма,

гибель. Время эксперимента — до 40–50 сут. Биологические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью и избирательностью по отношению к биологически активным веществам.

Биологические методы анализа используют для определения различных ядов (в том числе пестицидов), витаминов, аминокислот, большого числа продуктов органического и неорганического синтеза. Особенно актуальны при контроле окружающей среды, при оценке эффективности работы очистных сооружений.

При росте и развитии микроорганизмы извлекают и накапливают некоторые элементы, что может быть использовано для их концентрирования (железо, серобактерии и т. д.). Так, тяжелые металлы накапливают водоросли, моллюски (радионуклиды). Примерами биологических методов могут служить микробиологическое определение активности антибиотиков, выявление активности сердечных гликозидов на лягушках, кошках или голубях и т. д.

Выбор метода анализа зависит от химических свойств аналита и матрицы, а также от содержания определяемого компонента и целей проведения анализа. Так, инструментальные методы обладают — по сравнению с химическими — более высокой избирательностью и более низкой границей определяемых содержаний. В то же время химические методы характеризуются лучшей воспроизводимостью результатов анализа. Поэтому если содержание определяемого вещества в анализируемом объекте достаточно высоко и результат должен быть получен с высоким уровнем точности, то, как правило, анализ проводят химическими методами. Если же концентрация аналита в образце мала и решающим фактором является область определяемых содержаний методики, а не ее воспроизводимость, предпочтительнее использовать инструментальные методы анализа.

1.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ: ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ, СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ

Остановимся более подробно на термине «определение», или «обнаружение». Определение, или обнаружение, химическим методом любого вещества может быть осуществлено путем его взаимодействия с каким-нибудь реагентом. В результате появляются доступные для регистрации изменения: выпадение осадка, образование окраски, выделение газа, изменение температуры и т. д. Изменения

могут быть зарегистрированы визуально, т. е. с помощью органов чувств или с использованием приборов. Реакция, при помощи которой производится определение, называется *аналитической реакцией*, а наблюдаемые изменения — *аналитическим эффектом* (образование и растворение осадка (карбонат и сульфат бария); образование характерных кристаллов (натрий с цинкуранилацетатом — кубические и октаэдрические); появление и изменение окраски, выделение газов). Вещества, вызывающие протекание аналитической реакции, называют *аналитическими реагентами*.

Аналитические реакции, применяемые для обнаружения или открытия веществ, характеризуются рядом параметров. Прежде всего это **чувствительность** реакций, характеризующаяся открываемым минимумом (мкг) (в последнее время заменено *пределом обнаружения* — наименьшее содержание анализируемого вещества (масса, концентрация), которое по данной методике с заданной доверительной вероятностью (обычно $P = 0,99$) можно отличить от сигнала контрольного опыта), т. е. минимальным количеством вещества, дающим отличный от нуля аналитический эффект в данных условиях, и предельным разбавлением G (весовое количество растворителя, приходящееся на 1 весовую часть обнаруживаемого вещества или иона). Они связаны соотношением

$$m = \frac{V \cdot 10^6}{G}, \quad (1.1)$$

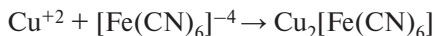
где V — объем раствора, который берут для выполнения реакции, мл. Обычно 0,05 мл (одна-две капли).

Величины m и G для различных реакций могут изменяться в очень широких пределах. В частности, для реакции



величина m составляет 1 мкг, а $G = 1 : 50\,000$.

Для реакции

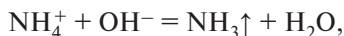


величина m составляет 0,02 мкг, а $G = 1 : 2\,500\,000$. При условии, что исходный объем раствора равен 0,05 мл.

На чувствительность аналитических реакций влияет ряд условий: концентрация реагентов, кислотность раствора, температура, добавки органических растворителей.

Еще один параметр, характеризующий аналитическую реакцию, — **специфичность**. Специфической реакцией на данный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаруживать его в условиях опыта в смеси с другими ионами.

Есть ряд специфических реакций, например



в результате которой выделяется аммиак, легко узнаваемый по запаху и другим свойствам.

Однако она имеет высокий открываемый минимум и низкое предельное разбавление, кроме того, обоняние у всех разное и устанавливать эти характеристики трудно. Мерой специфичности реакции по отношению к какому-то постороннему иону может служить предельное отношение концентраций мешающий ион — определяемый ион, при котором наблюдается аналитический эффект.

Так, реакции $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2$ мешает Cu^{2+} , и это соотношение составляет не более 25 : 1. В ряде случаев можно для устранения мешающего влияния применить маскирование.

В то же время в подавляющем большинстве случаев аналитические реакции неспецифичны. В аналитической химии чаще приходится иметь дело с реакциями, которые дают одинаковый или сходный эффект с несколькими, а иногда и со многими ионами. К примеру, малорастворимые сульфаты образуют 4 катиона, карбонаты — почти половина металлов периодической системы. При образовании окрашенных соединений происходит «наложение» различных окрасок. Так, сульфиды большинства металлов черного цвета, который закрывает цвета таких сульфидов, как Zn^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} , — белый, телесный, оранжевый, желтый. То же и SCN^- , а маскирование фторидом не всегда помогает. Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и другие осаждаются или связываются. Реакции, дающие сходный эффект лишь с ограниченным числом ионов, называют *избирательными* или *селективными*. Степень селективности реакции тем больше, чем меньше число ионов, с которыми реакция дает положительный эффект. Чем сложнее объекты, тем труднее проводить анализ.

Применяя специфические реакции, можно обнаруживать соответствующие ионы так называемым **дробным** методом, т. е. непосредственно в отдельных порциях раствора, не считаясь с тем, какие ионы содержатся в нем; при этом не имеет значения порядок обнаружения отдельных ионов.

Когда специфические реакции отсутствуют и нельзя повысить их специфичность каким-либо способом, обнаружение соответ-

ствующих ионов дробным методом невозможно. Для таких случаев приходится разрабатывать определенную последовательность реакций обнаружения отдельных ионов, представляющую **систематический ход анализа**. Он состоит в том, что к обнаружению каждого иона приступают лишь после того, как все другие ионы, мешающие его обнаружению (т. е. также реагирующие с применяемым реагентом), будут предварительно обнаружены и удалены из раствора, т. е. систематические методы анализа предусматривают процедуру разделения. Естественно, эффективность разделения является законом успешного определения, поэтому аналитическая химия занимается также изучением методов разделения веществ. Различают физические и химические (осаждение, связывание) методы разделения. Не останавливаясь подробно на этом вопросе, отметим, что наиболее приемлемым методом разделения при использовании реакций в растворах является метод осаждения. Однако при систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а целыми группами, пользуясь их одинаковым отношением к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми*. Они позволяют выделять группы родственных по свойствам ионов из раствора с последующим разделением на подгруппы с дальнейшим разделением подгрупп на компоненты.

Групповым реагентом может служить реагент, удовлетворяющий определенным требованиям:

- он должен осаждать ионы практически количественно (концентрация иона в растворе после осаждения не должна быть больше 10^{-6} моль/л);

- полученный осадок должен легко растворяться в кислотах, чтобы можно было провести дальнейший анализ;

- избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению тех ионов, которые остались в растворе.

Техника выполнения аналитических реакций

Аналитические реакции могут выполняться «мокрым» и «сухим» способами. В первом случае исследуемое вещество и реагенты берут в твердом состоянии и обычно осуществляют реакцию, нагревая их до высокой температуры — окрашивание пламени солями некоторых металлов (натрий — желтый, калий — фиолетовый, стронций — карминно-красный, барий — зеленый и т. д.); образование окрашенных перлов (стекло) при сплавлении тетрабората натрия или гидрофос-

фата натрия аммония с солями некоторых металлов; сплавление исследуемого твердого вещества с теми или иными «плавнями», например со смесями твердых Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Перечисленные методы называются *пирохимическими* и используются при определении минералов и горных пород. Иногда применяется метод растирания исследуемого твердого вещества с каким-либо твердым реагентом (метод Флавицкого). Например, для обнаружения кобальта несколько кристалликов CoSO_4 растирают на фарфоровой пластинке с равным количеством NH_4SCN .

В случае «мокрых» реакций наблюдают взаимодействие исследуемого вещества и соответствующих реагентов в растворе. Чаще в анализе применяют реакции, происходящие между веществами в растворе. При выполнении реакций необходимо обращать внимание на условия их проведения: pH, температура растворов, концентрация растворов. При несоблюдении условий протекания реакции не стоит ожидать аналитического эффекта!

Реакции между растворами можно проводить в пробирках, на стекле и на бумаге.

Микрокристаллоскопические реакции проводят на предметном стекле и о присутствии обнаруживаемого иона судят по форме образующихся кристаллов, рассматриваемых под микроскопом. При выполнении микрокристаллоскопических реакций следует использовать *чистые* предметные стекла и учитывать влияние на форму кристаллов таких факторов, как скорость роста кристаллов, концентрация растворов и чистота веществ.

Капельные реакции рассмотрены выше.

Часть 2

ПОГРЕШНОСТИ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

2.1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ. МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА ПО ВЕЛИЧИНЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Химический анализ, как правило, является многостадийным процессом, включающим пробоотбор, разложение пробы, разделение компонентов, концентрирование и пр. Заключительная стадия анализа включает измерение аналитического сигнала (оптической плотности, массы, объема, силы электрического тока, потенциала электрода), с величиной которого корреляционно связано содержание определяемого компонента и расчет результатов определения.

Аналитический сигнал – среднее значение измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием (концентрацией) определяемого компонента.

Методы расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала

Метод градуировочного графика

При использовании этого метода готовят серию стандартных растворов с разными концентрациями. Затем для каждого приготовленного раствора в одинаковых условиях получают соответствующую величину аналитического сигнала и строят график зависимости величины аналитического сигнала (y) от концентрации (C) – градуировочный график (рис. 1). Величина a соответствует сигналу контрольного опыта. Коэффициент k , равный тангенсу угла наклона прямой (α), называется *коэффициентом чувствительности*.

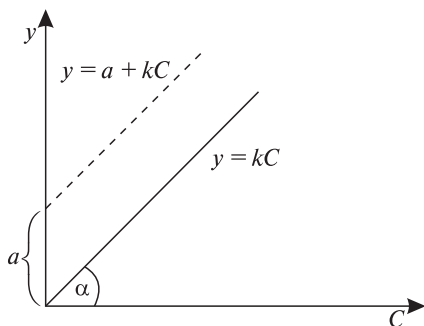


Рис. 1. Градуировочный график

Если полученная линейная градуировочная зависимость не проходит через начало координат, она описывается уравнением

$$y = a + kC.$$

В случае если прямая проходит через начало координат, коэффициент $a = 0$ и уравнение приобретает вид

$$y = kC.$$

Если при построении градуировочного графика возникают затруднения из-за значительного разброса результатов, то уравнение градуировочной функции можно получить методом наименьших квадратов: коэффициенты a и k должны быть такими, чтобы сумма квадратов разностей между экспериментальными и рассчитанными по полученному уравнению значениями была минимальной. Согласно методу наименьших квадратов коэффициенты a и k рассчитываются по следующим формулам:

$$k = \frac{\sum xy - n\bar{x}\bar{y}}{\sum x^2 - n\bar{x}^2};$$

$$a = \frac{\sum y - k \sum x}{n}.$$

Если градуировочная функция описывается уравнением $y = kC$, то для расчета ее углового коэффициента используется формула

$$k = \frac{\sum xy}{\sum x^2}.$$

Для минимизации погрешности градуировочный график следует строить таким образом, чтобы неизвестная концентрация вещества попадала примерно в его середину.

Метод стандартных растворов (стандартов)

Метод одного стандарта используют в том случае, если уравнение зависимости величины аналитического сигнала от концентрации имеет вид $y = kC$. Измеряют величину аналитического сигнала ($y_{\text{ст}}$) для раствора с известной концентрацией вещества ($C_{\text{ст}}$) и величину аналитического сигнала (y_x) для раствора с неизвестной концентрацией вещества (C_x). Расчет проводят по формуле

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}} \cdot y_x}{y_{\text{ст}}}.$$

Концентрацию стандартного раствора подбирают таким образом, чтобы аналитические сигналы для стандартного и исследуемого растворов имели максимально близкие значения.

Метод двух стандартов (ограничивающих растворов) используют, если уравнение зависимости величины аналитического сигнала от концентрации имеет вид $y = a + kC$. Измеряют величины аналитических сигналов для двух стандартных растворов с разными концентрациями вещества (C_1 и C_2) такими, что в сравнении с предполагаемой неизвестной концентрацией (C_x)

$$C_1 < C_x < C_2.$$

Неизвестную концентрацию рассчитывают по формуле

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(y_x - y_1)}{y_2 - y_1}.$$

Метод добавок

Используется, если при определении содержания компонента необходимо учесть влияние матрицы на величину аналитического сигнала. Метод добавок не учитывает сигнала фона, т. е. может применяться только в том случае, если зависимость величины аналитического сигнала от концентрации описывается линейным уравнением без свободного члена ($y = kC$).

Расчетный метод добавок: измеряют величину аналитического сигнала (y_x) для пробы с неизвестной концентрацией вещества (C_x); затем к данной пробе добавляют точное количество определяемого компонента и снова измеряют величину аналитического сигнала.

ла ($y_{\text{доб}}$). Концентрацию определяемого компонента в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{\text{доб}} \frac{y_x}{y_{\text{доб}} - y_x}.$$

Если необходимо учесть разбавление раствора, то расчет проводят по формуле

$$C_x = \frac{C_{\text{доб}} V_{\text{доб}} y_x}{(V_{\text{доб}} + V_x) y_{\text{доб}} - V_x y_x}.$$

Графический метод добавок: в несколько одинаковых порций (аликвот) анализируемой пробы вносят различные точные количества определяемого компонента; одну аликвоту оставляют без добавки. Измеряют величину аналитического сигнала для каждой аликвоты.

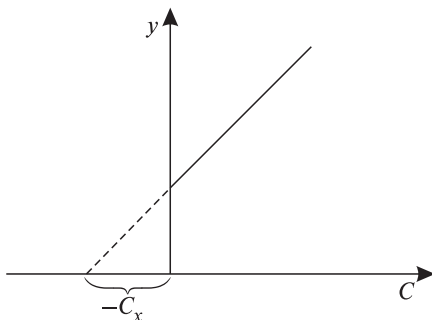


Рис. 2. Графический метод добавок

Затем строят график зависимости величины полученного сигнала от концентрации добавки и экстраполируют его до пересечения с осью абсцисс. Величина отрезка, отсекаемого этой прямой на оси абсцисс влево от нуля координат, соответствует неизвестной концентрации (C_x) определяемого компонента (рис. 2).

2.2. ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Каждая из стадий аналитического определения характеризуется своей погрешностью, которая входит в общую погрешность анализа.

По способу выражения различают *абсолютные* и *относительные* погрешности.

Абсолютная погрешность (Δx_i) — это разница между экспериментальным (x_i) и истинным ($x_{\text{ист}}$) значением измеряемой величины:

$$\Delta x_i = x_i - x_{\text{ист}}$$

Относительная погрешность (D) — это отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины:

$$D = \frac{|x_i - x_{\text{ист}}|}{x_{\text{ист}}} \text{ или } D, \% = \frac{|x_i - x_{\text{ист}}|}{x_{\text{ист}}} \cdot 100 \, \%.$$

В зависимости от причины возникновения различают систематические, случайные погрешности и промахи.

Систематическая погрешность — это погрешность, которая при всех измерениях одной и той же величины остается постоянной или изменяется по постоянно действующему закону. Систематическая погрешность обусловлена постоянно действующей причиной и оказывает от опыта к опыту постоянное влияние на результаты анализа, завышая или занижая их, т. е. знак систематической погрешности от опыта к опыту не меняется. Такие погрешности можно выявить, устранить или учесть при расчетах. Мерой систематической погрешности принято считать разность между средним значением определенной величины и ее истинным значением:

$$\Delta x_c = \bar{x} - x_{\text{ист}}, \quad \bar{x} = \sum x_i / n.$$

Основными источниками систематических погрешностей являются применяемые приборы и реактивы, методические ошибки, а также индивидуальные особенности химика-аналитика. Например, источником систематической погрешности может быть применение непроверенных разновесов, неоткалиброванных весов, неправильно градуированной мерной посуды и т. д.; применение реактива, содержащего определяемый компонент или мешающую примесь.

Систематические погрешности можно уменьшить или учесть. Например, тщательная предварительная очистка реактива уменьшает погрешность, вызванную наличием определяемого компонента или мешающих примесей, практически до нуля.

Часто систематические погрешности можно существенно уменьшить введением поправок. Например, раствор приготовлен при 15 °С, а используется при 25 °С. Введение поправки на тепловое расширение (0,2 %) учитывает данную систематическую погрешность.

Поправки находят при калибровке или сравнении полученных результатов с показаниями другого прибора, имеющего более вы-

сокий класс точности и заведомо меньшую систематическую погрешность.

Систематические погрешности должны быть обнаружены и учтены в первую очередь, поскольку оценка случайной погрешности имеет смысл в отсутствие систематической или если случайная погрешность превышает систематическую.

Случайная погрешность — это погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом. Причины случайных погрешностей неизвестны. Они возникают в результате неконтролируемых изменений в условиях измерения, и их величина изменяется от опыта к опыту случайным образом. Знак случайной погрешности в серии измерений не остается постоянным.

Случайные погрешности характеризуют разброс результатов в серии измерений и определяют воспроизводимость измерений или метода. Их нельзя измерить и учесть, но можно оценить по законам математической статистики.

Промах (грубая погрешность) — это погрешность, значительно отличающаяся от ожидаемой и делающая результат анализа недостоверным. Причина грубых погрешностей — неправильная работа исполнителя (потеря раствора с осадком при фильтровании, потеря осадка при прокаливании, взвешивании и т. д.).

2.3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Центральным понятием математической статистики является *случайная величина* — измеряемая по ходу опыта численная характеристика, принимающая только одно возможное и неизвестное заранее значение вследствие воздействия различных факторов, которые не могут быть заранее учтены.

Предмет статистической обработки результатов аналитических определений — случайные погрешности анализа. Результаты нескольких параллельных определений практически никогда не совпадают; они рассеиваются вокруг некоторого среднего значения.

В аналитической химии число параллельных определений обычно невелико, и совокупность полученных результатов называют *выборочной совокупностью*, или *случайной выборкой*. Среднее значение результатов случайной выборки называют *выборочным*

средним. Методами статистического анализа можно по результатам случайной выборки оценить параметры генеральной совокупности (совокупности всех наблюдений, мыслимых при данных условиях) и таким образом найти наиболее вероятное значение содержания компонента в пробе.

Численное значение единичного определения называют *вариантой* (x). Некоторое число вариантов x_1, x_2, \dots, x_n , т. е. результаты параллельных определений компонента в пробе одним и тем же методом, образует совокупность вариантов. Сумму вариантов, деленную на число вариантов (объем выборки), называют *выборочным средним*:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

Разность между отдельным результатом и средним значением называют *случайным отклонением*, или *единичным отклонением* (d_i):

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

Выборочное стандартное отклонение отдельного определения (S) рассчитывают по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

Стандартное отклонение представляет собой количественную меру воспроизводимости, т. е. степени близости отдельных результатов к среднему значению.

Квадрат стандартного отклонения называют *дисперсией* (S^2):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}.$$

Если число наблюдений очень велико, величина S стремится к некоторому постоянному значению σ , которое можно назвать *статистическим пределом* S :

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S.$$

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК в качестве меры относительной случайной погрешности принято использовать относи-

тельное стандартное отклонение, выражаемое в долях определяемой величины:

$$\text{или } \sigma = \frac{\sigma}{\bar{x}}.$$

Использование стандартного отклонения в качестве метрологической характеристики химического анализа удобно тем, что оно не зависит от единиц измерения определяемой величины.

Для оценки воспроизводимости вычисляют выборочную дисперсию среднего значения и стандартное отклонение среднего результата:

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}, \quad S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

Дисперсия среднего значения в n раз меньше дисперсии единичного результата химического анализа. Таким образом, чем больше объем выборки n , тем ближе \bar{x} к истинному значению.

Нормальное распределение

Как следует из математической статистики, случайная величина считается заданной, если известна ее функция распределения. Интегральная функция распределения $F(x)$ — вероятность того, что случайная величина x принимает любые значения меньше заданной величины a :

$$F(x) = P(x < a).$$

Дифференциальная функция распределения случайной величины, или функция *плотности вероятности*, является производной интегральной функции и определяется соотношением

$$\varphi(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{P(x_a < x < x_b)}{\Delta x}.$$

Данные большинства аналитических определений подчиняются закону нормального распределения (распределения Гаусса). Плотность вероятности нормально распределенной величины описывается уравнением

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}},$$

где μ — *математическое ожидание*, представляющее собой предел, к которому стремится \bar{x} при неограниченном увеличении объема выборки. При отсутствии систематических погрешностей $\mu = x_{\text{ист}}$.

Графическое изображение нормального распределения называется *кривой Гаусса*, или *кривой нормального распределения* (рис. 3). Она является экспериментальной и построена по результатам очень большого числа наблюдений.

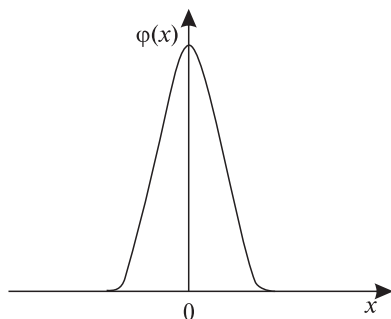


Рис. 3. Кривая нормального распределения

Вероятность получения результата анализа, который будет находиться вне пределов указанной области значений $\bar{x} \pm k\sigma$, называют *уровнем значимости α* :

$$\alpha = 1 - P.$$

Закон нормального распределения применим для статистической обработки результатов химического анализа только в случае, когда выполняется большое число измерений одной величины ($n > 50$). При небольшом количестве параллельных измерений применение закона нормального распределения приводит к заниженным значениям погрешности: в соответствии с ним вероятность появления малых погрешностей значительно больше, чем вероятность появления больших, поэтому при небольшом числе параллельных проб большие погрешности обычно не появляются, что и приводит к занижению погрешности.

Распределение Стьюдента

Для обработки результатов небольшого количества параллельных измерений ($n < 20$) в химическом анализе применяют распределение Стьюдента (*t*-распределение), которое связывает между собой три основные характеристики выборочной совокупности: ширину доверительного интервала, соответствующую ему доверительную вероятность и объем выборки или число степеней свободы выборки.

Степень приближения выборочной дисперсии к генеральной зависит от числа степеней свободы f , определяемого как

$$f = n - 1,$$

где n — число измерений, равное числу параллельных проб.

Распределение Стьюдента — это распределение нормированной случайной величины t (коэффициента Стьюдента):

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{S_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S / \sqrt{n}}.$$

Как и нормальное распределение, t -распределение симметрично и имеет максимум при том же значении абсциссы, что и при нормальном распределении. Однако такие характеристики кривой t -распределения, как высота и ширина, зависят от числа степеней свободы, т. е. от числа измерений: чем меньше число степеней свободы, тем больше рассеяние результатов (рис. 4).

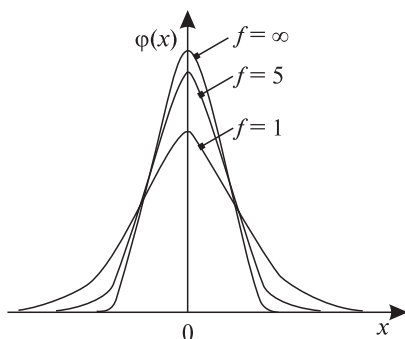


Рис. 4. Кривые t -распределения при различных значениях f

При $f \rightarrow \infty$ t -распределение переходит в нормальное распределение. Практически эта разница становится малозаметной уже при $f \geq 20$.

Численные значения коэффициента t при различных P и f приведены в табл. П1 прил.

Относительное стандартное отклонение (мера относительной случайной погрешности) рассчитывается по формуле

$$S_r = \pm \frac{t S_{\bar{x}}}{\bar{x}} = \pm t \frac{S}{\bar{x} \sqrt{n}}.$$

При заданной доверительной вероятности P доверительный интервал составляет

$$\bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Как показывает приведенное выше выражение, чем больше число определений n , тем меньше доверительный интервал при данной доверительной вероятности, т. е. тем выше точность анализа. Например, при $P = 95 \%$ для двух параллельных определений доверительный интервал составляет $\pm \frac{12,71}{\sqrt{2}} S = \pm 9S$:

○ для трех определений — $\pm \frac{4,30}{\sqrt{3}} S = \pm 2,5S$;

○ для четырех определений — $\pm \frac{3,18}{\sqrt{4}} S = \pm 1,6S$;

○ для пяти определений — $\pm \frac{2,78}{\sqrt{5}} S = \pm 1,24S$.

Как видно, наиболее эффективное влияние на доверительный интервал оказывает увеличение числа параллельных определений до 4–5; дальнейшее увеличение числа параллельных проб оказывает значительно меньшее влияние. Поэтому больше четырех параллельных определений выполняют только в специальных случаях, например в некоторых арбитражных анализах.

Обнаружение и исключение промахов.

Пример статистической обработки результатов

В ряду нескольких параллельных определений нередко обнаруживается результат анализа, резко отличающийся от других результатов и среднего арифметического всей серии. Произвольное отбрасывание измерения, которое является «слишком» высоким или «слишком» низким, может существенно исказить результат анализа, так же как и включение ошибочных данных в расчет среднего арифметического.

Существуют статистические способы оценки промаха, в частности с применением Q -критерия. Его находят как отношение разности между выпадающим и ближайшим к нему результатом к размаху варьирования, или диапазону выборки (разности между максимальным и минимальным значениями выборки). Для вариационного ряда $x_1, x_2 \dots x_n$ полученной выборки в зависимости от того, какой резуль-

тат, x_1 или x_n , является выпадающим, Q -критерий рассчитывают по формулам:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \text{ или } Q_{\text{эксп}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}.$$

Полученное значение $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают с критическим значением Q -критерия при заданной доверительной вероятности и количестве результатов (табл. П2 прил.). Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, выпадающий результат исключают; если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, результат исключать нельзя — он принадлежит выборке.

Если выборка очень мала ($n < 4$), следует провести дополнительные измерения и включить их в выборку.

Пример оценки промаха и доверительного интервала

Получены следующие результаты определения меди в латуни (%): 12,29; 12,24; 12,48; 12,20 ($P = 0,90$). Проверяем результат 12,48:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{12,48 - 12,29}{12,48 - 12,20} = 0,68.$$

При $n = 4$ и $P = 0,90$ $Q_{\text{крит}} = 0,76$, $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, следовательно, результат 12,48 следует оставить в выборке.

После оценки промаха можно найти доверительный интервал определения меди.

Рассчитываем среднее:

$$\bar{x} = \frac{12,29 + 12,24 + 12,48 + 12,20}{4} = 12,30 \text{ \%}.$$

Находим единичные отклонения от среднего $|x_i - \bar{x}|$:

$$12,30 - 12,29 = 0,01;$$

$$12,30 - 12,24 = 0,06;$$

$$12,48 - 12,30 = 0,18;$$

$$12,30 - 12,20 = 0,10.$$

Рассчитываем стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{(0,01)^2 + (0,06)^2 + (0,18)^2 + (0,10)^2}{4 - 1}} = 0,12.$$

При $P = 0,90$ доверительный интервал составит:

$$\bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = 12,30 \pm \frac{2,35 \cdot 0,12}{2} = (12,30 \pm 0,14) \text{ \%}.$$

Сравнение выборок

С помощью методов математической статистики можно провести сравнение результатов различных испытаний, например анализа одного объекта двумя разными методами, в разных лабораториях и т. д. Для этого сравнивают дисперсии и средние значения двух выборочных совокупностей.

Проверку принадлежности двух выборок одной совокупности по воспроизводимости можно провести с использованием F -критерия (критерия Фишера). Пусть две выборочные совокупности имеют дисперсии S_1^2 и S_2^2 ($S_1^2 < S_2^2$) и число степеней свободы соответственно f_1 и f_2 . Находят $F_{\text{эксп}}$, равный отношению большей дисперсии к меньшей:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{S_2^2}{S_1^2}.$$

Сравнивают найденное значение $F_{\text{эксп}}$ с табличным значением (табл. 3П прил.) при заданной доверительной вероятности и числе степеней свободы в выборках (f_1, f_2). Если $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$, то между дисперсиями существует значимое расхождение, и выборки отличаются по воспроизводимости. Если экспериментальный F -критерий меньше табличного, то выборки следует объединить.

При незначимой разнице дисперсий сравнивают средние значения \bar{x}_1 и \bar{x}_2 , т. е. определяют, есть ли статистически значимая разница в результатах двух серий определений. Сравнение средних позволяет решить ряд важных задач, например, выявить систематическую погрешность измерения на разных приборах, установить идентичность материалов и др.

Рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий и экспериментальное значение t -критерия:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_{\bar{x}_1}^2 + (n_2 - 1)S_{\bar{x}_2}^2}{n_1 + n_2 - 2};$$
$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}.$$

Если найденное по этой формуле значение t будет превышать табличную величину t (табл. П8 прил.) при заданном уровне доверительной вероятности и числе степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$, то различие между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 является значимым и результаты объединять

нельзя (расхождение указывает на возможность допущения в одном из методов систематической погрешности). Если $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, то средние результаты не имеют значимых различий и их можно объединять в единую выборочную совокупность.

Приближенные вычисления и значащие цифры

Поскольку аналитические определения совершаются с определенными погрешностями, то большинство величин, используемых в расчетах, являются приближенными величинами (объем, концентрация раствора, масса навески и пр.). В записи приближенной величины принято приводить только значащие цифры.

Значащими являются все точно известные цифры, входящие в состав численной величины, и первая следующая (недостоверная) цифра. Так, например, величина 103,2 содержит четыре значащие цифры. Первые три из них — точные, последняя — недостаточная.

При определении количества значащих цифр, входящих в состав численной величины, используют следующие правила:

1. Положение запятой не влияет на количество значащих цифр. Так, числа 1,032; 10,32; 103,2 и 1032 имеют одинаковое количество значащих цифр — четыре.

2. Все нули, предшествующие первой ненулевой цифре, являются незначащими; все нули между ненулевыми цифрами являются значащими. Например, число 0,005 имеет одну значащую цифру, а число 5,005 — четыре.

3. Нули, стоящие в конце числа, могут быть как значащими, так и незначащими. Нули, стоящие после запятой, являются значащими (иначе их просто не было бы смысла указывать). Например, в числе 50,00 — четыре значащие цифры. В числе 50 может быть одна значащая цифра, если нуль обозначает лишь порядок величины, или две, если это число может быть записано как 50 ± 1 . Чтобы показать, какие из нулей, стоящих в конце числа, не являются значащими, величину записывают в виде числа, содержащего значащие цифры, умноженного на десять в соответствующей степени. К примеру, если в числе 1450 нуль означает порядок величины, то его следует записывать в виде $1,45 \cdot 10^3$.

При вычислениях с использованием приближенных величин следует соблюдать ряд правил, которые в большинстве случаев позволяют избежать ошибок при расчетах.

Сложение и вычитание подчиняются следующему правилу:

Сумма (разность) должна содержать столько же десятичных знаков, сколько содержится у числа с наименьшим их количеством.

Сложение и вычитание можно проводить двумя способами:

1. Перед проведением данных действий все числа округлить до одинакового количества десятичных знаков (но необязательно до одинакового количества значащих цифр) – такого же, как и у числа с минимальным количеством десятичных знаков.

Принцип округления: если первая цифра, следующая за округляемой, меньше 5, то округляемая цифра остается неизменной, если больше 5, то округляемая цифра увеличивается на 1. Если цифра, следующая за округляемой, точно равна 5, то четную округляемую цифру оставляют без изменений, а нечетную увеличивают на 1. Например, если необходимо провести округление до двух десятичных знаков, то число 10,5443 следует округлить до 10,54, число 10,5498 – до 10,55, а число 10,545 – до 10,54.

2. Вначале проводят сложение (вычитание) неокругленных чисел, а затем уже полученный ответ округляют до требуемого числа десятичных знаков.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему, например:

$$7,4 \cdot 10^4 + 1,15 \cdot 10^3 = 7,4 \cdot 10^4 + 0,115 \cdot 10^4 = 7,5 \cdot 10^4.$$

При умножении и делении в результате следует сохранять столько значащих цифр, сколько имеет приближенное данное с наименьшим их количеством. Например, если масса растворенного вещества равна 35,0 г, а масса раствора – 245,0 г, то массовую долю следует считать равной 0,143, а не 0,1429.

При возведении в квадрат в окончательном результате следует сохранять столько значащих цифр, сколько их имеет возводимое в степень приближенное число; при извлечении квадратного корня в результате следует сохранять столько значащих цифр, сколько их имеет подкоренное приближенное число.

При логарифмировании число значащих цифр увеличивают, например $\lg 1 \cdot 10^{-3} = -3,0$.

Часть 3

ОБЩИЕ ПРАВИЛА И ТЕХНИКА РАБОТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

3.1. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО МЕСТА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Организация рабочего места

1. Работать в химической лаборатории необходимо в халате.
2. В лаборатории запрещается принимать пищу, курить, включать и выключать рубильники и трогать приборы, не относящиеся к выполняемой работе.
3. Рабочее место необходимо содержать в чистоте. Рассыпанные или разлитые реактивы следует немедленно убрать и нейтрализовать.
4. Учебные и методические пособия, рабочие тетради и лабораторные журналы, предназначенные для выполнения работы, не должны находиться на лабораторном столе.
5. Реактивы, предназначенные для общего пользования, нельзя уносить на свое рабочее место. Пипетки, служащие для взятия реактивов, и пробки от склянок после взятия требуемого количества реактива необходимо немедленно возвращать на место.
6. Сухие реактивы берут чистым шпателем или специальной стеклянной ложечкой.
7. Неиспользованный избыток реактива нельзя выливать обратно в склянку с реактивом.
8. По окончании работы необходимо тщательно убрать рабочее место, выключить все электроприборы, закрыть воду, газ и выключить вытяжную вентиляцию.

Техника безопасности в аналитической лаборатории

1. При работе с химическими реактивами необходимо соблюдать осторожность и аккуратность. Особенно это относится к растворам кислот и щелочей.

2. При разбавлении концентрированных растворов кислот (особенно серной) и щелочей следует небольшими порциями вливать реагент в воду, а не наоборот, тщательно перемешивая раствор. Во избежание попадания паров и брызг кислот и щелочей в глаза работу следует проводить в специальных очках.

3. Отработанные химические реактивы следует сливать в специальную емкость для отходов реактивов, находящуюся в лаборатории в вытяжном шкафу. Запрещается сливать реактивы и продукты реакции в канализацию.

4. После использования серебросодержащих реактивов их следует выливать в специальную емкость для отходов серебра.

5. Следует избегать попадания реактивов на открытые участки кожи, а также тщательно мыть руки по окончании работы.

6. Все опыты, связанные с применением или образованием газообразных ядовитых веществ, а также паров вредных и резко пахнущих соединений, проводятся только в вытяжном шкафу. В случае отключения вытяжной вентиляции работы в вытяжном шкафу должны быть немедленно прекращены.

7. Нагревание растворов в пробирке следует проводить на водяной бане. При этом необходимо постоянно поддерживать достаточное количество воды в резервуаре бани.

8. При нагревании растворов следует пользоваться держателями и следить за тем, чтобы отверстие пробирки не было обращено в сторону самого работающего или соседа по рабочему столу.

9. Не следует наклоняться над сосудом, в котором происходит нагревание или кипячение жидкости, во избежание попадания брызг в лицо и глаза.

10. Запах паров или выделяющегося газа следует определять не вдыханием их непосредственно из рабочего сосуда, а легким движением руки направлять пары к себе и осторожно вдыхать.

11. Работу с горючими и легковоспламеняющимися веществами следует проводить вдали от огня и электронагревательных приборов.

12. Запрещается загромождать проходы, выходы, а также подступы к средствам пожаротушения и электрооборудованию.

13. Запрещается бросать в мусорные корзины спички, окурки и прочие отходы, пропитанные легковоспламеняющимися и горючими жидкостями.

14. При возникновении пожара или возгорании оборудования, мебели или реактивов немедленно сообщить преподавателю, выключить вытяжные шкафы и покинуть лабораторию. Запрещается открывать окна!

15. При воспламенении одежды необходимо загасить огонь на горящем, набросив на него асбестовое одеяло или другие подручные средства — халат, шерстяное одеяло и т. п. — либо с помощью порошкового огнетушителя. Запрещается использовать углекислотный огнетушитель для тушения возгорания одежды на человеке! Погасив огонь, следует приступить к оказанию первой помощи.

Меры оказания первой медицинской помощи

1. При ожогах химическими веществами, особенно кислотами и щелочами, пораженный участок кожи быстро промывают большим количеством воды, а затем на обожженное место накладывают примочки из 2 % раствора питьевой соды при ожоге кислотой и из 2 % раствора борной кислоты при ожоге щелочами.

При сильных ожогах после оказания первой помощи следует немедленно обратиться к врачу.

2. При попадании брызг или паров кислоты или щелочи в глаза их следует немедленно промыть большим количеством воды. После этого следует обратиться к врачу.

3. При термических ожогах обожженное место необходимо охладить, наложить сухую нетугую повязку и отправить пострадавшего в медпункт.

4. При отравлении парами вредных и ядовитых веществ следует вывести пострадавшего на чистый воздух, вызвать врача или отправить в медпункт.

5. При отравлении через пищевод следует промыть пострадавшему желудок, после чего отправить в медпункт.

6. При порезах рук или лица стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, затем промыть рану 3 % раствором перекиси водорода, наложить повязку и при необходимости обратиться за медицинской помощью.

3.2. ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА. ПРАВИЛА ВЫПОЛНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ

Лабораторные весы и техника взвешивания

Весы широко используются в аналитической практике. В хими-ко-аналитических лабораториях применяют весы различных типов, которые различаются не только конструктивными особенностями, но и допустимой предельной нагрузкой, точностью, чувствительностью, ценой деления и т. д.

Лабораторные весы подразделяют на:

- аналитическую группу (аналитические, полумикро-, микро-, ультрамикроаналитические);
- общелабораторные (технические);
- специальные (для исследований при пониженных давлениях, высоких и низких температурах, в агрессивных средах и т. п.);
- механические, электронные, гидравлические и пневматические (по способу создания уравновешивающей силы).

Независимо от конструкции существуют общие правила взвешивания на технических и аналитических весах. Для получения точного результата необходимо соблюдать следующие правила:

- перед каждым взвешиванием стоит проверить исправность весового оборудования;
- если при осмотре замечены какие-либо неисправности, необходимо обратиться к преподавателю или лаборанту;
- самостоятельно устранять неисправности запрещается;
- запрещается двигать весы;
- запрещается ставить на чаши весов влажные и грязные предметы, взвешивать предметы с температурой, отличающейся от температуры весовой комнаты;
- для уменьшения влияния погрешностей на результаты анализа все взвешивания желательно проводить на одних и тех же весах.

Правила работы с центрифугой

1. Центрифуга должна быть установлена на горизонтальной плоскости, надежно закреплена и заземлена.

2. Противоположные гнезда центрифуги должны быть равномерно нагружены. Для этого в них вставляют пробирки одного размера, которые наполняют одинаковым объемом жидкости.

3. Для эффективного центрифугирования количество жидкости не должно превышать $\frac{3}{5}$ высоты пробирки.

4. Во время включения и центрифугирования крышка центрифуги должна быть закрыта.

5. После окончания центрифугирования следует выключить центрифугу, дождаться полной ее остановки и только после этого открывать крышку.

6. Запрещается останавливать центрифугу рукой или каким-либо предметом.

7. В случае ненормальной работы центрифуги (удары, вибрация, посторонний шум и т. д.) ее необходимо остановить и сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

Правила работы с химической посудой

Химическая посуда, применяемая в аналитической лаборатории, должна быть устойчива к воздействию реагентов, легко отмываться от загрязнений. Материал, из которого она изготовлена, должен быть термоустойчив и обладать малым коэффициентом теплового расширения. В аналитической практике чаще всего применяют стеклянную посуду; используют также посуду из фарфора, полиэтилена, кварца, платины.

По назначению лабораторную посуду можно разделить на мерную (пипетки, бюретки, мерные колбы, мерные мензурки и цилиндры) и посуду общего назначения (стаканы, колбы, пробирки, воронки, бюксы, кристаллизаторы, тигли, чашки для выпаривания и др.).

Мерная посуда имеет точную градуировку, ее нельзя нагревать в отличие от посуды общего назначения.

В химическом анализе очень большое значение имеет чистота используемой посуды. Стеклянная посуда считается чистой, если при сливании воды на ее стенках не образуется отдельных капель.

Для мытья посуды в лаборатории применяют различные реагенты.

Хромовая смесь — моющее средство, наиболее часто используемое в лабораториях. Для приготовления хромовой смеси к измельченному бихромату калия ($\approx 5\%$ по массе) добавляют концентрированную серную кислоту и осторожно нагревают на водяной бане при перемешивании до растворения $K_2Cr_2O_7$. При мытье хромовой смесью посуду ополаскивают водой, наливают слегка подогретую хромовую смесь до $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ объема сосуда и осторожно смачивают внутренние стенки. Затем хромовую смесь выливают обратно в со-

суд, в котором она хранится. Обработанную посуду оставляют на несколько минут, после чего промывают многократно водопроводной водой и 2–3 раза ополаскивают дистиллированной водой. Сильно загрязненную посуду обрабатывают хромовой смесью несколько раз.

Хромовая смесь не применяется, если посуда загрязнена такими веществами, как парафин, керосин, воск, минеральные масла и пр. Для удаления таких загрязнений следует использовать органические растворители.

Перманганат калия используют для мытья химической посуды в смеси с концентрированной серной кислотой. Ни в коем случае нельзя заменять серную кислоту соляной, так как она окисляется перманганатом с образованием свободного хлора.

Раствор перманганата наливают в промытую водой посуду, затем тонкой струйкой добавляют серную кислоту в таком количестве, чтобы после добавления раствор нагрелся до 50–60 °С. Если после обработки на стенках посуды образуется бурый налет, его удаляют раствором гидросульфита натрия, соли Мора или щавелевой кислоты. Отработанный подкисленный раствор перманганата повторно не используют.

Смесь соляной кислоты и пероксида водорода также используют для мытья химической посуды. Для приготовления смеси берут равные объемы 6 н. раствора HCl и 5–6 % раствора H_2O_2 . Смесь нагревают до 30–40 °С, обрабатывают ею стенки посуды, затем выливают обратно для повторного использования, а посуду промывают водой, как указано выше.

Для очистки посуды от загрязнений веществами можно применять концентрированные серную кислоту или щелочи.

После мытья посуду необходимо хорошо высушить (на воздухе или в сушильном шкафу при 80–100 °С).

Часть 4

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Понятия «качественный анализ», «аналитическая реакция», «аналитический реагент» были рассмотрены в части 1 данного пособия. Напомним, что аналитическая реакция — химическое превращение анализируемого вещества под воздействием аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. Наиболее распространенными аналитическими реакциями являются реакции, протекающие с образованием окрашенных соединений, кристаллов определенной формы, выпадением или растворением осадков, выделением газов.

Аналитические реакции и реагенты подразделяют на *специфические (специфичные, характерные)*, *селективные (избирательные)* и *групповые*.

Специфические реагенты и реакции позволяют обнаруживать искомое вещество (ион) в присутствии других веществ (ионов).

Селективные реагенты и реакции позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов. Таких реагентов и реакций значительно больше, чем специфических.

Групповые реагенты и реакции позволяют обнаруживать ионы определенных аналитических групп.

Обнаружение ионов при совместном присутствии можно проводить *дробным* и *систематическим* методами, суть которых также изложена в части 1 учебного пособия.

4.1. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КАЧЕСТВЕННОГО ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА

Осаждение. Значительную часть реакций качественного химического анализа составляют реакции осаждения.

Осаждение, как и другие аналитические реакции, должно проводиться в строго определенных условиях (температура, pH, концен-

трация и т. д.) Для полноты осаждения обычно необходим небольшой избыток осадителя.

Центрифугирование. После проведения реакции осаждения анализируемого иона (ионов) осадок необходимо отделить от жидкости. Для полноты отделения используют центрифугирование. Правила работы с центрифугой приведены в части 3 учебного пособия.

Отделение жидкости от осадка. После центрифугирования необходимо отделить центрифугат от осадка. Для этого, стараясь не взмутить осадок, пипеткой в несколько приемов отбирают жидкость. Если в отделенную жидкость все-таки попал осадок, ее снова центрифугируют и отделяют от осадка.

Нагревание. Для ускорения течения некоторых реакций, укрупнения кристаллов осадков, удаления летучих компонентов в анализе часто применяется операция нагревания реакционной смеси.

Нагревать растворы в пробирках непосредственно на открытом огне нельзя, так как при этом велика вероятность разбрызгивания. Основная часть операций по нагреванию проводится на водяной бане. Пробирки помещают в отверстия водяной бани. Необходимо следить, чтобы в бане находилось достаточное количество воды (не менее $\frac{1}{2}$ общего объема).

Выпаривание. Для концентрирования растворов или полного удаления растворителя применяют выпаривание. Его проводят в фарфоровых чашках или тиглях. Наиболее безопасно выполнять эту операцию на водяной или песочной бане.

Реакции окрашивания пламени. Реакции окрашивания пламени в основном проводят с хлоридами как наиболее летучими солями. Для проведения реакции окрашивания пламени кончик платиновой проволоочки, впаянной в стеклянную палочку, обмакивают в исследуемый раствор и вносят в бесцветное пламя горелки. Наблюдают изменение окраски пламени.

Проволочка должна быть предварительно очищена. Очищение проводят путем смачивания проволоочки в хлороводородной кислоте и последующего прокаливания. Операцию повторяют несколько раз до прекращения окрашивания проволоочкой пламени.

Капельные реакции. Сущность капельного анализа в том, что в результате взаимодействия капель исследуемого раствора и реактива на фильтровальной бумаге (фарфоровой пластинке, часовом стекле и т. д.) получается окрашенное пятно, появление которого служит доказательством присутствия искомого вещества. Наибольшее распространение в качестве подложки для капельных реакций по-

лучила фильтровальная бумага, что обусловлено более высокой чувствительностью проводимых на ней реакций. Причина — увеличение концентрации реагирующих веществ за счет адсорбции на волокнах фильтровальной бумаги. Кроме того, фильтровальная бумага попутно обеспечивает разделение ионов, в результате чего составляющие анализируемого раствора располагаются в различных зонах пятна (в центре или на периферии).

Для выполнения реакции в капилляр набирается исследуемый раствор. Концом капилляра прикасаются к фильтровальной бумаге так, чтобы на ней осталось пятно диаметром не более 2–3 мм. Другим капилляром, заполненным реактивом, касаются бумаги в центре первого пятна таким образом, чтобы реактив впитался в пределах его границ. О наличии искомого иона судят по окраске образовавшегося пятна. В случае когда открываемый ион находится на периферии пятна, реактив наносят на бумагу вокруг него. При этом образуется окрашенное кольцо.

Некоторые реакции, аналитическим признаком в которых является выделение газа, рекомендуется проводить в микрогазовой камере. Например, при проведении реакции идентификации ионов аммония со щелочами на часовое стекло наносят каплю исследуемого раствора и каплю концентрированного раствора щелочи. На другое такое же часовое стекло закрепляют полоску универсальной индикаторной бумаги (раствор щелочи не должен попасть на бумагу). Стекла кладут друг на друга, как показано на рис. 5. Пробу оставляют на некоторое время. Если индикаторная бумага станет синей, в исходной пробе содержится ион аммония.



Рис. 5. Микрогазовая камера

Микрористаллоскопические реакции. Для осуществления микрористаллоскопической реакции на предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора, а рядом с ней каплю реактива. Иногда каплю исследуемого раствора предварительно выпаривают досуха либо до образования каемки кристаллов. Соединяют обе капли мостиком, погрузив конец стеклянной палочки в одну каплю и проведя им до другой капли. За счет диффузии в зону реакции поступают все новые порции реагирующих веществ, что ведет к росту кристаллов малорастворимого продукта.

Кристаллы приобретают характерную для них форму только при тщательном соблюдении необходимых условий кристаллизации.

К ним относятся прежде всего скорость роста кристаллов, концентрация растворов, чистота веществ и используемой химической посуды.

Наилучший результат достигается при образовании и медленном росте кристаллов из слабо пересыщенных растворов. В этом случае вначале образуется относительно немного мелких зародышевых кристаллов, со временем вырастающих в крупные, правильно сформированные.

В некоторых случаях для увеличения концентрации исследуемого раствора рекомендуется нагреть предметное стекло с нанесенной на него каплей раствора, однако сильного нагревания следует избегать, так как в этом случае выкристаллизовываются не только искомое соединение, но также примеси и избыток реактива, что мешает определению.

Приступая к рассмотрению кристаллов под микроскопом, необходимо установить зеркало таким образом, чтобы поле зрения было равномерно освещено. Помещают предметное стекло с реакционной смесью на столик микроскопа. С помощью кремальеры (винта грубого наведения) опускают тубус (зрительную трубу) микроскопа до тех пор, пока объектив не займет максимально низкое положение. Поднимают тубус с кремальерой до тех пор, пока искомый объект не появится в поле зрения. Окончательная фокусировка производится с помощью микрометрического винта (винта тонкого наведения). Рассматривают объект, сравнивая его с имеющимся в учебном материале изображением, и делают вывод о наличии или отсутствии искомого вещества в растворе.

4.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ КАТИОНОВ

Существует несколько известных и широко используемых схем систематического анализа катионов и большое количество их вариаций (более 50). Названия систематических методов определяются применяемыми групповыми реагентами. Каждый систематический метод анализа основан на своей групповой аналитической классификации. Наиболее распространенный – сероводородный (сульфидный) метод разделения катионов, основанный на различной растворимости хлоридов, гидроксидов, карбонатов и сульфидов металлов.

В данном пособии сероводородному методу уделено наибольшее внимание, однако рассматриваются и другие схемы разделения катионов – аммиачно-фосфатная и кислотнo-основная.

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

В рамках сульфидной классификации катионы делят на пять групп. В качестве групповых реагентов в сероводородном систематическом методе анализа применяют карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, сероводород H_2S и хлороводородную кислоту HCl .

Сульфиды катионов I и II аналитических групп растворимы в воде. Различие между катионами I и II групп заключается в том, что карбонаты катионов II группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) малорастворимы в воде (групповым реагентом является $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буферном растворе), а карбонаты катионов I группы (K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+ , Mg^{2+}) в воде растворяются (карбонат магния растворим только в присутствии солей аммония). Катионы I группы не имеют группового реагента.

Сульфиды и гидроксиды катионов III–V групп не растворяются в воде, но растворяются в разбавленных минеральных кислотах, кроме HNO_3 . К III аналитической группе относят катионы, осаждаемые из нейтральных или слабощелочных растворов групповым реагентом — сульфидом аммония — в виде сульфидов или гидроксидов. В этой группе выделяют две подгруппы. Катионы первой подгруппы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+}) осаждаются в виде гидроксидов, второй (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) — в виде сульфидов.

Катионы IV аналитической группы осаждают сероводородом из кислого раствора ($\text{pH} \approx 0,5$). Здесь также выделяют две подгруппы. Сульфиды катионов первой подгруппы (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+}) не растворяются в присутствии полисульфида аммония. Сульфиды катионов второй подгруппы (Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}) взаимодействуют с полисульфидом аммония с образованием растворимых тиосолей.

К V аналитической группе относят катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Групповым реагентом для катионов этой группы является хлороводородная кислота.

Основной недостаток — необходимость работы с токсичным H_2S , что требует хорошей вентиляции. Кроме того, существует возможность образования коллоидных осадков сульфидов, что затрудняет процесс разделения.

Аммиачно-фосфатная классификация катионов

Аммиачно-фосфатная классификация катионов основана на использовании в качестве групповых реагентов растворов $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в аммиачной среде, хлороводородной и азотной кислот. Согласно этой классификации катионы подразделяют на пять групп.

К первой аналитической группе относятся катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ , групповой реагент отсутствует. Фосфаты катионов первой аналитической группы растворимы в воде в отличие от фосфатов катионов остальных групп.

Ко второй группе относятся следующие катионы: Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} . В этой группе выделяются две подгруппы: к первой подгруппе относят катионы Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} , ко второй — Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} .

Катионы первой подгруппы при действии группового реагента (раствора $(NH_4)_2HPO_4$ в 25 % аммиаке) дают осадки ортофосфатов, растворимые в уксусной кислоте. При действии группового реагента на растворы катионов второй подгруппы выпадают осадки ортофосфатов, не растворимые в уксусной кислоте.

К третьей аналитической группе относят катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} . Групповым реагентом является водный раствор $(NH_4)_2HPO_4$ (или Na_2HPO_4). При действии группового реагента выпадают осадки фосфатов катионов этой группы, растворимые в водном аммиаке (обычно 25 %) с образованием комплексных катионов состава $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (или $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$), $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

К четвертой аналитической группе относят олово(II), олово(IV), мышьяк(III), мышьяк(V), сурьму(III) и сурьму(V), которые условно называют катионами, хотя в растворах они, как правило, присутствуют в виде анионных комплексов или анионов соответствующих кислот. Групповым реагентом является концентрированный раствор азотной кислоты (6 М). При нагревании с азотной кислотой олово(II), мышьяк(III) и сурьма(III) окисляются до высших степеней окисления — соответственно до олова(IV), мышьяка(V) и сурьмы(V). Образуются осадки метасурьмяной $HSbO_3$ и метаоловянной H_2SnO_3 кислот, а также мышьяковая кислота H_3AsO_4 , которая адсорбируется осадком метаоловянной кислоты и соосаждается с ним.

К пятой аналитической группе относят катионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Групповой реагент — раствор HCl . При действии группового реагента на раствор смеси катионов пятой группы выпадают осадки хлоридов. При этом катионы свинца осаждаются неполно из-за заметной растворимости хлорида свинца в водных растворах.

Кисотно-основная классификация катионов

Кисотно-основная классификация катионов подразумевает использование в качестве групповых реагентов водных растворов кислот и оснований — хлороводородной кислоты, серной кислоты, ще-

лочей NaOH и KOH (в присутствии пероксида водорода) и аммиака. Кислотно-основный метод разделения катионов не такой детальный, как сульфидный, однако при его использовании не требуется применения токсичного сероводорода, что является большим преимуществом.

Согласно кислотно-основной классификации катионы подразделяются на шесть групп.

К первой аналитической группе относят катионы Li^+ , K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Групповой реагент отсутствует.

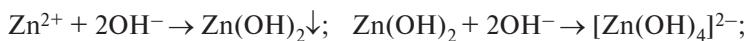
Ко второй аналитической группе относят катионы Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} . Групповой реагент — раствор хлороводородной кислоты, осаждающий катионы второй аналитической группы в виде малорастворимых хлоридов AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 .

К третьей аналитической группе относят катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Иногда к этой же группе относят и катионы свинца Pb^{2+} . Групповым реагентом является водный раствор серной кислоты, реже — растворы водорастворимых сульфатов. При действии группового реагента катионы третьей аналитической группы осаждаются в виде малорастворимых сульфатов CaSO_4 , SrSO_4 и BaSO_4 (свинец осаждается в виде PbSO_4). Произведение растворимости сульфата кальция не слишком мало; при действии группового реагента катионы кальция не полностью осаждаются из водного раствора — часть ионов Ca^{2+} остается в растворе. Для более полного осаждения катионов кальция к анализируемому раствору добавляют этанол, в присутствии которого растворимость CaSO_4 уменьшается.

Сульфаты кальция, стронция и бария практически не растворимы в разбавленных кислотах и щелочах. Сульфат бария заметно растворяется в концентрированной серной кислоте. Сульфат кальция растворяется в водном растворе сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, сульфаты стронция и бария не растворяются.

Четвертая аналитическая группа включает катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{3+} и As^{5+} , Sn^{2+} и Sn^{4+} . Иногда сюда же относят и катионы Sb^{3+} . Групповым реагентом является водный раствор гидроксида натрия или калия в присутствии пероксида водорода. При действии группового реагента катионы четвертой аналитической группы осаждаются из водного раствора в виде амфотерных гидроксидов, растворимых в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов, например:





В присутствии H_2O_2 катионы Cr^{3+} , As^{3+} и Sn^{2+} окисляются соответственно до хромат-ионов CrO_4^{2-} , арсенат-ионов AsO_4^{3-} и гексаксидостаннат(IV)-ионов $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Осадки гидроксидов катионов четвертой аналитической группы не растворяются в водном растворе аммиака, за исключением гидроксида цинка, который растворяется в водном растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

$\text{As}(\text{III})$ и $\text{As}(\text{V})$ считают катионами условно, так как в водных растворах они присутствуют обычно в форме анионов – арсенит- (AsO_3^{3-}) или арсенат-ионов AsO_4^{3-} . В концентрированных растворах хлороводородной кислоты могут существовать комплексные ионы $[\text{AsCl}_4]^-$ и $[\text{AsCl}_6]^-$.

К пятой аналитической группе относят катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , Sb^{3+} и Sb^{5+} , Bi^{3+} . Групповой реагент – водный раствор щелочи (обычно 2 М) или 25 % раствор аммиака. При действии группового реагента катионы пятой аналитической группы осаждаются в виде гидроксидов $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Гидроксиды катионов пятой аналитической группы не растворяются в избытке группового реагента в отличие от катионов четвертой аналитической группы.

К шестой аналитической группе относят катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} . Групповой реагент – 25 % водный раствор аммиака, при действии которого вначале выпадают осадки различного состава, которые затем растворяются в избытке группового реагента (осадки соединений кобальта и ртути растворяются в избытке раствора аммиака в присутствии солей аммония).

Катионы Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} осаждаются из растворов их хлоридов в виде основных хлоридов CuOHCl , CoOHCl и NiOHCl , катионы кадмия – в форме гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$. При действии группового реагента на водные растворы хлорида ртути(II) HgCl_2 или нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ выделяются соответственно осадки HgNH_2Cl и $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$.

Осадки основных солей меди, никеля и гидроксида кадмия растворяются в избытке группового реагента с образованием соответствующих аммиачных комплексов.

Лабораторная работа № 1
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАТИОНОВ
I И II АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

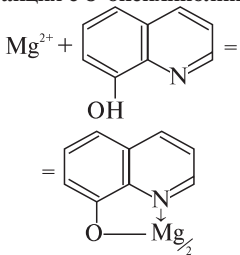
К катионам первой аналитической группы относятся ионы аммония, калия, натрия, магния. В растворах они, как правило, бесцветны. Поскольку сульфиды, гидроксиды, карбонаты и хлориды катионов первой группы растворимы, группового реагента для них нет. Качественные реакции катионов I аналитической группы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Качественные реакции катионов I аналитической группы

Ион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона
K^+	1. Реакция с гексанитро-кобальтатом натрия $2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$	К 2 каплям анализируемого раствора прибавляют 3 капли раствора реактива. Образуется желтый кристаллический осадок. Реакцию проводят при $pH = 4-5$, для чего добавляют ацетатный буфер. Осадок образуется не сразу, раствору необходимо дать постоять
	2. Реакция с винной кислотой (гидротартратом натрия) $K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6 \downarrow$	К 1–2 каплям анализируемого раствора прибавляют 2–3 капли раствора реактива. Пробирку охлаждают под струей холодной воды. Трение, взбалтывание ускоряют процесс. Образуется белый кристаллический осадок. Реакцию проводят при $pH = 4-7$
	3. Реакция с гексанитро-купратом(II) натрия-свинца (микрокристаллоскопическая) $2K^+ + Pb^{2+} + [Cu(NO_2)_6]^{4-} = K_2Pb[Cu(NO_2)_6] \downarrow$	На предметное стекло помещают каплю раствора соли калия, выпаривают практически досуха. После остывания обрабатывают каплей реагента и спустя минуту рассматривают под микроскопом кристаллы. Образуются кубические кристаллы черного или коричневого цвета
	<i>Ионы аммония мешают проведению всех реакций на ионы калия. Перед проведением указанных реакций ионы аммония удаляют</i>	

Ион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона
	4. Реакция окрашивания пламени	Стеклянную палочку с впаянной в нее проволочкой помещают в пламя горелки, чтобы убедиться в ее чистоте (пламя не должно окрашиваться). После этого раскаленной проволочкой прикасаются к мелкому порошку соли калия. Проволочку с прилипшими к ней крупинками соли вносят в несветящуюся часть пламени и рассматривают характерное бледно-фиолетовое окрашивание
Na ⁺	1. Реакция с цинкураниацетатом (микрориспалоскопическая) $[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]^{2-} + \text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- + 9\text{H}_2\text{O} = \text{NaZn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Каплю анализируемого раствора помещают на предметное стекло, выпаривают досуха. Сухой остаток после охлаждения обрабатывают каплей раствора реагента и через несколько минут рассматривают под микроскопом кристаллы, которые должны иметь вид правильных тетраэдров или октаэдров желтоватого цвета
	2. Реакция с гексагидроксоантимонатом(V) калия $\text{Na}^+ + [\text{Sb}(\text{OH})_6]^- = \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$	К 2–3 каплям раствора соли натрия добавляют равный объем реагента. Реакцию проводят на холоду и в нейтральной среде. Для ускорения выпадения осадка необходимо потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. В результате реакции образуется белый мелкокристаллический осадок. <i>Ионы аммония мешают этой реакции!</i>
	3. Реакция окрашивания пламени	Проведение реакции аналогично реакции окрашивания пламени ионами K ⁺ . Ионы Na ⁺ окрашивают пламя в желтый цвет

Ион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона
NH_4^+	1. Реакция со щелочами $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	1–2 капли анализируемого раствора помещают в пробирку, прибавляют 3–4 капли раствора щелочи так, чтобы щелочь не попала на стенки пробирки. Пробирку нагревают на водяной бане, держа у отверстия пробирки влажную индикаторную бумагу. Посинение индикаторной бумаги указывает на наличие соли аммония в растворе. Наилучший наглядный эффект данная реакция дает при проведении ее в микрогазовой камере
	2. Реакция с реактивом Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) $\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- = [\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix} > \text{NH}_2]\downarrow + 7\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	К капле анализируемого раствора прибавляют 3 капли реактива Несслера. Выпадает красно-бурый осадок. При малых концентрациях ионов аммония осадок не образуется, а раствор окрашивается в оранжевый цвет. Реакции мешают катионы, образующие окрашенные осадки при действии щелочи
Mg^{2+}	1. Реакция с гидрофосфатом натрия $\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 = \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow$	К 1–2 каплям анализируемого раствора прибавляют 2–3 капли 2 н. HCl , каплю раствора Na_2HPO_4 и при перемешивании — по каплям 2 н. NH_4OH до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Образуется белый кристаллический осадок
	2. Реакция с 8-оксихинолином $\text{Mg}^{2+} + \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_8\text{MgO}_2$ 	К капле раствора соли магния прибавляют по капле растворов аммиака и хлорида аммония и действуют каплей реагента. В результате реакции образуется зеленовато-желтый кристаллический осадок внутрикислотного соединения. Реакцию проводят при pH = 9 и нагревании

Ион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона
	3. Реакция со щелочами $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$	К 1–2 каплям раствора соли магния прибавляют по каплям раствор реагента. Выпадает белый аморфный осадок гидроксида магния

Удаление ионов аммония

Присутствие ионов аммония мешает определению ионов калия и натрия. Перед обнаружением указанных ионов необходимо провести реакцию на ионы аммония. В случае обнаружения их удаляют из раствора.

Существуют различные способы удаления ионов аммония.

1. Исследуемый раствор помещают в тигель, подкисляют азотной или соляной кислотой, выпаривают досуха и прокаливают до полного удаления ионов аммония:



(внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция);



(разложение с образованием летучих продуктов).

Полноту удаления проверяют посредством растворения части полученного осадка в воде и проведения реакции с $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. При необходимости операцию повторяют.

2. К исследуемому раствору добавляют каплю фенолфталеина, раствор карбоната калия (если планируют проводить реакции обнаружения ионов натрия) или карбоната натрия (если планируют исследовать раствор на присутствие ионов калия) до появления малиновой окраски, затем 10–12 капель формалина. Раствор нагревают на водяной бане 2–3 мин и охлаждают пробирку под струей воды, после чего нейтрализуют раствор действием соляной кислоты до исчезновения окраски.

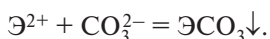
При взаимодействии с формальдегидом в щелочной среде ионы аммония образуют уротропин



Качественные реакции катионов II аналитической группы

Ко второй аналитической группе относятся катионы бария, стронция и кальция. В растворах они, как правило, бесцветны, не склонны к реакциям комплексообразования, но дают ряд малорастворимых солей. Так, малорастворимы сульфаты, оксалаты, карбонаты и фосфаты катионов второй группы. Групповым реагентом является раствор карбоната аммония, осаждающий катионы при $\text{pH} \approx 9$ (аммиачная буферная смесь) и температуре 80°C .

Перед выполнением индивидуальных реакций следует проверить наличие катионов данной группы действием группового реагента



К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют по 2 капли растворов NH_4OH и NH_4Cl и, нагрев содержимое пробирок на водяной бане (примерно до 80°C), действуют раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Образование осадка указывает на присутствие катионов II аналитической группы.

Качественные реакции катионов II аналитической группы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Качественные реакции катионов II аналитической группы

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона
Ba^{2+}	1. Реакция с бихроматом калия $2\text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{BaCrO}_4\downarrow + 2\text{H}^+$	К 2 каплям раствора соли бария прибавляют по 2 капли растворов CH_3COOH и CH_3COONa (для создания pH раствора, равного 5) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Образуется желтый осадок хромата бария
	2. Реакция с серной кислотой и ее растворимыми солями $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$	К 1–2 каплям анализируемого раствора прибавляют 1–2 капли раствора H_2SO_4 (или растворимого сульфата). Образуется белый кристаллический осадок сульфата бария, не растворимый в кислотах
	3. Реакция с оксалатом аммония $\text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{BaC}_2\text{O}_4\downarrow$	К 1–2 каплям анализируемого раствора прибавляют 1–2 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Образуется белый осадок оксалата бария

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона
	4. Реакция окрашивания пламени	Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет
Ca^{2+}	1. Микрокристалло-скопическая реакция $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	На предметное стекло помещают каплю раствора соли кальция и действуют каплей 2 н. раствора H_2SO_4 ; слегка упаривают до появления каемки по краям капли. Рассматривают под микроскопом игольчатые кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	2. Реакция с гексацианоферратом(II) калия $\text{Ca}^{2+} + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{NH}_4\text{KCa}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$	К 1–2 каплям исследуемого раствора прибавляют по капле растворов аммиака и NH_4Cl , нагревают и осаждают примерно равным объемом насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает белый кристаллический осадок. Реакцию проводят при $\text{pH} \approx 9$
	3. Реакция с оксалатом аммония $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$	К 1–2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли реагента. Образуется белый осадок оксалата кальция
	4. Реакция окрашивания пламени	Летучие соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет
Sr^{2+}	1. Реакция с гипсовой водой $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{SrSO}_4 \downarrow$	К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют равный объем гипсовой воды (насыщенный раствор CaSO_4) и, потирая стеклянной палочкой о стенки пробирки, нагревают на водяной бане 10 мин. Наблюдается помутнение раствора

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона
	2. Микрокристалло-скопическая реакция $\text{Sr}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{K}^+ + 6\text{NO}_2^- = \text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_2)_6$	Каплю исследуемого раствора соли стронция досуха выпаривают на предметном стекле. Сухой остаток растворяют в капле раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и снова выпаривают досуха. После охлаждения прибавляют 2 капли раствора CH_3COOH и в полученный прозрачный раствор вносят кристаллики KNO_2 . Спустя несколько минут по краям образуются мелкие сине-зеленые кубические кристаллы
	3. Реакция с оксалат-ионами $\text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{SrC}_2\text{O}_4 \downarrow$	К 1–2 каплям исследуемого раствора прибавляют 2 капли реагента. Образуется белый осадок оксалата стронция
	4. Реакция окрашивания пламени	Летучие соли стронция окрашивают пламя в карминно-красный цвет

Лабораторная работа № 2

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ I И II АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Предварительные испытания

1. Определение pH раствора.
2. Обнаружение NH_4^+ в отдельной порции раствора действием реактива Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

3. Отделение катионов I группы от катионов II группы. Доводят pH исследуемого раствора аммиачным буфером примерно до 9 (по индикаторной бумаге). Нагревают раствор до 70–80 °С (10 мин на водяной бане), добавляют 15–25 капель $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Хорошо перемешивают содержимое пробирки, нагревают ее еще 1–2 мин, осадок центрифугируют и, не отделяя его от раствора, проверяют полноту осаждения добавлением 1–2 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Добившись полного осаждения катионов II группы, отделяют осадок от раствора. Центрифугат исследуют по п. 4, осадок — по п. 5 (рис. 6).

<p>4. Центрифугат: катионы I группы (NH_4^+, K^+, Na^+, Mg^{2+})</p> <p>→</p> <p>4.1. Удаление NH_4^+:</p> <p>4.1.1. Подкисляют раствором $\text{HCl}_{\text{конц}}$</p> <p>4.1.2. Выпаривают раствор и прокаливают осадок до полного удаления аммиака.</p> <p>4.1.3. Проба на полноту удаления NH_4^+: растворяют несколько кристалликов сухого налета в дистиллированной воде и добавляют несколько капель реактива Несслера</p> $\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- =$ $\begin{matrix} \text{Hg} \\ > \text{NH}_2 \\ \text{Hg} \end{matrix} \downarrow + 7\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ <p><i>Ионы NH_4^+ можно удалять также, связывая их в уротропин</i></p> <p>→</p> <p>4.2. Сухой остаток после прокаливания (содержащий K^+, Na^+, Mg^{2+}) растворяют в небольшом количестве воды.</p>	
---	--

<p>5. Осадок: карбонаты катионов II группы BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3</p> <p>→</p> <p>5.1. Растворение осадка в 2 н. CH_3COOH.</p> <p>→</p> <p>5.2. Обнаружение Ba^{2+} в отдельной порции раствора — реакция с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.</p> $2\text{Ba}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{BaCrO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$ <p><i>При обнаружении Ba^{2+}:</i></p> <p>5.2.1. Осаждают Ba^{2+} прибавлением $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ко всему раствору катионов II группы, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево-желтый цвет. Смесь центрифугируют, осадок отбрасывают и далее исследуют центрифугат.</p> <p>5.2.2. Осаждают Ca^{2+} и Sr^{2+} добавлением твердого Na_2CO_3 до $\text{pH} < 10$, нагревают на водяной бане; осадок SrCO_3, CaCO_3 отделяют центрифугированием; осадок растворяют в 2 н. CH_3COOH.</p> $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \downarrow$	
--	--

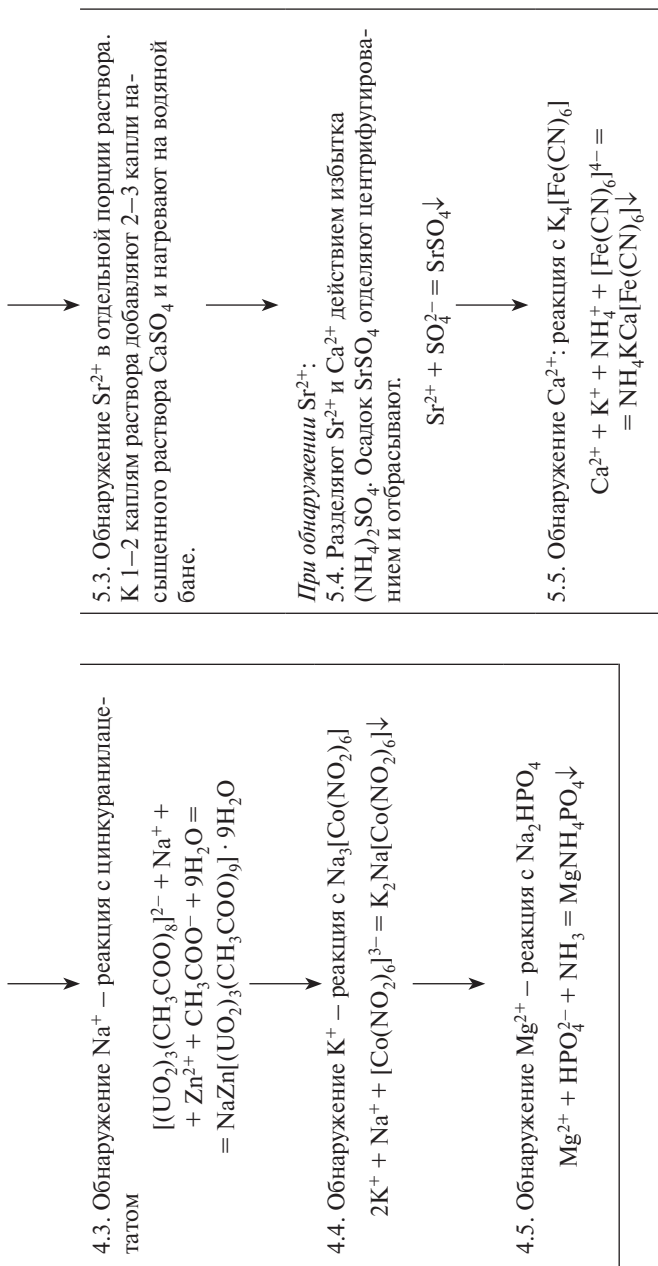


Рис. 6. Ход анализа смеси катионов I и II групп

Вопросы для контроля

1. Принцип разделения катионов на группы в сероводородной классификации.
2. Наиболее характерные реакции катионов I и II групп.
3. Определению каких катионов первой группы мешают ионы аммония? Приведите уравнения реакций.
4. Способы удаления ионов аммония из раствора.
5. Что такое дробный и систематический анализ?
6. Требования, предъявляемые к групповым реагентам.
7. Что является групповым реагентом на катионы второй группы, при каких условиях проводят осаждение? Обоснуйте выбор условий.
8. Почему в качестве группового реагента на катионы второй группы выбран карбонат аммония, а не фосфат, сульфат или оксалат, а также почему используется аммонийная соль?
9. Почему при действии на ионы бария бихроматом калия в осадок выпадает хромат бария, а не бихромат? При каких условиях проводят эту реакцию и почему?
10. Почему при отделении катионов второй группы с помощью группового реагента не осаждается нерастворимый в воде основной карбонат магния?
11. Как перевести в раствор сульфаты катионов II группы?

Лабораторная работа № 3

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

К третьей аналитической группе относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . От первой и второй групп катионов данная группа отличается нерастворимостью соответствующих сульфидов в воде, которые, однако, легко растворяются в разбавленных кислотах. Это отличает III группу от IV и V групп.

Групповым реагентом на катионы III группы является сульфид аммония. Осаждение проводят при $\text{pH} \approx 9$ (аммиачная буферная смесь). Катионы Al^{3+} , Cr^{3+} и Ti^{4+} осаждаются групповым реагентом в виде гидроксидов, остальные катионы этой группы — в виде сульфидов (табл. 4).

В отличие от катионов I и II групп, катионы III группы вступают в окислительно-восстановительные реакции, а также реакции комплексообразования, что активно используется в химическом анализе (табл. 5).

Таблица 4

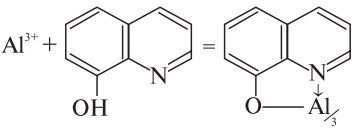
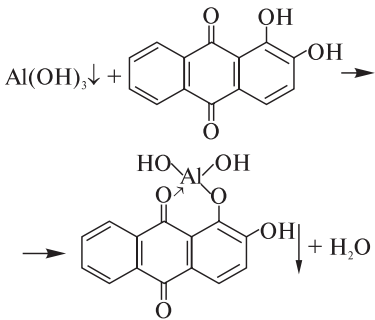
Цвет соединений и растворов катионов III аналитической группы

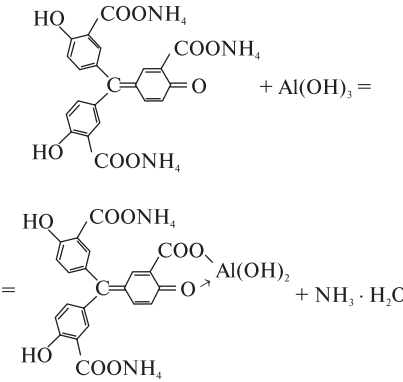
Ион	Окраска	
	водные растворы	осадок с групповым реагентом
Al^{3+}	бесцветные	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – белый
Cr^{3+}	зеленые или фиолетовые	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – серо-зеленый или серо-фиолетовый
Ti^{4+}	бесцветные	$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – белый
Fe^{2+}	бледно-зеленые, разбавленные – бесцветные	FeS – черный
Fe^{3+}	желтые или красно-бурые	Fe_2S_3 – черный
Zn^{2+}	бесцветные	ZnS – белый
Co^{2+}	разбавленные – розовые	CoS – черный
Ni^{2+}	зеленые	NiS – черный
Mn^{2+}	бледно-розовые, разбавленные – бесцветные	MnS – телесный

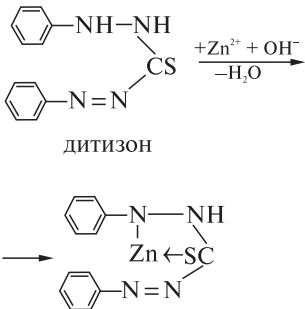
Таблица 5

Качественные реакции катионов III аналитической группы

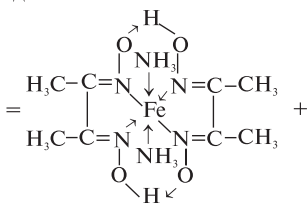
Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
Al^{3+}	1. Реакция со щелочами $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ <p>Растворение осадка:</p> $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O};$ $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	NaOH , KOH и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаждают из растворов солей алюминия белый студенистый осадок гидроксида алюминия. Осадок растворим как в кислотах, так и в щелочах. К 5–7 каплям раствора соли алюминия прибавляют по каплям раствор NaOH до образования осадка. К осадку приливают избыток раствора NaOH

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	2. Реакция с гидрофосфат-ионами $\text{Al}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{AlPO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	К 2 каплям раствора соли алюминия добавляют 2 капли раствора Na_2HPO_4 . Выпадает белый осадок ортофосфата алюминия
	3. Реакция с 8-оксихинолином 	8-оксихинолин выделяет из ацетатного буферного раствора соли алюминия при $\text{pH} \approx 5$ (отличие от магния) зеленовато-желтый кристаллический осадок. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, каплю ацетатного буферного раствора и каплю 0,03 % этанольного раствора оксихинолина
	4. Реакция с ализарином 	На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Затем в центр влажного пятна наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, прикасаясь к бумаге кончиком капилляра. Далее наносят каплю реагента и обрабатывают пятно газообразным аммиаком, помещая бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. Образующееся фиолетовое пятно обрабатывают 1М CH_3COOH . Фиолетовая окраска реагента переходит в желтую, и можно наблюдать красную окраску алюминиевого лака. Параллельно необходимо провести холостой опыт

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	<p>5. Реакция с алюминоном</p> 	<p>В первую пробирку к капле раствора нитрата алюминия добавляют 5–6 капель воды и каплю концентрированного раствора NaOH. Перемешивают содержимое пробирки и прибавляют раствор уксусной кислоты до pH ≈ 5. К содержимому пробирки добавляют 1–2 капли раствора алюминона. Во вторую пробирку вносят те же реактивы в той же последовательности, кроме соли алюминия. Более интенсивная окраска первого раствора по сравнению с окраской раствора в контрольном опыте указывает на присутствие ионов алюминия</p>
Zn ²⁺	<p>1. Реакция со щелочами и аммиаком</p> $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow;$ $\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+;$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	<p>Щелочи и аммиак осаждают из растворов солей цинка гидроксид цинка Zn(OH)₂. Он растворяется в кислотах, щелочах и в солях аммония. К 4–5 каплям раствора соли цинка добавляют по каплям NaOH или KOH до образования осадка. Проверяют растворение осадка в избытке реактива</p>
	<p>2. Реакция с сульфидами</p> $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS} \downarrow;$ $\text{ZnS} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$	<p>Растворимые сульфиды образуют с ионами цинка белый осадок сульфида цинка ZnS. Осадок растворяется в сильных кислотах, но не растворяется в уксусной кислоте.</p>

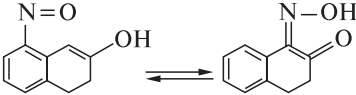
Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
		К 4–5 каплям соли цинка прибавляют 5–6 капель раствора реактива. Проверяют растворимость осадка в соляной кислоте
	3. Реакция с гексациано-ферратом(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ $Zn^{2+} + 2K_3[Fe(CN)_6] = Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6K^+$	$K_3[Fe(CN)_6]$ образует с ионами цинка коричнево-желтый осадок $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, растворимый в HCl и NaOH. К 4–5 каплям раствора соли цинка прибавляют 4–5 капель раствора реактива и наблюдают выпадение осадка
	4. Реакция с гексациано-ферратом(II) калия $3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} = Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2\downarrow$	$K_4[Fe(CN)_6]$ образует с ионами цинка белый осадок, не растворимый в разбавленных минеральных кислотах, но растворимый в щелочах
	5. Реакция с дитизоном  <p style="text-align: center;">дитизон</p>	На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора дитизона. В центр пятна помещают каплю раствора соли цинка. Наблюдают появление малиново-красного пятна
Cr^{3+}	1. Реакция со щелочами и аммиаком $Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow;$ $Cr^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$ $Cr(OH)_3 + 3H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O;$ $Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$	Едкие щелочи и аммиак осаждают Cr^{3+} в виде гидроксида серо-зеленого цвета. К 5–6 каплям раствора соли Cr^{3+} приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка. Осадок растворяется в кислотах и щелочах

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	2. Реакция с гидрофосфат-ионом $\text{Cr}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{CrPO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	Гидрофосфат-ион дает с Cr^{3+} зеленоватый осадок CrPO_4 . К 2 каплям раствора соли хрома прибавляют 2 капли раствора гидрофосфата натрия. Осадок растворим в минеральных кислотах и щелочах
	3. Реакция окисления $2[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	Соединения $\text{Cr}(\text{III})$ окисляются в соли хромовой или двуххромовой кислоты действием различных окислителей, например H_2O_2 , Na_2O_2 , KMnO_4 . К 2–3 каплям раствора соли хрома(III) прибавляют 4–5 капель конц. раствора NaOH , 2–3 капли 3 % раствора H_2O_2 и нагревают несколько минут до тех пор, пока зеленая окраска раствора не перейдет в желтую
Fe^{2+}	1. Реакция со щелочами и аммиаком $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow;$ $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow;$ $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$	Едкие щелочи и аммиак осаждают Fe^{2+} в виде гидроксида белого цвета. На воздухе $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в результате чего приобретает зеленоватую, а затем бурую окраску. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах и избытке аммиака. К 5–6 каплям раствора соли Fe^{2+} приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка
	2. Реакция с гексацианоферратом(III) калия $\text{Fe}^{2+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами железа(II) темно-синий осадок «турнбулевой сини». К 2–3 каплям свежеприготовленного раствора соли

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
		железа(II) добавляют 1–2 капли 2 н. H_2SO_4 и 2–3 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Полученный осадок не растворяется в кислотах, но разрушается щелочами
	<p>3. Реакция с диметилглиоксимом</p> $2 \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array} + \text{Fe}^{3+} + (x-2)\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$ <p style="text-align: center;">диметилглиоксим</p>  <p style="text-align: center;">+ $2\text{NH}_4^+ + (x-2)\text{H}_2\text{O}$</p>	Диметилглиоксим образует с ионами $\text{Fe}(\text{II})$ в аммиачных растворах устойчивое внутрикомплексное соединение красного цвета. На стеклянную пластинку помещают каплю свежеприготовленного раствора соли железа(II), на нее – каплю водного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и каплю реактива
Fe^{3+}	<p>1. Реакция со щелочами и аммиаком</p> $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$	Едкие щелочи и аммиак осаждают Fe^{3+} в виде гидроксида красно-бурого цвета. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах и избытке аммиака. К 5–6 каплям раствора соли Fe^{3+} приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка
	<p>2. Реакция с тиоцианат-ионами</p> $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$	Тиоцианат-ионы образуют с ионами железа(III) растворимый комплекс красного цвета переменного состава. К 4–5 каплям раствора соли железа(III) прибавляют 4–5 капель раствора реагента и наблюдают появление красного окрашивания

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	<p>3. Реакция с гексациано-ферратом(II) калия</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	<p>$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами железа(III) темно-синий осадок берлинской лазури, состав которой соответствует составу «турнбулевой сини». К капле раствора FeCl_3 добавляют 1–2 капли 2 н. H_2SO_4, разбавляют водой до 5 мл и приливают 2–3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$</p>
	<p>4. Реакция с гидрофосфатом натрия</p> $\text{Fe}^{3+} + 2\text{HPO}_4^{2-} = \text{FePO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	<p>Гидрофосфат натрия дает с Fe^{3+} бледно-желтый осадок FePO_4. К капле раствора соли железа(III) добавляют 1–2 капли реагента</p>
	<p>5. Реакция с ацетат-ионами</p> $3\text{Fe}^{3+} + 8\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]^+ + 2\text{CH}_3\text{COOH}$	<p>Ацетат натрия с ионами железа(III) на холоду образует соединение красного цвета. К капле раствора соли железа(III) добавляют 1–2 капли раствора реагента</p>
	<p>6. Реакция с иодид-ионами</p> $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	<p>Ионы железа(III) окисляют иодид-ионы до иода. 4–5 капли раствора иодида калия подкисляют 2–3 каплями соляной или серной кислоты, прибавляют 3–4 капли раствора соли железа(III) и взбалтывают. Побурение раствора указывает на выделение свободного иода. После добавления бензола и встряхивания слой органического растворителя окрашивается иодом в фиолетовый цвет</p>

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
Co ²⁺	1. Реакция со щелочами $\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^- = \text{CoOHCl} \downarrow;$ $\text{CoOHCl} \downarrow + \text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Cl}^-$	<p>Едкие щелочи осаждают Co²⁺ в виде основной соли синего цвета. При нагревании CoOHCl превращается в розовый Co(OH)₂. Со временем окраска постепенно изменяется до темно-бурой вследствие окисления Co(OH)₂ до Co(OH)₃.</p> <p>К раствору соли кобальта добавляют раствор щелочи до образования синего осадка. После этого приливают еще несколько капель щелочи и наблюдают изменение окраски раствора</p>
	2. Реакция с аммиаком а) $\text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CoOHCl} \downarrow + \text{NH}_4^+;$ б) $\text{CoOHCl} + 6\text{NH}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	<p>В пробирку помещают 3 капли раствора Co(NO₃)₂ и добавляют по каплям раствор аммиака. Появляется синий осадок основной соли (а), затем он растворяется с образованием аммиачного комплекса желто-бурого цвета (б)</p>
	3. Реакция с карбонатами щелочных металлов	<p>Карбонаты щелочных металлов образуют с Co²⁺ красноватый осадок основных солей переменного состава, растворимый в разбавленных кислотах, аммиаке и карбонате аммония. К капле раствора соли кобальта добавляют 1–2 капли раствора карбоната калия или натрия</p>

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	<p>4. Реакция с α-нитрозо-β-нафтолом (реактив Ильинского)</p>  $\text{Co}^{2+} + 3\text{HNL} - e^- = \text{CoL}_3 + 3\text{H}^+$	<p>Реактив Ильинского в кислой среде окисляет Co^{2+} до Co^{3+}, а затем образует внутрикомплексное соединение красного цвета. Реакции мешает присутствие Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}. К 2–3 каплям раствора соли кобальта(II) добавляют 2–3 капли ацетатного буфера и 1–2 капли реактива Ильинского. Содержимое пробирки перемешивают и помещают в водяную баню на 3–5 мин</p>
	<p>5. Реакция с NH_4SCN в присутствии амилового спирта</p> $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- = [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	<p>К 2–3 каплям раствора, содержащего Co^{2+}, прибавляют равный объем насыщенного раствора NH_4SCN (либо реактив добавляют в виде твердой соли), тщательно перемешивают. Добавляют 7–8 капель амилового спирта, смесь встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в синий цвет. Реакции мешают ионы Fe^{3+}</p>
	<p>6. Реакция с нитритом калия</p> $\text{Co}^{2+} + 3\text{K}^+ + 7\text{NO}_2^- + 2\text{CH}_3\text{COOH} = \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$	<p>KNO_2 в уксуснокислой среде окисляет ионы Co^{2+} до Co^{3+}, которые образуют с избытком нитрит-ионов желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата(III) калия. К 4–5 каплям раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ добавляют 3–4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты и несколько кристалликов нитрита калия.</p>

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
		Содержимое пробирки перемешивают и помещают на водяную баню на 5–10 мин. Реакции мешает присутствие окислителей и восстановителей
Mn^{2+}	1. Реакция со щелочами и аммиаком $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{MnO}(\text{OH})_2$	Едкие щелочи и аммиак осаждают Mn^{2+} в виде гидроксида белого цвета. На воздухе или в присутствии окислителей $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется до $\text{MnO}(\text{OH})_2$, в результате чего осадок приобретает бурую окраску. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах и избытке аммиака. К 5–6 каплям раствора соли Mn^{2+} приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка
	2. Реакция с бензидином $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{MnO}(\text{OH})_2}$ <p style="text-align: center;">бензидин</p> $\rightarrow \text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}$ <p style="text-align: center;">«бензидиновая синь»</p>	На фильтровальную бумагу помещают каплю раствора MnSO_4 и каплю раствора NH_4Cl . Держат бумагу над парами аммиака до появления бурого пятна $\text{MnO}(\text{OH})_2$. На образовавшееся пятно наносят каплю уксуснокислого бензидина. Пятно приобретает синюю окраску вследствие образования продукта окисления бензидина — хинонимина («бензидиновой сини»)
	3. Реакции окисления Mn^{2+} до MnO_4^-	Сильные окислители (PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaBiO_3) в кислой среде окисляют Mn^{2+} до MnO_4^- .

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	<p>а) реактив – диоксид свинца $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>б) реактив – висмутат натрия $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NaBiO}_3 + 14\text{H}^+ = 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Bi}^{3+} + 5\text{Na}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>а) К 1–2 каплям раствора соли Mn^{2+} (не хлорида!) приливают 2 капли конц. азотной кислоты, добавляют немного порошка PbO_2, нагревают смесь до кипения и через 1–2 мин центрифугируют. После отстаивания смеси наблюдают малиново-фиолетовую окраску раствора.</p> <p>б) К 3–4 каплям раствора соли Mn(II) добавляют 2 капли концентрированной HNO_3, перемешивают и на кончике шпателя вносят несколько крупинок NaBiO_3, смесь перемешивают. В присутствии ионов марганца раствор приобретает малиново-фиолетовый цвет</p>
Ni^{2+}	<p>1. Реакция со щелочами</p> $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ni(OH)}_2\downarrow$	<p>В пробирку помещают по 2 капли раствора $\text{Ni(NO}_3)_2$ и 2 капли 2 н. NaOH. Образующийся осадок зеленого цвета растворим в кислотах, аммиаке и солях аммония</p>
	<p>2. Реакция с аммиаком</p> $\text{Ni}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni(OH)NO}_3\downarrow + \text{NH}_4^+;$ $\text{Ni(OH)NO}_3\downarrow + 6\text{NH}_3 = [\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{OH}^-$	<p>Аммиак вначале образует с солями никеля(II) зеленый осадок основной соли. При дальнейшем добавлении аммиака этот осадок растворяется с образованием аммиачного комплекса никеля(II) синего цвета</p>

Ион	Реакция	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	3. Реакция с гидрофосфатом натрия $3\text{Ni}^{2+} + 4\text{HPO}_4^{2-} = \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	Гидрофосфат натрия образует с катионами никеля(II) зеленый осадок фосфата, растворимый в кислотах, в том числе в уксусной, и в аммиаке, и не растворимый в щелочах. К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли раствора NaHPO_4
	4. Реакция с диметилглиоксимом $2 \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{N}=\text{C} \\ \\ \text{N}=\text{C} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{Ni}^{2+} =$ $= \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N} \quad \text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N} \quad \text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Диметилглиоксим образует с солями никеля внутрикомплексное соединение красного цвета. Реакции мешает присутствие ионов железа(II), (III) и меди. Достаточно полное осаждение Ni^{2+} диметилглиоксимом происходит в пределах $\text{pH} = 5-10$. К 1–2 каплям раствора соли никеля прибавляют 3–4 капли раствора аммиака и 2–3 капли раствора диметилглиоксима. Образуется ярко-розовый осадок

Вопросы для контроля

1. Наиболее характерные реакции обнаружения катионов III группы.
2. Какие органические реагенты и при каких условиях используются для обнаружения катионов III группы? Написать уравнения реакций.

3. Почему осаждение катионов III группы групповым реагентом проводят при pH, близком к 9, а не выше и не ниже?

4. Для обнаружения каких катионов используются окислительно-восстановительные реакции? Приведите уравнения этих реакций.

5. Назовите цвет аммиачных комплексов, образуемых катионами III группы.

6. Почему катионы алюминия и хрома не осаждаются групповым реагентом в виде сульфидов?

7. В чем можно растворить свежесозажденные сульфиды никеля(II) и кобальта(II)? Напишите уравнения реакций.

8. Что происходит при стоянии сульфидов никеля и кобальта в соприкосновении с раствором и в чем можно растворить «составившиеся» сульфиды никеля и кобальта? Как это может быть использовано при анализе III группы катионов? Напишите уравнения реакций.

9. На использовании каких свойств катионов Al^{3+} , Cr^{3+} и Zn^{2+} основано их отделение от остальных катионов III группы, а катионов алюминия — от катионов хрома(III) и цинка?

10. Почему определение катионов железа(II) и (III) проводят в начале анализа?

Лабораторная работа № 4

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Способ 1. Кислотно-основный метод

Предварительные испытания

1. Наблюдение окраски раствора.

2. Измерение pH раствора.

3. Обнаружение ионов Fe^{2+} в отдельной порции раствора действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

4. Обнаружение ионов Fe^{3+} в отдельной порции раствора действием CNS^- .

Далее анализ выполняется согласно схеме, приведенной на рис. 7.

5. Осаждение не растворимых в щелочах гидроксидов действием NaOH и H₂O₂ (изб.) при кипячении.

Центрифугирование.



Осадок 1



6. Растворение **осадка 1** в смеси H₂SO₄ и KNO₃ при нагревании.

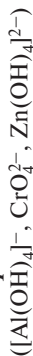
Раствор 2



7. Отделение катионов Fe³⁺, Mn²⁺ от катионов Co²⁺, Ni²⁺ действием смеси NH₃ и H₂O₂ при нагревании. Центрифугирование.



Раствор 1



12. Разложение алюмината, хромата и цинката действием 2 н. HCl:



Раствор 4



13. Обнаружение и отделение Al³⁺ действием смеси NH₃ и NH₄Cl. Центрифугирование.





Осадок 2

(Fe(OH)₃, MnO(OH)₂)

8. Растворение **осадка 2** в смеси HNO₃ и H₂O₂ при кипячении.

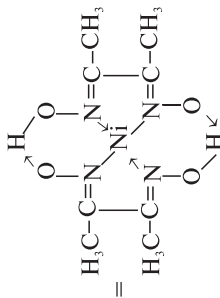
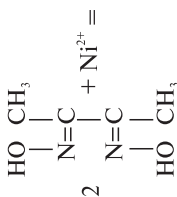
9. Обнаружение Mn²⁺ действием PbO₂, NaBiO₃ или бензидина.



Раствор 3

([Ni(NH₃)₆]²⁺, Co(NH₃)₆]³⁺)

10. Обнаружение Ni²⁺ действием диметилглиоксима



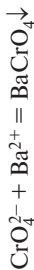
11. Обнаружение Co²⁺ действием NH₄CNS в присутствии амилowego спирта



Раствор 5

([Zn(NH₃)₆]²⁺, CrO₄²⁻)

14. Обнаружение ионов CrO₄²⁻ и удаление их действием BaCl₂ в присутствии CH₃COOH.



15. Обнаружение ионов Zn²⁺ действием дитизона

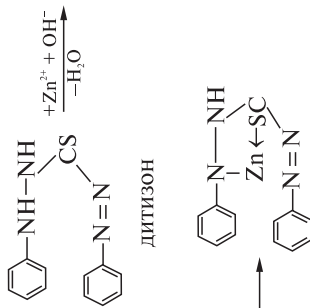


Рис. 7. Ход анализа смеси катионов III аналитической группы кислотно-основным методом

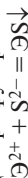
Способ 2. Сероводородный метод

Предварительные испытания

1. Наблюдение окраски раствора и заключение о вероятном присутствии или отсутствии в нем отдельных окрашенных ионов.
2. Определение pH раствора.
3. Обнаружение ионов Fe^{2+} в отдельной порции раствора действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
4. Обнаружение ионов Fe^{3+} в отдельной порции раствора действием CNS^- .

Далее анализ выполняется согласно схеме, приведенной на рис. 8.

5. Отделение Ni^{2+} и Co^{2+} действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, к которому добавлены NH_3 и NH_4Cl ($\text{pH} \approx 9$). Обработка осадка разбавленной HCl . Центрифугирование. Отстаивание.

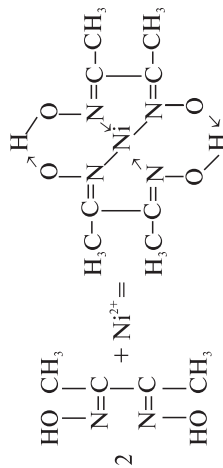


Осадок 1
(NiS , CoS)

6. Растворение **осадка 1** в смеси HNO_3 и H_2O_2 ↓

Раствор 2
(Ni^{2+} , Co^{3+})

7. Обнаружение Ni^{2+} действием диметилглиоксима



Раствор 1

(Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+})

9. Удаление H_2S кипячением **раствора 1**.

10. Отделение Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} действием NaOH (изб.) при нагревании. Центрифугирование.

Осадок 2

($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$)

→

Раствор 3

($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)

11. Отделение Cr^{3+} действием H_2O_2 и NaOH .



14. Обнаружение и отделение Al^{3+} действием смеси NH_3 и NH_4Cl . Центрифугирование.



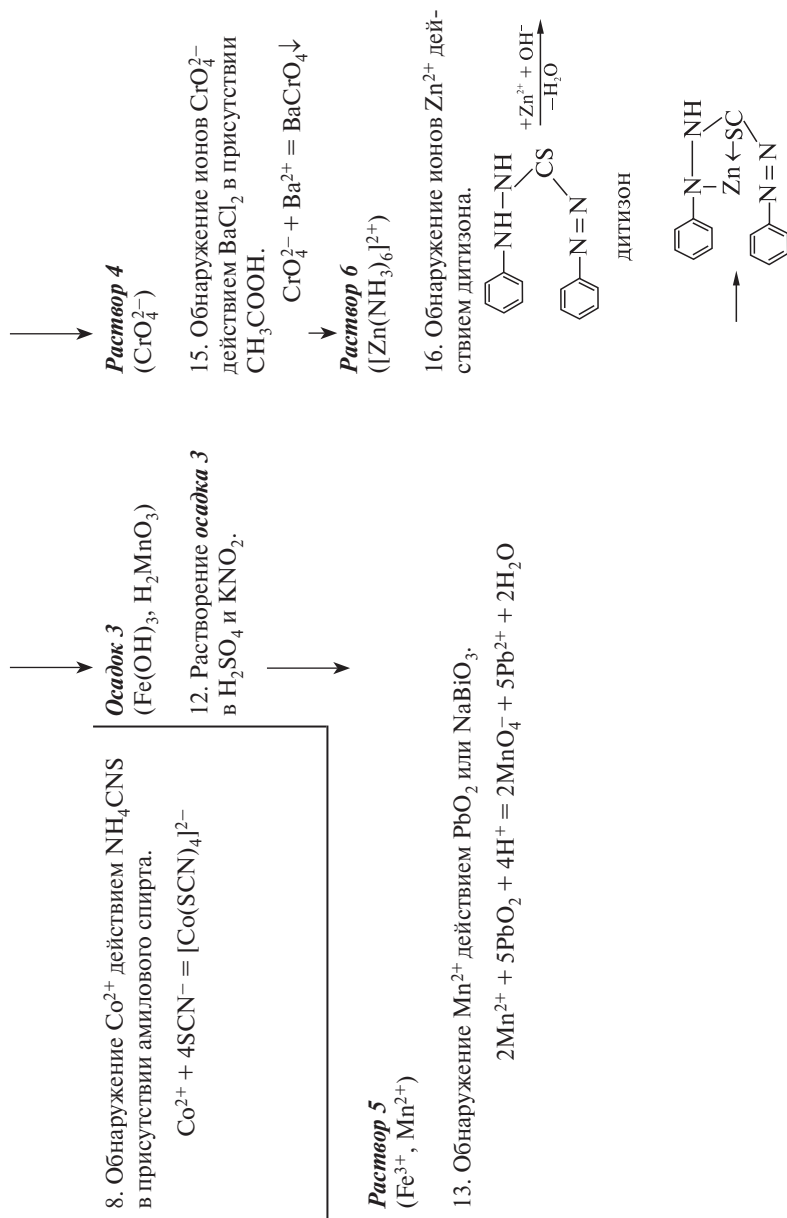


Рис. 8. Ход анализа смеси катионов III аналитической группы сероводородным методом

Лабораторная работа № 5
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАТИОНОВ
IV И V АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

К IV аналитической группе катионов относятся: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , (Pb^{2+}) . Групповым реагентом на IV группу катионов является H_2S при $\text{pH} \approx 0,5$. Цвета сульфидов катионов IV и V групп представлены в табл. 6, а качественные реакции — в табл. 7, 8.

Таблица 6

Цвета сульфидов, образуемых катионами IV группы

CuS	черный
CdS	лимонно-желтый или оранжевый
HgS	черный
Bi_2S_3	черный
As_2S_3	желтый
As_2S_5	желтый
Sb_2S_3	оранжево-красный
Sb_2S_5	оранжево-красный
SnS	бурый
SnS_2	желтый
(PbS)	черный

Таблица 7

Качественные реакции катионов IV группы

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
Sn^{2+} , Sn^{4+}	1. Реакция со щелочами и аммиаком а) $[\text{SnCl}_4]^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{Cl}^-$	а) Соли $\text{Sn}(\text{II})$ образуют с NaOH , KOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ белый осадок гидроксида олова. Осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ растворяется в кислотах и в избытке щелочи. При растворении в щелочах образуются гидроксоантиты $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$. Помещают в пробирку 3—4 капли раствора SnCl_2 и добавляют по каплям 2 н. раствор NaOH . Появляется белый осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$, который затем растворяется

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	б) $[\text{SnCl}_6]^{2-} + 4\text{OH}^- = \text{H}_4\text{SnO}_4\downarrow + 4\text{Cl}^-$	б) Sn(IV): щелочи и аммиак образуют белый студенистый осадок ортооловянной кислоты, растворяющийся в щелочах с образованием гидроксоостаннов $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$
	2. Реакция с карбонат-ионами $\text{Sn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$	При взаимодействии растворимых карбонатов с солями олова(II) образуется белый осадок гидроксида олова(II) вследствие взаимного усиления гидролиза. При этом становится заметным образование пузырьков углекислого газа
	3. Реакция восстановления висмута(III) $3[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{Bi}(\text{OH})_3 = 2\text{Bi}^0\downarrow + 3[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	В пробирку помещают 3–4 капли раствора SnCl_2 и по каплям добавляют 6 н. раствор NaOH . Выпадает белый осадок гидроксида олова(II). Добавляют раствор NaOH до растворения осадка. К полученному раствору прибавляют 2–3 капли раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Выпадает черный осадок металлического висмута
	4. Реакция восстановления металлами $[\text{SnCl}_4]^{2-} + \text{Zn}^0 = \text{Sn}^0 + \text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	Металлический цинк восстанавливает Sn(II) и Sn(IV) до свободного металла, оседающего в виде серого губчатого слоя. В отличие от сурьмы олово растворимо в HCl , а значит, при выполнении реакции раствор не должен быть слишком кислым
	5. Восстановление Sn(IV) до Sn(II) $\text{Fe}^0 + [\text{SnCl}_6]^{2-} = \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	Металлическое железо восстанавливает олово(IV) до олова(II), но не до металлического олова. Восстановление магнием или алюминием в растворе кислоты может привести к образованию серого осадка металлического олова

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
Bi^{3+}	1. Гидролиз солей висмута $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOHCl}_2\downarrow + \text{HCl};$ $\text{BiOHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Bi(OH)}_2\text{Cl}\downarrow + \text{HCl}$	В пробирку помещают 2 капли $\text{Bi(NO}_3)_3$, 2 капли раствора NaCl и 5–6 мл H_2O . Наблюдают образование осадка
	2. Реакция с иодид-ионами $\text{Bi}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{BiI}_3\downarrow;$ $\text{BiI}_3 + \text{I}^- = [\text{BiI}_4]^-$	Иодид-ионы образуют с ионами висмута черный осадок иодида висмута. К 1–2 каплям раствора соли висмута(III) добавляют по каплям раствор иодида калия до образования черного осадка. В избытке иодид-ионов осадок растворяется с образованием комплексного соединения оранжевого цвета. При разбавлении раствора снова выпадает BiI_3
	3. Реакция с 8-оксихинолином и иодидом калия $\text{Bi}^{3+} + 4\text{I}^- = [\text{BiI}_4]^-;$ $[\text{BiI}_4]^- + \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH} + \text{H}^+ = \text{BiI}_4\text{H(C}_9\text{H}_6\text{NOH)}$	На фильтровальную бумагу наносят каплю подкисленного до $\text{pH} \approx 1$ исследуемого на Bi^{3+} раствора, каплю раствора KI и каплю раствора 8-оксихинолина. В присутствии ионов Bi^{3+} образуется оранжевое пятно
	4. Реакция восстановления висмута оловом(II)	Описание реакции приведено выше (см. реакцию № 3 на ионы Sn^{2+})
Cu^{2+}	1. Реакция со щелочами $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu(OH)}_2\downarrow;$ (голубой) $\text{Cu(OH)}_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (черный)	<i>Растворы солей Cu(II) могут быть окрашены в голубой или зеленый цвет.</i> Щелочи осаждают из растворов солей меди(II) голубой осадок Cu(OH)_2 , который при нагревании теряет воду и переходит в оксид CuO черного цвета. К 5–6 каплям раствора соли меди приливают по каплям раствор NaOH или KOH до образования осадка

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	2. Реакция с водным раствором аммиака $2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CuOH})_2\text{SO}_4\downarrow (\text{а}) + 2\text{NH}_4^+;$ $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4\downarrow + 8\text{NH}_3 = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} (\text{б}) + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-;$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} (\text{в}) + 4\text{NH}_4^+$	Раствор аммиака при медленном добавлении к раствору соли меди(II) сначала осаждает основную соль меди зеленовато-голубоватого цвета (а), которая затем растворяется в избытке реактива с образованием комплексного иона тетрааммин-меди(II) (б) интенсивно синего цвета. Ион тетраамминмеди(II) разрушается под действием кислот, вследствие чего синяя окраска переходит в голубую (в). К 3–4 каплям раствора соли меди прибавляют по каплям раствор аммиака
	3. Реакция с гексацианоферратом(II) калия $2\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами меди красно-бурый осадок гексацианоферрата(II) меди. К 4–5 каплям раствора соли меди прибавляют 4–5 капель раствора гексацианоферрата(II) калия и наблюдают выпадение осадка
	4. Реакция с тиоцианат-ионами $\text{Cu}^{2+} + 2\text{SCN}^- = \text{Cu}(\text{SCN})_2\downarrow$	В пробирку к 2–3 каплям соли меди(II) по каплям добавляют избыток раствора KSCN. Содержимое пробирки встряхивают. Образуется черный осадок
	5. Реакция с иодидом калия $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$	Иодид калия восстанавливает ионы Cu^{2+} с образованием осадка CuI белого цвета, который окрашивается в бурый цвет выделяющимся при этом свободным иодом. К 4–5 каплям раствора соли меди прибавляют 4–5 капель раствора иодида калия и наблюдают появление бурой окраски и выпадение осадка
	6. Реакции восстановления $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 = \text{Cu}^0\downarrow + \text{Zn}^{2+}$	Металлические цинк, железо, алюминий восстанавливают ион Cu^{2+} до металла, выпадающего в виде красной

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
		губчатой массы. В раствор, содержащий катионы Cu^{2+} , подкисленный серной кислотой, бросают гранулу Zn (Al, Fe), нагревают
Cd^{2+}	1. Реакция со щелочами и аммиаком $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_2;$ $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$	Едкие щелочи и аммиак осаждают из растворов солей кадмия белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$, не растворимый в избытке щелочи, но растворимый в кислотах и растворе аммиака. К 5–6 каплям раствора соли кадмия приливают по каплям раствор NaOH до образования осадка
	2. Реакция с растворимыми сульфидами и сероводородом $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CdS} \downarrow$	Под действием сульфидов Cd^{2+} образует желтый осадок сульфида кадмия ($\text{pH} \geq 0,5$). К 4–5 каплям соли кадмия добавляют 5–6 капель раствора реактива
	3. Реакция с дифенилкарбазидом	На фильтровальную бумагу наносят 2–3 капли раствора дифенилкарбазида и высушивают. Затем помещают каплю исследуемого на ионы Cd^{2+} раствора. В течение 2 мин пятно обрабатывают парами аммиака. В присутствии ионов Cd^{2+} образуется сине-фиолетовое пятно
Hg^{2+}	1. Реакция со щелочами $\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Щелочи осаждают из водных растворов солей ртути(II) желтый осадок оксида ртути(II). К 5–6 каплям раствора соли ртути приливают по каплям раствор NaOH до образования осадка
	2. Реакция с аммиаком $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- + 2\text{NH}_3 = [\text{HgNH}_2]\text{Cl} \downarrow + \text{NH}_4^+;$ $[\text{HgNH}_2]\text{Cl} + 2\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ = [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cl}^-$	Раствор аммиака осаждают из водных растворов солей ртути(II) белый осадок $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$, растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного соединения хлорида тетраамминртути(II).

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
		К 3–4 каплям раствора соли ртути прибавляют по каплям раствор аммиака
	3. Реакция с иодидом калия $\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{HgI}_2\downarrow;$ $\text{HgI}_2 + 2\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-}$	При взаимодействии иодид-ионов с катионами ртути Hg^{2+} ($\text{pH} \approx 4\text{--}6$) образуется оранжево-красный осадок иодида ртути(II), растворимый в избытке реактива с образованием бесцветного комплексного тетраиодомеркурата(II)-иона. К 4–5 каплям раствора соли ртути прибавляют 1–2 капли раствора иодида калия и наблюдают выпадение осадка
	4. Реакция с сероводородом и сульфидами $3\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{S}^{2-} = \text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2\downarrow;$ $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{S}^{2-} = 3\text{HgS}\downarrow + 2\text{Cl}^-$	Сульфиды осаждают из растворов солей ртути(II) черный осадок сульфида ртути(II). Реакция с хлоридом ртути(II) происходит через стадию образования осадка $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ белого цвета, который затем чернеет вследствие образования HgS . К 4–5 каплям соли ртути добавляют 5–6 капель раствора реактива
	5. Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 $\text{Hg}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{HgCrO}_4\downarrow$	При взаимодействии хромат-ионов с ионами Hg^{2+} ($\text{pH} \approx 6\text{--}8$) образуется желтый осадок. К 1–2 каплям раствора соли ртути(II) добавляют 3–4 капли раствора хромата калия
	6. Реакции восстановления а) реакция с хлоридом олова(II) $2\text{HgCl}_2 + [\text{SnCl}_4]^{2-} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + [\text{SnCl}_6]^{2-};$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + [\text{SnCl}_4]^{2-} = 2\text{Hg} + [\text{SnCl}_6]^{2-}$	а) Катионы Hg^{2+} восстанавливаются оловом(II) вначале до Hg_2^{2+} , а затем до металлической ртути. В пробирку вносят 2–3 капли раствора хлорида ртути(II) и прибавляют по каплям раствор хлорида олова(II). Выпадает белый осадок каломели Hg_2Cl_2 , который постепенно темнеет

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	б) реакция с металлической медью $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu} \downarrow = \text{Hg} \downarrow + \text{Cu}^{2+}$	б) Данную реакцию проводят на поверхности медной пластинки. Аналитический эффект – появление серебристого налета металлической ртути
Sb^{3+} , Sb^{5+}	1. Гидролиз $[\text{SbCl}_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl} \downarrow + 5\text{Cl}^- + 2\text{H}^+;$ $[\text{SbCl}_6]^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl}_3 \downarrow + 5\text{Cl}^- + 4\text{H}^+$	Несколько капель раствора соли сурьмы(III) или сурьмы(V) сильно разбавляют водой. Выпадает белый осадок основной соли
	2. Реакция со щелочами $[\text{SbCl}_6]^{3-} + 3\text{OH}^- = \text{Sb}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{Cl}^-;$ $[\text{SbCl}_6]^- + 5\text{OH}^- = \text{SbO}_2(\text{OH}) + 6\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	При действии щелочей на растворы солей сурьмы образуются белые осадки $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{SbO}_2(\text{OH})$. К 5–6 каплям раствора соли сурьмы приливают по каплям раствор NaOH до образования осадка
	3. Реакция с сероводородом и сульфидами $2[\text{SbCl}_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{H}^+ + 12\text{Cl}^-;$ $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{S}^{2-} = 2\text{SbS}_3^-$	Сульфид-ионы образуют с солями сурьмы(III) в кислой среде оранжево-красные осадки сульфидов, растворимые в избытке Na_2S с образованием тиосолей. К 4–5 каплям соли сурьмы(III) добавляют 5–6 капель концентрированной соляной кислоты и 5–6 капель раствора сульфида натрия
	4. Восстановление до металлической сурьмы $2[\text{SbCl}_6]^{3-} + 3\text{Sn} = 2\text{Sb} \downarrow + 3\text{Sn}^{2+} + 12\text{Cl}^-$	Алюминий, олово и цинк восстанавливают в кислой среде соединения сурьмы(III) и (V) до металлической сурьмы. Реакцию можно проводить на фольге или грануле металла, на поверхности которых образуется черное пятно металлической сурьмы
	5. Реакция с тиосульфатом натрия $2\text{Sb}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{OS}_2 \downarrow + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в слабокислой среде образует при нагревании с соединениями сурьмы(III) красный осадок серо-окиси сурьмы Sb_2OS_2 («сурьмяная киноварь»)

Качественные реакции катионов V аналитической группы

К пятой аналитической группе относятся ионы Ag^+ , Hg_2^{2+} и Pb^{2+} . Групповым реагентом является раствор хлороводородной кислоты HCl . При действии группового реагента катионы пятой группы осаждаются в виде осадков хлоридов AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 .

Таблица 8

Качественные реакции катионов V аналитической группы

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
Ag^+	1. Реакция с хлорид-ионами $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$	Хлорид-ионы образуют с катионами серебра белый творожистый осадок хлорида серебра. К 3–4 каплям раствора нитрата серебра прибавляют 4–5 капель раствора HCl . Проверяют растворимость осадка в аммиаке
	2. Реакция со щелочами и аммиаком $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	При действии щелочей на растворы солей серебра образуется черный осадок оксида серебра. При действии аммиака также может выпасть осадок Ag_2O , который быстро растворяется в избытке реагента
	3. Реакция с бромид-ионами $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr} \downarrow$	При взаимодействии с ионами Ag^+ бромид-ионы образуют творожистый осадок бледно-желтого цвета. К 3–4 каплям раствора AgNO_3 прибавляют равное количество раствора KBr . Полученный осадок проверяют на растворимость в аммиаке, растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	4. Реакция с иодид-ионами $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \downarrow$	При взаимодействии с ионами Ag^+ иодид-ионы образуют творожистый осадок желтого цвета. К 3–4 каплям раствора AgNO_3 прибавляют равное количество

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
		раствора KI. Полученный осадок проверяют на растворимость в аммиаке, растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	5. Реакция с растворимыми хроматами $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$	При взаимодействии с растворами солей серебра хромат-ионы образуют кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 . К 4–5 каплям раствора соли серебра добавляют 5–6 капель раствора реактива. Осадок растворим в аммиаке и азотной кислоте, но трудно растворим в уксусной кислоте
	6. Реакция восстановления $4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{HCOH} = 4\text{Ag}\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Ионы серебра восстанавливаются альдегидами, аскорбиновой кислотой, ионами Fe(II), Sn(II) и другими до металлического серебра. В пробирку помещают несколько капель раствора соли серебра и добавляют 8–10 капель 2 н. раствора аммиака и несколько капель формалина. При погружении пробирки в горячую воду на стенках образуется блестящее зеркало металлического серебра
Pb^{2+}	1. Реакция с хлорид-ионами $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2\downarrow$	Соляная кислота и ее соли с ионами свинца образуют осадок белого цвета PbCl_2 . К 2 каплям раствора соли свинца добавляют 2 капли раствора HCl, содержимое пробирки тщательно перемешивают
	2. Реакция с иодид-ионами $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2\downarrow;$ $\text{PbI}_2 + 2\text{I}^- = [\text{PbI}_4]^{2-}$	Ионы свинца осаждаются иодид-ионами в виде желтого осадка PbI_2 , легкорастворимого при нагревании и вновь выпадающего при охлаждении раствора. Это одна из наиболее красивых

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
		аналитических реакций («золотой дождь»). В пробирку к 4–5 каплям раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляют 4–5 капель KI . К полученному осадку добавляют 5–6 капель H_2O , 2 капли раствора CH_3COOH и нагревают на водяной бане. После растворения осадка пробирку охлаждают под струей холодной воды
	3. Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 (бихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4$	Хромат и бихромат калия осаждают из растворов солей свинца желтый кристаллический осадок PbCrO_4 . К 4–5 каплям раствора соли свинца добавляют 5–6 капель раствора хромата или бихромата калия. К полученному осадку добавляют по каплям раствор щелочи. Наблюдают растворение осадка
	4. Реакция с сульфид-ионами $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow;$ $2\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} + 2\text{Cl}^- = \text{Pb}_2\text{SCl}_2 \downarrow$	При действии сульфид-ионов на нейтральные, подкисленные и щелочные растворы солей свинца(II) выделяется черный осадок сульфида свинца. При избытке в растворе соляной кислоты выделяется оранжево-красный осадок Pb_2SCl_2
	5. Реакция со щелочами и аммиаком $\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow;$ $\text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O};$ $\text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{OH}^- = [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$	При добавлении щелочей или аммиака к раствору солей свинца(II) выпадает белый осадок, обладающий амфотерными свойствами, т. е. растворяющийся и в кислотах, и в щелочах

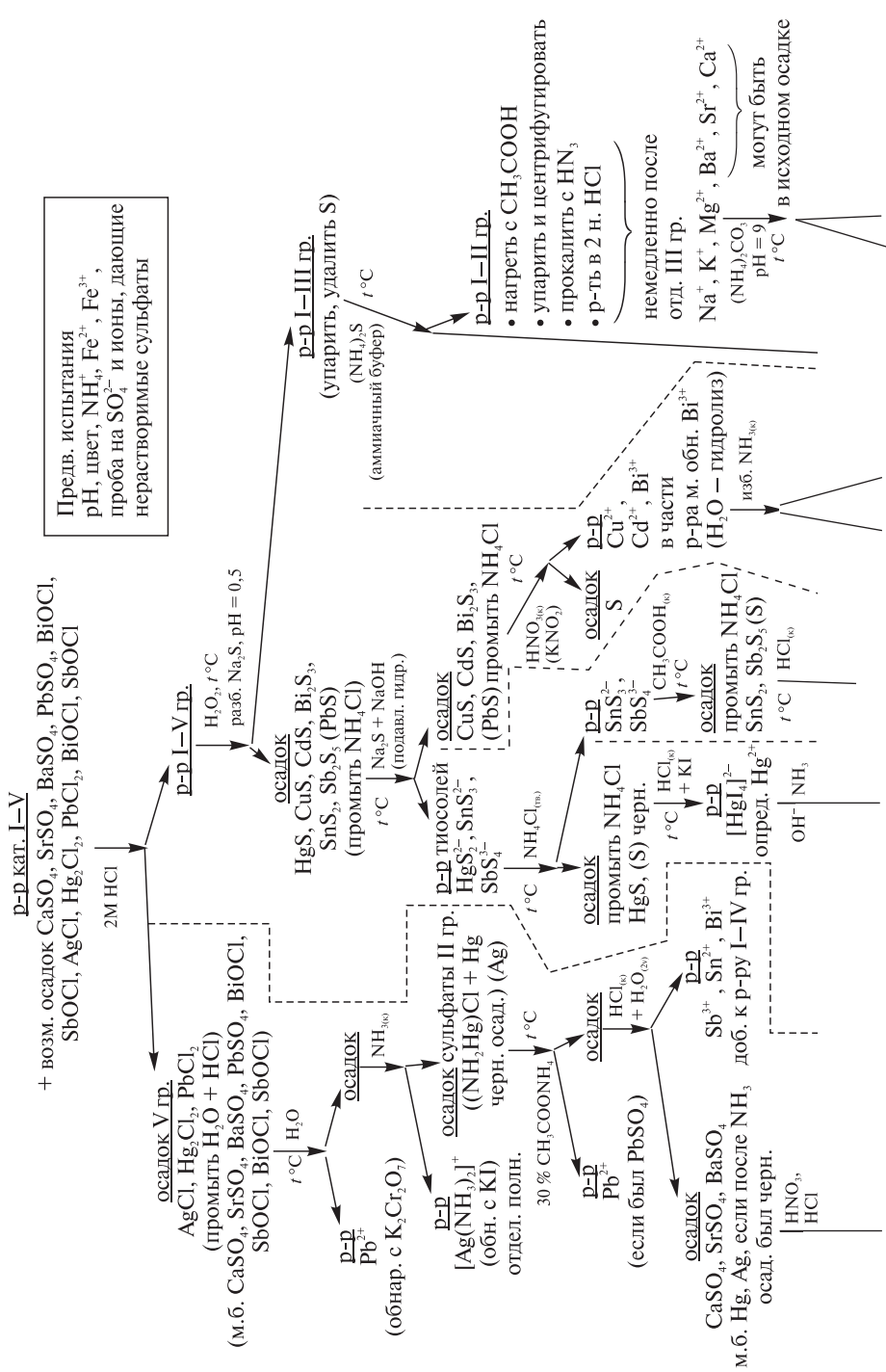
Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
Hg_2^{2+}	1. Реакция с хлорид-ионами $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$	К 2 каплям раствора соли ртути(I) добавляют 2 капли раствора HCl; содержимое пробирки тщательно перемешивают
	2. Реакция с сульфид-ионами $\text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{Hg}\downarrow + \text{HgS}\downarrow$	При добавлении сульфид-ионов к раствору, содержащему ионы Hg(I), образуется черный осадок, состоящий из HgS и Hg
	3. Реакция с аммиаком $2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Hg}\downarrow + [\text{Hg}_2\text{NH}_2]\text{Cl}\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$	При действии аммиака на Hg_2Cl_2 образуется черный осадок Hg и HgNH_2Cl . К 3–4 каплям раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ добавляют 3–4 капли 2М HCl. Образуется белый осадок Hg_2Cl_2
	4. Реакция со щелочами $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Hg}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	При взаимодействии гидроксидов щелочных металлов с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ образуется черный осадок оксида ртути(I)
	5. Реакция восстановления (SnCl_2, Cu) $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 6\text{Cl}^- = 2\text{Hg}^0 + [\text{SnCl}_6]^{2-};$ $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Cu} = 2\text{Hg}^0 + \text{Cu}^{2+}$	На очищенную азотной кислотой медную монету помещают 1–2 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Через 3–4 минуты на поверхности под каплей образуется темно-серое пятно металлической ртути. При очень малых концентрациях пятно получается светло-серым, так как на поверхности медной монеты образуется амальгама меди
	6. Реакция с хромат-ионами $\text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{CrO}_4\downarrow$	Хромат-ионы взаимодействуют с ионами ртути(I) с образованием осадка хромата ртути(I) красного цвета

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия катиона, свойства осадка
	7. Реакция с иодид-ионами $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- = \text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow;$ $\text{Hg}_2\text{I}_2\downarrow + 2\text{KI} = \text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{Hg}\downarrow$	Растворимые иодиды образуют с ионами ртути(II) зеленоватый осадок Hg_2I_2 , который растворяется в избытке реагента

Схема разделения смеси катионов I–V групп представлена на рис. 9.

Вопросы для контроля

1. Наиболее характерные качественные реакции катионов IV группы.
2. По какому принципу катионы IV группы делятся на подгруппы? Приведите уравнения реакций.
3. Назовите цвета сульфидов катионов IV группы и охарактеризуйте их свойства.
4. Какие органические реагенты и при каких условиях используются для обнаружения катионов IV группы?
5. Обоснуйте выбор условий осаждения катионов IV группы групповым реагентом.
6. Каким образом можно осадить катионы IV группы, не используя H_2S ?
7. Приведите два способа разделения и определения смеси катионов Cu^{2+} , Bi^{3+} и Cd^{2+} .
8. Как разделить и определить смесь соединений Sn(IV) и Sb(V) ?
9. Почему катионы свинца можно отнести и к IV, и к V группе?
10. Как отделить и определить свинец(II), если он осажден с катионами IV группы?
11. Сульфид какого катиона IV группы характеризуется минимальной растворимостью в воде? Предложите пути его растворения, напишите уравнения реакций.
12. Обоснуйте значение концентрации раствора HCl , используемого для осаждения V группы.
13. Назовите наиболее характерные реакции катионов V группы.
14. В смеси катионов присутствуют ионы серебра, но при попытке обнаружить их растворением осадка хлоридов катионов V группы в аммиаке с последующим осаждением они не обнаруживаются. Объясните, что происходит с ионами серебра. Как их обнаружить?



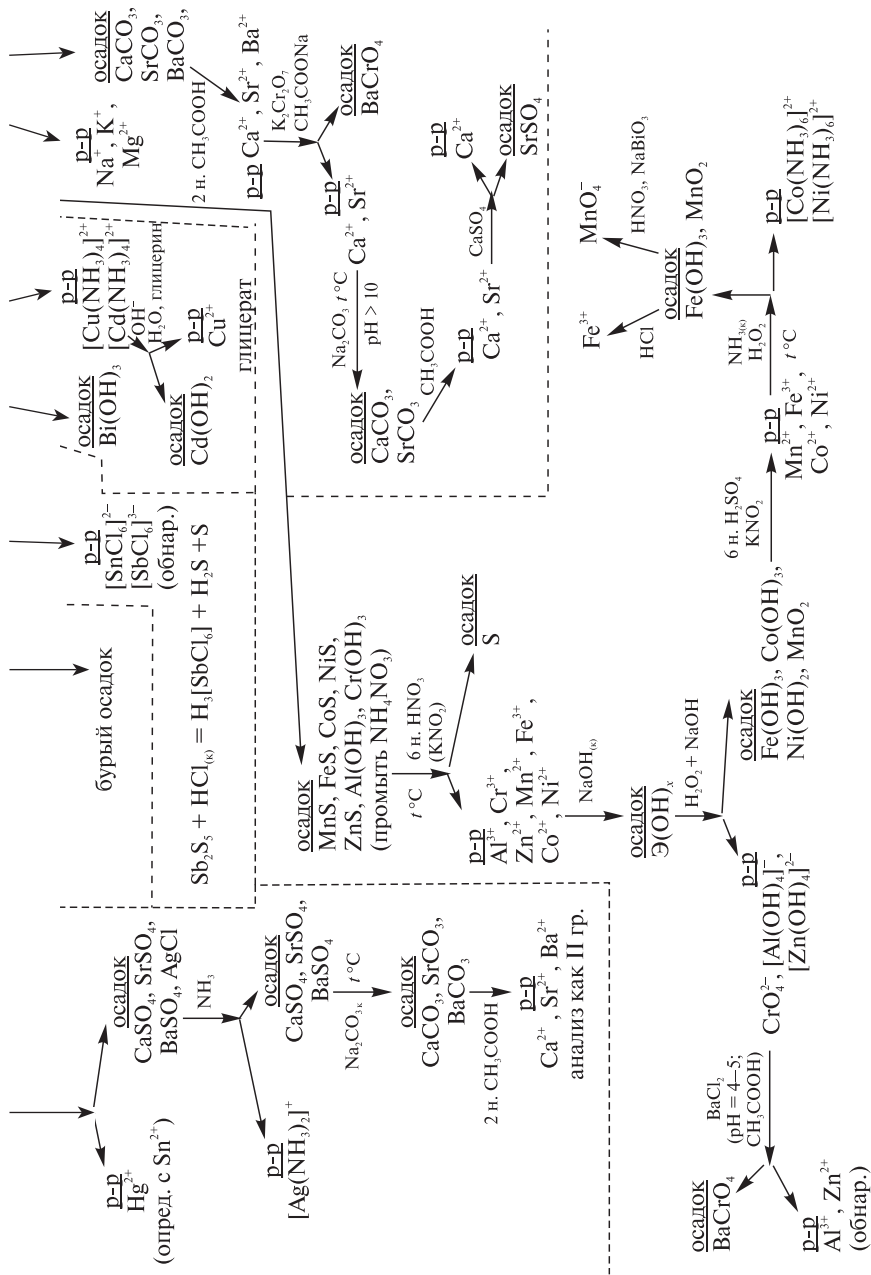


Рис. 9. Схема разделения катионов по сероводородному методу

Лабораторная работа № 6

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АНИОНОВ

I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Реакции обнаружения и идентификации анионов могут быть основаны на их окислительно-восстановительных свойствах, способности образовывать малорастворимые соединения, а также на взаимодействии с кислотами с образованием газообразных продуктов. Существует несколько классификаций анионов, в том числе основанные на окислительно-восстановительных свойствах (анионы-окислители, анионы-восстановители, индифферентные анионы), на растворимости солей бария, кальция и серебра в соответствующих кислотах, способности образовывать газообразные вещества при действии кислот и др. В данном пособии рассматривается классификация, основанная на различной растворимости солей бария и серебра. Согласно указанной классификации анионы делят на три группы.

К I группе относятся анионы, образующие малорастворимые соединения с ионами бария и способные растворяться в разбавленных кислотах (искл. BaSO_4): SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , F^- , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} . Групповым реагентом для этих анионов является хлорид бария в нейтральном или слабощелочном растворе.

Ко II группе относятся анионы, образующие малорастворимые соли с ионами серебра: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- , BrO_3^- , ClO^- и др. Групповым реагентом для этих анионов является нитрат серебра в присутствии 2 н. HNO_3 . Анионы II группы образуют с ионами серебра соли, малорастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте.

К III группе относятся анионы: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , ClO_3^- и др. Соединения этих анионов с ионами бария и серебра растворимы в воде, и группового реагента для этой группы нет. Качественные реакции анионов приведены в табл. 9–11.

Таблица 9

Качественные реакции анионов I аналитической группы

Анион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
SO_4^{2-}	1. Реакция с ионами бария $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$	К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли бария. Образуется белый осадок, не растворимый в кислотах

Анион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
	2. Реакция с ионами свинца $\text{SO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbSO}_4 \downarrow$	К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли свинца. Сульфат свинца растворяется в щелочах и ацетате аммония
SO_3^{2-}	1. Реакция с ионами бария $\text{SO}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_3 \downarrow$	К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфит-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли бария. Образуется белый осадок, который растворяется в кислотах
	2. Реакция с ионами серебра $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow;$ $\text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Ag} \downarrow + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфит-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли серебра. Образуется белый осадок сульфита серебра, растворимый в азотной кислоте; в избытке сульфит-ионов растворяется с образованием комплексного соединения. При нагревании осадок сульфита серебра чернеет
	3. Реакция с минеральными кислотами $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфит-ионы, добавляют 5–6 капель раствора кислоты. Минеральные кислоты разлагают сульфиты с выделением газообразного оксида серы SO_2 с характерным запахом горящей серы
	4. Окислительно-восстановительные реакции: а) $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-;$ б) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{S}^{2-} + 6\text{H}^+ = 3\text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O};$ $3\text{Zn} + \text{SO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ = 3\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	а) действие окислителей К 4–5 каплям раствора I_2 или KMnO_4 добавляют 5–6 капель раствора соли, содержащей сульфит-ионы. Раствор обесцвечивается. б) действие восстановителей В кислой среде сульфит-ионы восстанавливаются до сульфид-ионов или серы

Анион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
	5. Реакция с нитропруссидом натрия	Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ окрашивает нейтральные растворы сульфитов в розово-фиолетовый цвет (состав продуктов точно не установлен). Ионы Zn^{2+} усиливают окраску. Ион S^{2-} дает с нитропруссидом фиолетовую окраску и, следовательно, мешает обнаружению сульфит-ионов
CO_3^{2-}	1. Реакция с ионами бария $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaCO}_3\downarrow$	К 4–5 каплям раствора соли, содержащей карбонат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли бария. BaCO_3 растворяется в кислотах
	2. Реакция с ионами серебра $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow$	К 4–5 каплям раствора соли, содержащей карбонат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора нитрата серебра
	3. Реакция с минеральными кислотами $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Минеральные кислоты разлагают карбонаты с выделением CO_2 . К 4–5 каплям раствора соли, содержащей карбонат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соляной кислоты. Наблюдается выделение углекислого газа. При пропускании выделяющегося газа через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ выпадает белый осадок BaCO_3
PO_4^{3-}	1. Реакция с ионами бария $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaHPO}_4\downarrow$; $2\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Ионы бария образуют с гидрофосфат-ионами белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 (в нейтральной среде) или фосфата бария (в щелочной среде) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. Осадки растворяются в кислотах. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей фосфат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора хлорида бария
	2. Реакция с ионами серебра $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow$	Ионы серебра образуют с фосфат-ионами желтый осадок фосфата серебра Ag_3PO_4 . Осадок растворим

Анион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
		в азотной кислоте и аммиаке. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей фосфат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора нитрата серебра
	3. Реакция с магниевой смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4\text{OH} = \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Магниевая смесь образует с гидрофосфатами белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония MgNH_4PO_4 . К 2–3 каплям раствора соли магния приливают 3–4 капли 2 н. соляной кислоты и 2–3 капли раствора Na_2HPO_4 . К смеси прибавляют по каплям раствор аммиака, перемешивая содержимое пробирки. Выпадает кристаллический осадок MgNH_4PO_4
	4. Реакция с молибденовой жидкостью ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$) $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{NH}_4^+ + 12\text{MoO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ = (\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \downarrow + 12\text{H}_2\text{O}$	Молибденовая жидкость образует с фосфатами желтый кристаллический осадок фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Осадок растворяется в избытке фосфатов. 2–3 капли раствора кипятят несколько минут с концентрированной HNO_3 , после чего прибавляют 2–3 капли молибденовой жидкости и слегка нагревают
CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1. Реакция с ионами бария $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaCrO}_4 \downarrow$	Ионы бария образуют с хромат- и бихромат-ионами желтый осадок хромата бария BaCrO_4 . К 2–3 каплям раствора, содержащего хромат- или бихромат-ионы, добавляют 3–4 капли ацетатной буферной смеси и 2–3 капли раствора хлорида бария
	2. Реакция с ионами серебра $\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$	Ионы серебра образуют с хромат- и бихромат-ионами кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 . К 2–3 каплям раствора, содержащего хромат- или бихромат-ионы,

Анион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
		добавляют 3–4 капли ацетатной буферной смеси и 2–3 капли раствора нитрата серебра
	3. Реакция с бензидином $C_{12}H_8(NH_2)_2$	Бензидин окисляется хромат- и бихромат-ионами с образованием продукта, имеющего синюю окраску. К 2–3 каплям раствора, содержащего хромат- или бихромат-ионы, добавляют 3–4 капли уксусной кислоты и 3–4 капли раствора бензидина
	4. Реакция с дифенилкарбазидом $(C_6H_5N_2H_4)_2CO$	Сильнокислые растворы солей хрома(VI) реагируют с дифенилкарбазидом с образованием продукта фиолетового цвета. К 2–3 каплям раствора соли хрома(VI) добавляют 3–4 капли соляной кислоты и 3–4 капли раствора дифенилкарбазида
	5. Реакция восстановления хрома(VI) до хрома(III) $Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$	В кислой среде под действием восстановителей, например Na_2SO_3 , H_2S , Fe^{2+} , происходит восстановление соединений хрома(VI). К 2–3 каплям раствора, содержащего хромат- или дихромат-ионы, добавляют 3–4 капли H_2SO_4 и 3–4 капли раствора Na_2SO_3
$C_2O_4^{2-}$	1. Реакция с ионами бария $C_2O_4^{2-} + Ba^{2+} = BaC_2O_4$	Ионы бария образуют с оксалат-ионами белый осадок оксалата бария BaC_2O_4 , растворимый в кислотах. К 4–5 каплям раствора, содержащего оксалат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора хлорида бария
	2. Реакция с ионами серебра $C_2O_4^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2C_2O_4 \downarrow$	Ионы серебра образуют с оксалат-ионами белый творожистый осадок оксалата серебра $Ag_2C_2O_4$. Осадок растворим в азотной кислоте и аммиаке. К 4–5 каплям раствора,

Анион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
		содержащего оксалат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора нитрата серебра
	3. Реакция с ионами кальция $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$	Ионы кальция осаждают оксалат-ионы в виде белого осадка оксалата кальция CaC_2O_4 , растворимого в минеральных кислотах и не растворимого в уксусной кислоте. К 4–5 каплям раствора, содержащего оксалат-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли кальция
	4. Окисление перманганата калия $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	В кислой среде происходит окисление оксалат-ионов KMnO_4 до CO_2 . К 2–3 каплям раствора, содержащего оксалат-ионы, добавляют 3–4 капли серной кислоты, нагревают и добавляют 3–4 капли раствора KMnO_4 . Раствор обесцвечивается
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1. Реакция с ионами бария $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaS}_2\text{O}_3\downarrow$	Растворимые соли бария образуют с тиосульфат-ионами белый осадок
	2. Реакция с ионами серебра $2\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow \text{ (а);}$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \text{ (б);}$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \text{ (в)}$	Ионы серебра взаимодействуют с тиосульфат-ионами с образованием белого осадка (а), который растворяется при добавлении избытка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (б). В дальнейшем цвет осадка постепенно меняется до черного (в)
	3. Реакция с разбавленными растворами кислот $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{SO}_2\uparrow + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	Разбавленные кислоты взаимодействуют с тиосульфат-ионами с образованием тиосерной кислоты, продуктами разрушения которой являются SO_2 (запах горячей серы) и S (появление мути)

Анион	Реактив, уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
	4. Взаимодействие с окислителями: а) $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$; б) $2\text{MnO}_4^- + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	а) Иод в кислой или нейтральной среде окисляет тиосульфат-ионы до тетрагидрат-ионов, и раствор иода обесцвечивается. б) KMnO_4 и другие сильные окислители окисляют тиосульфат-ионы с образованием смеси продуктов. Раствор перманганата калия обесцвечивается
	5. Реакция с ионами Fe^{3+} $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Растворимые соли железа(III) дают с растворами тиосульфатов темно-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием комплексного соединения $\text{Na}[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Окраска исчезает вследствие восстановления железа(III) до железа(II)
	6. Реакция с нитропруссидом натрия	Нитропруссид натрия образует с тиосульфат-ионами соединение, окрашенное в синий цвет

Таблица 10

Качественные реакции анионов II аналитической группы

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
Cl^-	1. Реакция с ионами серебра $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$	Соли серебра образуют с хлорид-ионами белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl . На свету он чернеет. Хлорид серебра растворим в аммиаке, карбонате аммония, тиосульфате натрия. К 4–5 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 5–6 капель раствора нитрата серебра

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
	2. Окисление перманганатом калия $10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{Cl}_2\uparrow + \text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Перманганат калия в кислой среде окисляет хлорид-ионы до молекулярного хлора. К 4–5 каплям раствора, содержащего хлорид-ионы, добавляют 5–6 капель концентрированной H_2SO_4 , 5 капель концентрированного раствора KMnO_4 и нагревают (под тягой!). Наблюдается частичное или полное обесцвечивание KMnO_4 , и выделяется хлор
Br^-	1. Реакция с ионами серебра $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgBr}\downarrow;$ $2\text{AgBr}\downarrow + \text{Zn}\downarrow = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Br}^- + 2\text{Ag}\downarrow$	Ионы серебра образуют с бромид-ионами желтоватый творожистый осадок бромида серебра AgBr . Бромид серебра растворим в тиосульфате натрия с образованием комплексного соединения, но не растворяется в карбонате аммония, а в аммиаке растворяется заметно меньше, чем AgCl . К 4–5 каплям раствора соли, содержащей бромид-ионы, добавляют 5–6 капель раствора нитрата серебра. AgBr легко разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2 н. раствора H_2SO_4 . Образующееся серебро выпадает в виде черного осадка, а ионы Br^- переходят в раствор, где и могут быть обнаружены
	2. Окисление хлорной водой $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$	Хлор окисляет бромид-ионы до брома. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей бромид-ионы, добавляют 1–2 капли разбавленной серной кислоты, 0,5 мл органического растворителя (хлороформа, эфира, четыреххлористого углерода) и 2–3 капли хлорной воды. Слой органического растворителя окрашивается в желто-бурый цвет

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
I^-	1. Реакция с ионами серебра $I^- + Ag^+ = AgI \downarrow$	Ионы серебра образуют с иодид-ионами желтоватый творожистый осадок AgI . Иодид серебра растворим в тиосульфате натрия с образованием комплексного соединения и не растворим в аммиаке, карбонате аммония. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 5–6 капель раствора нитрата серебра. Иодид серебра, так же как и бромид, легко разлагается при действии цинковой пыли в присутствии воды или 2 н. раствора H_2SO_4
	2. Окисление хлорной водой $2I^- + Cl_2 = 2Cl^- + I_2$	Хлор окисляет иодид-ионы до иода. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 1–2 капли разбавленной серной кислоты, 0,5 мл органического растворителя (хлороформа, CCl_4) и 2–3 капли хлорной воды. Слой органического растворителя окрашивается в красно-фиолетовый цвет
	3. Реакция с ионами меди(II) $4I^- + 2Cu^{2+} = 2CuI \downarrow + I_2$	Ионы меди(II) окисляют иодид-ионы до иода. При этом образуется осадок белого цвета, который может окрашиваться в бурый цвет за счет выделяющегося иода. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соли меди(II)
	4. Реакция с ионами ртути(II) $2I^- + Hg^{2+} = HgI_2 \downarrow$	Ионы ртути(II) образуют с иодид-ионами осадок красного цвета. Осадок растворим в избытке иодида с образованием комплексного соединения. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 2–3 капли раствора соли ртути(II)

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
	5. Реакция с ионами свинца $2\text{I}^- + \text{Pb}^{2+} = \text{PbI}_2\downarrow$	Ионы свинца образуют с иодид-ионами осадок золотисто-желтого цвета. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей иодид-ионы, добавляют 2–3 капли раствора соли свинца
	6. Реакция с ионами железа(III) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	Ионы железа(III) окисляют иодид-ионы до иода. К 2–3 каплям раствора иодида добавляют каплю HCl и 2–3 капли соли железа(III); раствор приобретает бурую окраску
S^{2-}	1. Реакция с ионами серебра $\text{S}^{2-} + 2\text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{S}\downarrow$	Ионы серебра образуют с сульфид-ионами черный осадок сульфида серебра Ag_2S . К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфид-ионы, добавляют 5–6 капель раствора нитрата серебра
	2. Реакция с соляной кислотой $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{H}_2\text{S}\uparrow + 2\text{Cl}^-$	При действии соляной кислоты на сульфиды выделяется сероводород. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфид-ионы, добавляют 5–6 капель раствора соляной кислоты. Реакцию следует проводить под тягой. Доказать выделение сероводорода можно также, подержав над пробиркой фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца (см. реакцию № 4 на Pb^{2+} ; табл. 8)
	3. Окисление перманганатом калия $5\text{S}^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ = 5\text{S}\downarrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	Перманганат калия в кислой среде окисляет сульфид-ионы до серы. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей сульфид-ионы, добавляют 5–6 капель концентрированной H_2SO_4 , 5 капель концентрированного раствора KMnO_4 и нагревают. Наблюдается частичное или полное обесцвечивание раствора KMnO_4 , и появляется муть от выделившейся серы. <i>Реакцию следует проводить в вытяжном шкафу!</i>

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
	4. Реакция с ионами свинца $S^{2-} + Pb^{2+} = PbS\downarrow$	Ионы свинца образуют с сульфид-ионами осадок черного цвета. На фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца, наносят каплю раствора соли, содержащей сульфид-ионы. Бумага чернеет
	5. Реакция с сульфит-ионами	См. соответствующую реакцию на сульфит-ионы
	6. Реакция с ионами кадмия	См. соответствующую реакцию на ионы кадмия
SCN ⁻	1. Реакция с ионами серебра $SCN^{-} + Ag^{+} = AgSCN\downarrow$	Ионы серебра образуют с роданид-ионами белый творожистый осадок AgSCN. Роданид серебра растворим в аммиаке, карбонате аммония, тиосульфате натрия. К 4–5 каплям раствора соли, содержащей роданид-ионы, добавляют 5–6 капель раствора нитрата серебра
	2. Реакция с ионами железа(III) $Fe^{3+} + SCN^{-} = [FeSCN]^{2+}$ и т. д. до $Fe^{3+} + 6SCN^{-} = [Fe(SCN)_6]^{3-}$	Тиоцианат-ионы образуют с ионами железа(III) растворимый комплекс красного цвета. К 4–5 каплям раствора, содержащего тиоцианат-ионы, прибавляют 4–5 капель раствора соли железа(III) и наблюдают появление красного окрашивания
	3. Реакция с ионами кобальта $Co^{2+} + 4SCN^{-} = [Co(SCN)_4]^{2-}$	Тиоцианат-ионы образуют с ионами кобальта комплексное соединение синего цвета. К 4–5 каплям раствора, содержащего тиоцианат-ионы, прибавляют 4–5 капель раствора реагента и наблюдают появление синего окрашивания (см. реакцию № 5 на ионы Co ²⁺ ; табл. 5).

Качественные реакции анионов III аналитической группы

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
NO_3^-	1. Реакция с сульфатом железа(II) $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O};$ $\text{FeSO}_4 + \text{NO} = [\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$	Сульфат железа(II) в присутствии H_2SO_4 образует с нитрат-ионами комплексное соединение бурого цвета. К 2 каплям раствора соли, содержащей нитрат-ионы, добавляют кристаллик сульфата железа(II), по стенке пробирки приливают каплю конц. H_2SO_4 . В месте соприкосновения двух жидкостей появляется бурое кольцо
	2. Реакция восстановления $4\text{Zn} + \text{NO}_3^- + 7\text{OH}^- = 4\text{ZnO}_2^{2-} + \text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	В щелочной среде цинк или алюминий восстанавливают нитрат-ионы до аммиака. К 4–5 каплям раствора, содержащего нитрат-ионы, прибавляют 4–5 капель 2 н. раствора NaOH и вносят 20–30 мг цинковой пыли. Смесь подогревают и проводят реакцию обнаружения аммиака (см. выше)
	3. Реакция с медью и серной кислотой $2\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 3\text{Cu} = 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}\uparrow;$ $2\text{NO}\uparrow + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2\uparrow$	К 2–3 каплям раствора нитрата прибавляют несколько капель конц. серной кислоты и кусочек металлической меди. Содержимое пробирки нагревают. Выделяется бурый газ (NO_2)
	4. Реакция с дифениламином (C_6H_5)₂NH	При взаимодействии нитрат-ионов с конц. серной кислотой образуется азотная кислота, которая

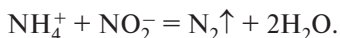
Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
		окисляет дифениламин; при этом появляется темно-синяя окраска. На часовое стекло помещают 2–3 капли дифениламина и 3–4 капли конц. серной кислоты, добавляют несколько капель раствора, содержащего нитрат-ионы
<i>Все приведенные реакции для нитрат-ионов дают и нитрит-ионы, а значит, присутствие NO_2^- мешает обнаружению NO_3^-. Перед проведением реакций на нитрат-ионы сначала проверяют раствор на нитрит-ионы и в случае их присутствия NO_2^- удаляют, а затем обнаруживают нитрат-ионы</i>		
NO_2^-	1. Реакция с минеральными кислотами $2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}\uparrow + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Кислоты разлагают нитриты с образованием бурого газа NO_2 . К 2 каплям раствора соли, содержащей нитрит-ионы, добавляют 2–3 капли серной кислоты
	2. Восстановление иодид-ионами $2\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{NO}\uparrow + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	В кислой среде нитриты окисляют иодид-ионы до иода. К 4–5 каплям раствора, содержащего нитрит-ионы, прибавляют 4–5 капель серной кислоты и 4–5 капель иодида калия. Если реакцию проводить в присутствии крахмала, появляется синее окрашивание
	3. Окисление перманганатом калия $5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ = 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	KMnO_4 в кислой среде окисляет нитриты до нитратов. К 5 каплям раствора KMnO_4 добавляют 2–3 капли разбавленной серной кислоты, нагревают.

Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
		Затем добавляют 4–5 капель раствора, содержащего нитрит-ионы. Наблюдается обесцвечивание раствора
	<p>4. Реакция с реактивом Грисса (смесью сульфаниловой кислоты и 1-амино-2-нафтола)</p> $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{NH}_2 \rightarrow \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	На стеклянную пластинку наносят 2 капли анализируемого раствора, прибавляют каплю реактива Грисса. В результате реакции образуется азокраситель ярко-красного цвета
Приведенные выше реакции характерны для нитрит-ионов, но не для нитрат-ионов и позволяют определить NO_2^- в присутствии NO_3^-		
CH_3COO^-	<p>1. Реакция с этиловым спиртом</p> $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH};$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	Соли уксусной кислоты при действии этилового спирта в присутствии серной кислоты образуют этилацетат, обладающий характерным приятным запахом. К 2 каплям раствора ацетата добавляют по 2–3 капли конц. серной кислоты и этилового спирта, смесь нагревают
	<p>2. Реакция с солями железа(III)</p> $3\text{Fe}^{3+} + 8\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O}]^+ + 2\text{CH}_3\text{COOH}$	Ацетаты образуют с ионами железа(III) растворимое комплексное соединение красного цвета. К 4–5 каплям раствора ацетата прибавляют 4–5 капель

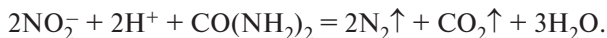
Ион	Уравнение реакции	Условия выполнения, признаки присутствия аниона, свойства осадка
		раствора соли железа(III). При разбавлении водой и нагревании выпадает бурый осадок основной соли
	3. Реакция с кислотами $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$	К раствору ацетата добавляют 2 капли раствора разбавленной H_2SO_4 . Нагревают до появления характерного запаха уксусной кислоты

Удаление NO_2^- -ионов

Удаление NO_2^- -ионов достигается осторожным нагреванием раствора с твердым NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



Подобно солям аммония действует мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в кислой среде:



Обнаружить NO_3^- в присутствии NO_2^- можно только после удаления нитрит-ионов описанными выше методами.

Вопросы для контроля

1. Классификация анионов и групповые реагенты.
2. Как анионы I группы относятся к групповому реагенту на анионы II группы и наоборот?
3. Почему при осаждении II группы анионов групповым реагентом подкислять азотной кислотой следует раствор реагента, а не исследуемый раствор?
4. Важнейшие качественные реакции анионов.
5. Как с помощью одной аналитической реакции можно обнаружить иодид- и бромид-ионы? Поясните происходящие при этом изменения и напишите уравнения реакций.

6. Предложите способ обнаружения ионов Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- при совместном присутствии.

7. Предложите способ определения ионов S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при совместном присутствии.

8. Предложите способ определения ионов CO_3^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ при совместном присутствии.

9. На раствор, содержащий смесь анионов, действовали раствором BaCl_2 и попытались растворить выпавший осадок в серной кислоте. Осадок не растворился, и был сделан вывод о присутствии в исследуемом растворе сульфат-ионов. Присутствие каких ионов в исследуемом растворе (помимо SO_4^{2-}) может привести к такому результату?

10. При добавлении к раствору, содержащему смесь анионов, раствора FeCl_3 наблюдалось появление красновато-бурой окраски. Присутствие каких анионов в растворе можно предположить?

Лабораторная работа № 7

СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ АНИОНОВ I–III АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

Анализируемый раствор может содержать ионы:

SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- .

Предварительные испытания

1. Определение pH раствора

Если $\text{pH} \leq 2$, в растворе не могут присутствовать анионы неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде: SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- .

При $\text{pH} \leq 5$ в растворе не могут присутствовать одновременно анионы-окислители и анионы-восстановители, например I^- и NO_2^- .

2. Проба на выделение газов

К 5–6 каплям раствора прибавляют 2 капли разбавленной H_2SO_4 и нагревают. Если выделяется:

○ CO_2 (бесцветный газ без запаха) — раствор содержал ионы CO_3^{2-} ;

○ H_2S (бесцветный газ с резким характерным запахом) — раствор содержал ионы S^{2-} ;

○ NO_2 (бурый газ с резким запахом) — раствор содержит ионы NO_2^- ;

○ SO_2 (бесцветный газ с запахом горящей серы) — раствор содержит ионы SO_3^{2-} .

3. Проба на анионы-окислители (NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-})

К 5–6 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли разбавленной H_2SO_4 , 1–2 капли свежеприготовленного раствора крахмала и 2–3 капли раствора KI . Появление синей окраски свидетельствует о наличии анионов-окислителей.

4. Проба на анионы-восстановители

А. К 5–6 каплям анализируемого раствора прибавляют 1–2 капли разбавленной H_2SO_4 , 2–3 капли разбавленного раствора KMnO_4 и при необходимости (если раствор не обесцветился) осторожно нагревают смесь. Исчезновение розовой окраски свидетельствует о наличии любого из следующих ионов: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

Б. К 3–4 каплям анализируемого раствора прибавляют каплю разбавленной H_2SO_4 и 2–3 капли раствора иода. Обесцвечивание раствора свидетельствует о присутствии анионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} или S^{2-} .

5. Дробное открытие некоторых анионов

В отдельных порциях анализируемого раствора открывают те анионы, обнаружению которых не мешают другие анионы, присутствующие в растворе. Обычно на этой стадии возможно открытие анионов S^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , I^- .

Обнаружение S^{2-}

К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют разбавленную HCl , над раствором помещают фильтровальную бумагу, обработанную $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Если она чернеет, в растворе присутствует S^{2-} .

Обнаружение SO_4^{2-}

К нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Образующийся белый осадок, не растворяющийся при добавлении разбавленной HCl , свидетельствует о наличии SO_4^{2-} .

Обнаружение SO_3^{2-} , S^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Если проба на присутствие восстановителей раствором I_2 дала положительный результат, S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} обнаруживают в отдельной порции раствора.

Для обнаружения S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} при совместном присутствии необходимо использовать систематический ход анализа, так как эти ионы мешают определению друг друга:

а) обнаружение и отделение S^{2-} . К капле щелочного исследуемого раствора прибавляют каплю нитропруссид натрия. Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие S^{2-} . Если сульфид-ион обнаружен, к 5 каплям раствора прибавляют немного твердого $CdCO_3$ и взбалтывают. Отделив осадок, проверяют полноту осаждения каплей нитропруссид. Если нужно, добавляют еще $CdCO_3$ и снова взбалтывают содержимое пробирки. Добившись полноты осаждения, отбрасывают осадок и исследуют центрифугат, содержащий SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и другие анионы;

б) к 2 каплям центрифугата (или первоначального раствора, если сульфид-ион отсутствует) прибавляют 3–4 капли 2 н. HCl и нагревают. Образование белой или желтоватой мути (сера) указывает на присутствие тиосульфат-иона;

в) к оставшемуся центрифугату прибавляют до полного осаждения раствор соли стронция. Выпавший осадок тщательно промывают, взмучивают с 3–4 каплями воды. К полученной мутной жидкости прибавляют 2–3 капли 2 н. соляной кислоты и по каплям раствор I_2 . Если раствор обесцвечивается, присутствуют ионы SO_3^{2-} .

Обнаружение CO_3^{2-}

Упаривают каплю анализируемого раствора на предметном стекле, накрывают другим стеклом. На границу раздела стекол наносят каплю разбавленной соляной кислоты. В присутствии CO_3^{2-} появляются пузырьки газа. Реакции мешает NO_2^- -ион.

Обнаружение PO_4^{3-}

К 1–2 каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель 6М раствора HNO_3 и нагревают до кипения (для удаления восстановителей), после чего добавляют молибденовую жидкость $((NH_4)_2MoO_4 + HNO_3)$. Появление желтого кристаллического осадка свидетельствует о наличии PO_4^{3-} .

Обнаружение SCN^-

К порции анализируемого раствора добавляют $AgNO_3$. Искомый анион обнаруживают в осадке с помощью раствора соли $Fe(III)$. Появляется темно-красная окраска. Если окраска розовая (что говорит о малой концентрации SCN^-), прибавляют 8–10 капель амилового спирта или диэтилового эфира и встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в красный цвет.

Обнаружение I^-

К 4–5 каплям исследуемого раствора добавляют 1–2 капли разбавленной H_2SO_4 , несколько капель органического растворителя и 2–3 капли хлорной воды. Если слой органического растворителя окрашивается в красно-фиолетовый цвет, в растворе есть I^- .

Обнаружение NO_2^-

На стеклянную пластинку наносят 2 капли анализируемого раствора, прибавляют каплю реактива Грисса. В присутствии нитрит-ионов смесь окрашивается в ярко-красный цвет.

Обнаружение NO_3^-

Несколько капель анализируемого раствора нагревают с твердой солью аммония (например, NH_4Cl) для удаления NO_2^- , добавляют $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ для удаления CrO_4^{2-} , осадок отбрасывают. Появление синего окрашивания после добавления дифениламина в присутствии серной кислоты свидетельствует о наличии NO_3^- .

Обнаружение CH_3COO^-

а) несколько капель анализируемого раствора помещают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Далее растирают с твердым KHSO_4 или NaHSO_4 . В присутствии ацетат-ионов появляется запах уксуса;

б) добавляют AgNO_3 . Осадок отбрасывают, а в раствор вносят соль Fe^{3+} . Появление бурого осадка свидетельствует о наличии CH_3COO^- .

Обнаружение $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

В пробирку вносят 5–7 капель анализируемого раствора, прибавляют по каплям разбавленную CH_3COOH до $\text{pH} \approx 4\text{--}5$ (по универсальной индикаторной бумаге), избыток раствора CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и нагревают смесь на водяной бане. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, промывают 2–3 раза горячей дистиллированной водой, отделяют промывные воды, к осадку прибавляют 6–8 капель разбавленной H_2SO_4 и несколько минут нагревают смесь на водяной бане. К горячему раствору прибавляют по каплям и при встряхивании раствор KMnO_4 . Обесцвечивание раствора свидетельствует о присутствии оксалат-иона. Систематический ход анализа смеси анионов представлен в табл. 12.

Таблица 12

Ход анализа смеси анионов

1. Осаждение анионов I группы. К 15–20 каплям анализируемого раствора, нагретого до 60–70 °С на водяной бане, добавляют $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ до прекращения выделения осадка	
Осадок 1 (CaSO_3 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaC_2O_4)	Раствор 1 (анионы II, III группы, SO_4^{2-} , CrO_4^{2-})

<p>2. Обнаружение SO_3^{2-} К части <i>осадка 1</i> добавляют несколько капель разбавленной HCl и по каплям раствор I_2. В присутствии SO_3^{2-} раствор иода обесцвечивается</p>	<p>6. Отделение SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} действием $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$</p> <table><tr><td><p>Осадок 2 (BaSO_4, BaCrO_4)</p></td><td><p>Раствор 2 (анионы II, III группы)</p></td></tr></table> <p>7. Обнаружение SO_4^{2-} Растворяют <i>осадок 2</i> в HCl (<i>раствор 3</i>). Если осадок не растворяется, значит, в исходном растворе присутствовали ионы SO_4^{2-}</p> <p>9. Обнаружение и отделение S^{2-} действием NiSO_4. Осадок 4 (NiS)</p>		<p>Осадок 2 (BaSO_4, BaCrO_4)</p>	<p>Раствор 2 (анионы II, III группы)</p>
<p>Осадок 2 (BaSO_4, BaCrO_4)</p>	<p>Раствор 2 (анионы II, III группы)</p>			
<p>3. Обнаружение CO_3^{2-} Растворяют часть <i>осадка 1</i> в HCl, добавляют несколько капель 3 % раствора H_2O_2, после чего каплю полученного раствора упаривают на предметном стекле и действуют по методике, описанной выше</p>	<p>Раствор 3 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)</p> <p>8. Обнаружение $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Раствор упаривают, добавляют ацетатный буфер и раствор соли бария. Выпадает желтый осадок</p>	<p>Раствор 4 (Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-)</p> <p>10. Отделение анионов II группы. К 10 каплям <i>раствора 4</i> прибавляют по каплям раствор AgNO_3, подкисленный HNO_3 до прекращения выпадения осадка (<i>осадок 5</i> и <i>раствор 5</i>)</p>		
<p>4. Обнаружение PO_4^{3-} Растворяют часть <i>осадка 1</i> в HCl и обнаруживают PO_4^{3-} действием молибденовой жидкости (методику см. выше)</p>	<p>11. Отделение Cl^- действием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на <i>осадок 5</i>. Образуются <i>раствор 6</i> ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$) и <i>осадок 6</i></p>	<p>Осадок 6 (AgBr, AgI, AgSCN)</p> <p>13. Обнаружение SCN^- Часть <i>осадка 6</i> помещают на предметное стекло, добавляют каплю H_2SO_4 (1 : 4) и каплю раствора FeCl_3. В присутствии SCN^- появляется розовая окраска</p>		

<p>5. Обнаружение $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ Часть <i>осадка 1</i> растворяют в HCl и обнаруживают оксалат-ион по методике, приведенной выше</p>	<p>12. Определение Cl^- К 3–4 каплям <i>раствора 6</i> добавляют разбавленную HNO_3 до кислой реакции. В присутствии хлорид-ионов появляется муть. Вместо HNO_3 можно добавить 3–4 капли KBr — образуется белый осадок</p>	<p>Раствор 5 (NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-)</p> <p>14. Обнаружение NO_2^- К 2–3 каплям раствора добавляют разбавленную H_2SO_4 до кислой среды и 1–2 капли разбавленного раствора KMnO_4. В присутствии NO_2^- розовая окраска исчезает или ослабевает</p>
<p>15. Обнаружение CH_3COO^- Проводят по методике дробного анализа (см. выше)</p>		
<p>16. Обнаружение Br^- и I^- К части <i>осадка 6</i> прибавляют 2–3 капли разбавленной H_2SO_4, 8–10 капель хлорной воды, 4–5 капель хлороформа (или CCl_4) и энергично встряхивают смесь. Если органический слой окрасился в фиолетовый цвет, это свидетельствует о присутствии иодид-ионов в исходном растворе. Продолжают прибавлять по каплям хлорную воду при встряхивании смеси. Фиолетовая окраска органического слоя исчезает. Если после этого органический слой окрашивается в желто-бурый, а затем в светло-желтый цвет, это указывает на присутствие ионов Br^- в исходном растворе</p>		
<p>17. Удаление NO_2^- и определение NO_3^- Из части <i>раствора 5</i> удаляют нитрит-ионы описанным выше методом и определяют NO_3^-</p>		

4.3. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод бумажной хроматографии является разновидностью распределительной хроматографии и основан на различном сродстве разделяемых веществ к подвижной и неподвижной фазе. Неподвижной фазой в данном случае является вода, удерживаемая хроматографической бумагой, разделяемые вещества — катионы металлов. Бумага — носитель неподвижной фазы. В качестве подвижной фазы использу-

ется, как правило, смесь хлороводородной кислоты с ацетоном (8 % конц. HCl, 5 % воды, 87 % ацетона). Во время проведения хроматографического процесса подвижная фаза движется вдоль бумаги, и происходит распределение катионов, нанесенных на бумагу, между подвижной фазой и водой, содержащейся в хроматографической бумаге. В результате этого процесса катионы, характеризующиеся большим сродством к подвижной фазе, быстрее движутся вдоль бумаги, нежели катионы, характеризующиеся большим сродством к воде и, соответственно, дольше удерживаемые ею.

Для оценки хроматографического поведения веществ в определенных условиях используют величину *подвижности* R_f , которая равна отношению расстояния l , пройденного веществом, к расстоянию L , пройденному растворителем:

$$R_f = \frac{l}{L}. \quad (4.1)$$

Для используемой системы фаз подвижности катионов (R_f) имеют следующие значения:

Катион	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺	Fe ³⁺
R_f	0,02	0,13	0,15	0,25	0,54	0,70	0,77	0,94	1,00	1,00	1,00

Значения подвижностей могут меняться в зависимости от свойств бумаги и температуры проведения процесса. В связи с этим следует определить величины R_f экспериментально. Для этого на полоске бумаги простым карандашом отмечается стартовая линия (1–1,5 см от нижнего края), на нее наносится капля раствора соли исследуемого металла, после чего пятно высушивается. Раствор наносится 2–3 раза в одно и то же место, каждый раз после нанесения очередной капли высушивается, причем, нанося раствор капилляром на бумагу, следует не капать раствор, а лишь слегка прикоснуться кончиком капилляра к бумаге. Это позволит получить пятно небольшого диаметра (2–3 мм), а значит, более четкую хроматограмму. Высушенная бумага помещается в хроматографическую камеру (стеклянную емкость с крышкой), содержащую подвижную фазу. Бумага закрепляется в верхней части емкости таким образом, чтобы нижний ее край погружался в растворитель не более чем на 0,5 см и не касался стенок камеры. Время хроматографирования обычно составляет 1,5–2 ч. Процесс прекращается после того, как растворитель пройдет от ли-

нии старта не менее 10 см. После этого отмечают положение фронта растворителя и высушивают бумагу.

Измеряют расстояние от стартовой линии до центра пятна каждого катиона, а также расстояние от стартовой линии до фронта растворителя. Вычисляют подвижность по формуле (4.1).

Поскольку большинство катионов образуют невидимые зоны, хроматограмму необходимо проявлять действием реагентов-проявителей (табл. 13). Капилляром, в котором содержится требуемый реагент, прикасаются к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного катиона (на основании ориентировочных значений подвижности). Аналитическим сигналом для обнаружения катиона служит характерная окраска пятна. При необходимости (в зависимости от степени сложности смеси) полоску можно разрезать вдоль на несколько частей или использовать несколько полосок для получения хроматограмм в идентичных условиях.

При проведении анализа следует учесть, что разделение катионов возможно только в случае, если различие в их подвижностях больше, чем 0,1.

Таблица 13

Реагенты, используемые для обнаружения катионов

Катион	Реагент	Цвет зоны
Al^{3+}	Ализарин, пары аммиака	Розовый
Ni^{2+}	Диметилглиоксим	Ярко-розовый
Mn^{2+}	Бензидин, 2М раствор NaOH*	Синий
Co^{2+}	Роданид калия (или аммония), ацетон**	Синий
Cu^{2+}	Гексацианоферрат(II) калия	Буро-красный
Pb^{2+}	Иодид калия	Желтый
Zn^{2+}	Дитизон	Розовый
Cd^{2+}	Сульфид натрия	Желтый
Fe^{3+}	Гексацианоферрат(II) калия	Синий
Bi^{3+}	Смесь 8-оксихинолина и иодида калия	Оранжевый

Катион	Реагент	Цвет зоны
Cr^{3+}	2М раствор NaOH, H_2O_2 , бензидин***	Синий

**Обнаружение ионов марганца.* Участок хроматограммы, соответствующий зоне Mn^{2+} , обрабатывают 2М раствором NaOH. Образующийся $\text{Mn}(\text{OH})_2$ быстро окисляют H_2O_2 до $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Затем добавляют каплю раствора бензидина, который образует синее пятно.

***Обнаружение ионов кобальта.* Окрашенный комплекс тетрадороданида кобальта неустойчив, поэтому необходимо применять избыток реагента. Для проявления зоны, содержащей кобальт, ее обрабатывают каплей насыщенного раствора роданида калия (или аммония) и каплей ацетона. Зона при этом окрашивается в синий цвет.

****Обнаружение ионов хрома* проводят аналогично определению ионов марганца.

Определив величины R_f , сравнивают их значения с табличными, при необходимости пересчитывают значения подвижностей для остальных катионов.

Лабораторная работа № 8

АНАЛИЗ СМЕСИ КАТИОНОВ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Оборудование и реактивы

- 1) хроматографическая бумага;
- 2) капилляр;
- 3) хроматографическая камера;
- 4) подвижная фаза (HCl конц. 8 %, H_2O 5 %, ацетон 87 %);
- 5) реагенты для обнаружения катионов.

Ход работы

1. Раствор, содержащий смесь неизвестных катионов, наносят на полоску хроматографической бумаги, как описано выше.

2. Высушенную бумагу помещают в хроматографическую камеру на 1,5–2 ч.

3. По окончании процесса отмечают фронт растворителя и измеряют расстояние, пройденное им, после чего бумагу высушивают.

4. Для всех катионов по величинам подвижности рассчитывают расстояние, на котором следует проводить идентификацию катионов с помощью реагентов, и проводят обнаружение.

Часть 5

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

5.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Гравиметрия (от лат. *gravis* — тяжелый и греч. *metreo* — измеряю) — совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы определяемого компонента, выделенного из анализируемой пробы либо в свободном состоянии, либо в виде соединения известного состава. Аналитическим сигналом в гравиметрии является масса.

Гравиметрический анализ — один из наиболее точных методов анализа. Предел обнаружения гравиметрического метода ограничен растворимостью осадка и чувствительностью аналитических весов. Диапазон содержания определяемых веществ колеблется в пределах от сотых долей до десятков процентов.

Гравиметрический метод можно применять для определения любых компонентов анализируемого объекта, если их содержание в образце превышает 0,1 %. Гравиметрия — безэталоный метод. Основным ее преимуществом является высокая надежность результатов. Погрешность определения не превышает 0,1–0,2 %. Недостатки связаны с большой трудоемкостью и длительностью аналитических операций, трудностями при определении малых количеств веществ, а также сложностью подбора селективного осадителя. Поэтому в массовых лабораторных анализах его по возможности заменяют другими методами.

Гравиметрический анализ включает методы осаждения, отгонки и выделения.

В методах выделения искомый компонент количественно выделяется в свободном состоянии из анализируемого вещества, после

чего определяется его масса. Таким способом часто определяют компоненты сплавов.

В тех случаях, когда определяемые компоненты образуют летучие соединения, могут применяться методы отгонки, которые бывают прямыми и косвенными. В прямых методах летучий компонент пропускают через раствор-поглотитель и по увеличению массы раствора вычисляют количество выделившегося из пробы газообразного продукта. Можно также определять массу остатка вещества после удаления из него летучего продукта. Содержание компонента в таких случаях находится по разности до и после отгонки (косвенные методы).

Методы выделения и отгонки не являются универсальными. Наибольшее значение в гравиметрическом анализе имеют методы осаждения.

Методы осаждения основаны на выделении определяемого компонента в виде малорастворимого соединения из части исследуемого вещества известной массы (*навески*). Обычно навеску твердого вещества переводят в раствор, из которого с помощью подходящего реагента выделяют определяемый компонент в виде практически нерастворимого вещества (*осаждаемая форма*). Осадок отделяют фильтрованием, декантацией или другими способами, отмывают от следов сорбированных компонентов, часто переосаждают. Затем его высушивают или прокаливают до образования устойчивого соединения строго определенного состава (*весовая, или гравиметрическая, форма*), массу которого измеряют. Например, при определении Ca^{2+} осаждаемой формой может быть CaC_2O_4 , весовой формой — CaO или CaSO_4 .

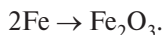
Зная массы навески (a) и весовой формы (b), рассчитывают массу m или массовую долю ω (%) определяемого компонента:

$$m = b \cdot F; \quad \omega = \frac{b \cdot F}{a} \cdot 100. \quad (5.1)$$

Множитель F , называемый *гравиметрическим фактором*, вычисляют как отношение молекулярной массы определяемого компонента (M_1) к молекулярной массе весовой формы (M_2) с учетом стехиометрических коэффициентов (соответственно n_1 и n_2):

$$F = \frac{n_1 \cdot M_1}{n_2 \cdot M_2}.$$

Например, в основе определения железа в виде Fe_2O_3 лежит процесс:



Гравиметрический фактор определяется соотношением

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

Гравиметрический анализ методом осаждения включает в себя следующие основные операции:

- взятие навески и ее растворение;
- перевод определяемого вещества в осаждаемую форму (осаждение);
- фильтрование и промывание осадка;
- перевод осадка в весовую форму (высушивание и/или прокаливание);
- взвешивание;
- расчет результатов анализа.

5.2. ТЕХНИКА ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Взятие и растворение навески

Точность гравиметрического анализа зависит от многих факторов, в том числе от массы навески анализируемого вещества: чем она больше, тем выше точность результата.

Для того чтобы корректно рассчитать массу навески, необходимо знать формулу анализируемого вещества или хотя бы примерное содержание его в пробе. Чем меньше процентное содержание определяемого компонента в пробе, тем больше должна быть навеска.

Масса навески зависит от того, кристаллический ли осадок получается в ходе анализа либо аморфный. Кристаллические осадки более плотные, чем аморфные. Масса и объем получаемого осадка должны быть оптимальными для выполнения необходимых операций. Опытным путем установлено, что оптимальная масса осадка (весовой формы) составляет около 0,5 г для кристаллических осадков и 0,1–0,3 г для аморфных осадков.

Поскольку в гравиметрическом анализе допустимая ошибка взвешивания не должна превышать 0,1 %, а лабораторные аналитические весы обеспечивают точность взвешивания до 0,0001 г, минимальная масса навески составляет 0,1 г.

Для взятия навесок твердых веществ используются часовые стекла, специальные пробирки или бюксы, для жидкостей — капельницы, специальные колбы и др.

Техника взятия навески

1-й способ. Вначале точно взвешивают пустой бюкс. После этого помещают на него необходимое количество анализируемого вещества и снова точно взвешивают бюкс.

2-й способ. Поместив в бюкс необходимое количество вещества, точно взвешивают его, после чего навеску аккуратно переносят в стакан и снова взвешивают бюкс. Массу навески находят по разности.

Взяв навеску, приступают к ее растворению.

Растворение навески

В качестве растворителей применяют воду, кислоты (или их смеси), щелочи и различные окислители.

Если вещество не растворимо в воде, прибегают к помощи других растворителей или даже к сплавлению. Выбор растворителя осуществляется предварительно путем проведения качественных проб. При этом необходимо руководствоваться не только растворимостью образующихся соединений, но и характером реакции, происходящей под действием данного реактива. Если, к примеру, растворяемый образец содержит металл, образующий нерастворимые хлориды и сульфаты, для растворения следует использовать азотную кислоту и т. д.

При выборе растворителя необходимо учитывать и дальнейший ход анализа. Например, при анализе алюминиевых сплавов навески можно растворять и в кислотах, и в щелочах. Однако растворение в щелочах предпочтительнее, так как при этом в раствор переходит меньшее количество примесей, чем при растворении в кислотах.

Вещества, нерастворимые в холодной воде, растворяют при слабом нагревании на водяной или песочной бане в химических стаканах или колбах. Стакан накрывают часовым стеклом, которое кладут выпуклой стороной вниз.

Растворение в кислотах выполняют под тягой.

Требования к осаждаемой форме. Выбор осадителя

Соединение, выступающее в роли осаждаемой формы, должно удовлетворять ряду требований:

1. Малая растворимость.

Как известно, образование осадка происходит в том случае, если произведение активностей соответствующих ионов превысит ве-

личину K_s (константы растворимости, или произведения растворимости) осаждаемого соединения при данной температуре. По мере осаждения концентрации соответствующих ионов в растворе постепенно уменьшаются, и в момент, когда их произведение станет равным величине K_s , между осадком и раствором устанавливается динамическое равновесие. Дальнейшее осаждение прекращается, и жидкость над осадком представляет собой насыщенный раствор соли при данной температуре.

Таким образом, осадить вещество полностью невозможно. Осаждение в гравиметрическом анализе считается количественным, если масса оставшегося в растворе осаждаемого соединения находится за пределами точности взвешивания, т. е. не превышает $\pm 0,0001$ г (приблизительно 10^{-6} моль, допуская, что средняя молярная масса осадка равна 100).

2. Удобство в работе.

Для работы наиболее удобны крупнокристаллические осадки, так как они почти не забивают поры фильтра. Кроме того, имея слабо-развитую поверхность, они адсорбируют мало посторонних веществ из раствора и легко отмываются от них.

3. Осаждаемая форма должна достаточно легко и полностью переводиться в весовую форму.

Для количественного осаждения применяют умеренный избыток осадителя, поскольку присутствие одноименного иона уменьшает растворимость осадка. Слишком большой избыток осадителя, наоборот, повышает растворимость осадка за счет побочных реакций (например, комплексообразования), солевого эффекта, амфотерного характера осаждаемого соединения и т. д.

Как для кристаллических, так и для аморфных осадков следует брать примерно 1,5-кратный избыток нелетучего осадителя и 2–3-кратный избыток летучего.

К осадителю также предъявляются определенные требования:

1. При выборе осадителя следует сделать выбор в пользу более летучего соединения, поскольку в этом случае соосажденная с осадком его часть улетучится при промывании или прокаливании. Например, при определении бария в качестве осадителя предпочтительно использовать H_2SO_4 , а не Na_2SO_4 , а при определении железа — NH_3 , а не $NaOH$.

2. Желательно выбирать селективный осадитель, т. е. осаждающий только данный ион. Если селективный осадитель не удастся по-

добавить, используют маскирование мешающих определению ионов, т. е. связывают их в достаточно прочные комплексы, не осаждаемые данным реактивом.

Осаждение

Осаждение является наиболее важной из всех выполняемых в ходе гравиметрического определения операций. От того, насколько удачно выбран осадитель, какое количество его прибавлено, в каких условиях проведено осаждение, в большой мере зависит точность результатов анализа.

В зависимости от свойств осаждаемого соединения и в определенной мере от условий осаждения могут быть получены два типа осадков, существенно различающихся по ряду свойств: кристаллические и аморфные.

Резкой границы между этими типами осадков нет. Нередко одно и то же соединение в зависимости от условий осаждения может образовать либо аморфный, либо кристаллический осадок. Например, BaSO_4 при медленном осаждении из водных растворов дает кристаллический осадок. Если растворимость снизить добавлением 30–60 % этанола и проводить осаждение быстро, выпадает типичный аморфный осадок.

Условия осаждения кристаллических осадков обусловлены особенностями механизма их образования, который включает образование первичных центров кристаллизации (зародышевых кристаллов) из пересыщенного раствора и дальнейшее их укрупнение. Характер образующегося осадка определяется соотношением скоростей двух процессов: образования зародышей и роста первичных центров кристаллизации. Эти скорости зависят от относительного пересыщения раствора (ОП), возникающего при добавлении осадителя:

$$\text{ОП} = \frac{C - S}{S},$$

где C — концентрация осаждаемого компонента в определенный момент времени в пересыщенном растворе; S — растворимость осаждаемого компонента (концентрация в насыщенном растворе).

При малых значениях ОП преобладает рост кристаллов, при больших — образование первичных центров кристаллизации. Поэтому для образования крупнокристаллического осадка, который стремятся получить при гравиметрическом методе анализа, необходимо,

чтобы величина ОП раствора при добавлении осадителя оказалась минимально возможной. Из этого условия вытекают определенные требования к процессу осаждения.

Правила осаждения кристаллических осадков:

1. Осаждение ведут из разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя.
2. Осадитель добавляют *очень медленно*, по каплям (особенно в начале осаждения).
3. Непрерывно перемешивают раствор во избежание местного пересыщения.
4. Осаждение ведут из горячего раствора (иногда нагревают и раствор осадителя).
5. Полученный осадок отделяют от раствора не сразу, а через некоторое время. При этом происходит «старение» осадка — растворение мелких кристаллов, укрупнение и самоочищение кристаллов. Созревший осадок является более чистым и легко отделяется от маточного раствора.

Правила осаждения аморфных осадков.

Условия осаждения обусловлены свойствами аморфных осадков — склонностью к пептизации (образованию коллоидных растворов) и повышенной адсорбирующей способностью.

Для получения аморфных осадков используют горячие концентрированные растворы, осадитель прибавляют быстро при перемешивании. Перед осаждением аморфного осадка в раствор добавляют электролит, вызывающий коагуляцию. После сливания компонентов образовавшийся осадок быстро фильтруют и промывают.

При получении осадка любого типа необходимо проверять полноту осаждения: когда раствор над осадком станет прозрачным, по стеклянной палочке, нижний конец которой касается стенки стакана немного выше уровня жидкости, приливают несколько капель осадителя и следят за тем, как эти капли смешиваются с раствором. Если прибавленные капли не вызывают помутнения раствора, можно считать, что полнота осаждения достигнута. Если в месте слияния капель с раствором образуется помутнение, повторяют добавление осадителя и нагревание до достижения полноты осаждения.

Фильтрация и промывание осадка

Фильтрация — отделение осадка от маточного раствора. Для фильтрации осадков применяют бумажные, стеклянные, фарфоровые фильтры и др. В гравиметрическом анализе чаще всего исполь-

зуют бумажные беззольные фильтры. При сжигании они образуют 0,00003–0,00007 г золы, массой которой можно пренебречь.

Бумажные беззольные фильтры имеют различные диаметры и размеры пор. Степень пористости обозначается цветом ленты на пачке с фильтрами:

- синяя лента — наиболее плотные (низкая скорость фильтрации); применяют для фильтрования мелкокристаллических осадков;

- белая лента — средней плотности (средняя скорость фильтрации); применяют для фильтрования крупнокристаллических осадков;

- красная (черная) лента — наименее плотные (высокая скорость фильтрации); применяют для фильтрования аморфных осадков.

Размер фильтра зависит от объема осадка, а не фильтруемой жидкости: фильтр должен быть заполнен осадком приблизительно на $\frac{1}{3}$.

Фильтр складывают и помещают в воронку, как показано на рис. 10.

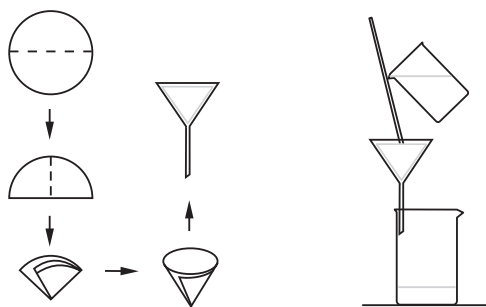


Рис. 10. Складывание фильтра и фильтрование

Размер воронки подбирают таким образом, чтобы края фильтра оказались на 0,5–1 см ниже края воронки.

Смачивают фильтр водой так, чтобы между стеклом и бумагой не осталось пузырьков воздуха. Вначале пропускают через фильтр прозрачную надосадочную жидкость (*маточный раствор*). При этом пользуются стеклянной палочкой, которой перемешивали раствор в процессе осаждения. Палочку держат левой рукой в вертикальном положении над воронкой (нижний конец палочки не должен касаться бумаги). Прикладывают носик стакана к палочке и осторожно сливают жидкость на фильтр до тех пор, пока он не будет заполнен на $\frac{2}{3}$. Палочку опускают обратно в стакан и ждут, пока жидкость не стечет с фильтра. Операцию повторяют, пока большая часть жидкости не бу-

дет пропущена через фильтр. Затем осадок промывают декантацией. Для этого к осадку добавляют *промывную жидкость*, взмучивают его, дают отстояться и сливают промывные воды через фильтр.

Промытый осадок *количественно* переносят на фильтр: смешивают его с промывной жидкостью и полученную суспензию переносят на фильтр. После того как большая часть осадка окажется на фильтре, ополаскивают стенки стакана промывной жидкостью и сливают ее на фильтр. Приставшие к стенкам стакана частицы стирают кусочком беззольного фильтра, который затем отправляют на фильтр. Стакан и палочку ополаскивают промывной жидкостью, которую также сливают на фильтр.

Осадок на фильтре промывают: заполняют фильтр промывной жидкостью примерно наполовину, затем дают жидкости полностью стечь. Операцию повторяют до полного удаления мешающих ионов. Полноту промывания проверяют следующим образом: собирают в чистую пробирку несколько капель стекающей с фильтра жидкости и выполняют чувствительную качественную реакцию на один из тех ионов, от которых должен быть отмыт осадок.

Промывную жидкость выбирают в зависимости от свойств осадка и способа его дальнейшей обработки. Она должна понижать растворимость осадка и связанные с этим потери, но легко удаляться при прокаливании. Как правило, в состав промывной жидкости входит небольшое количество осадителя или другого электролита, имеющего общие ионы с ионами осадка. Например, осадок сульфата бария промывают 2 % раствором H_2SO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Аморфные осадки во избежание пептизации промывают разбавленными растворами электролитов, которые также должны легко удаляться при прокаливании, например, раствором NH_4NO_3 . При необходимости в состав промывной жидкости вводят электролиты, подавляющие гидролиз.

Если применение бумажного фильтра нецелесообразно (например, осадок нестехиометрично разлагается при высокой температуре или он может восстанавливаться углеродом фильтра), фильтрацию проводят с помощью стеклянных или фарфоровых фильтров.

При использовании стеклянного фильтра (фильтра Шотта) его предварительно промывают разбавленной соляной кислотой, затем водой, после чего высушивают до постоянной массы. Фильтрацию происходит с помощью водоструйного насоса, который создает необходимое разрежение (фильтрация при пониженном давлении). Процесс фильтрации и промывания осадка аналогичен описанному для бумажных фильтров.

Получение весовой формы

К весовой форме предъявляется ряд требований:

1. Точное соответствие состава определенной химической формуле. Например, осадок гидроксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержит переменное количество воды, поэтому непригоден в качестве весовой формы. При прокаливании гидроксид алюминия превращается в оксид определенного состава, строго соответствующего формуле Al_2O_3 , который может быть использован как весовая форма.

2. Химическая устойчивость. Весовая форма не должна поглощать водяные пары и CO_2 из воздуха, окисляться, восстанавливаться, разлагаться и т. д.

3. Термическая устойчивость в широком интервале температур.

4. Как можно большая молярная масса весовой формы с наименьшим содержанием в ней определяемого компонента для уменьшения погрешности при взвешивании.

Для получения весовой формы осадок должен быть высушен или прокален до постоянной массы, т. е. до состояния, когда результаты двух последующих взвешиваний различаются не более чем на 0,0002 г. Условия перевода осаждаемой формы в весовую зависят от свойств осадка.

Высушивание в сушильном шкафу при температуре 100–150 °С используют для осадков, которые нестехиометрично разлагаются при более высоких температурах. Прокаливанию подвергают осадки, не изменяющие химический состав при температуре прокаливании или образующие при данной температуре вещества постоянного состава, нелетучие и не реагирующие с материалом посуды.

Прокаливают осадки в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях. Размер тигля выбирают в зависимости от объема осадка.

Перед использованием тигель тщательно промывают, сушат и прокаливают при температуре прокаливании осадка. Предварительное прокаливание тигля ведут в течение 10–15 мин, вынимают его из печи подогретыми тигельными щипцами и осторожно ставят в эксикатор. После остывания тигля до комнатной температуры его вынимают щипцами из эксикатора и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Прокаливают не менее двух раз до постоянной массы.

Полученный при фильтровании осадок предварительно высушивают вместе с фильтром в сушильном шкафу при температуре около 100 °С. Затем осторожно вынимают фильтр из воронки, сворачивают, как показано на рис. 11, и кладут в тигель.

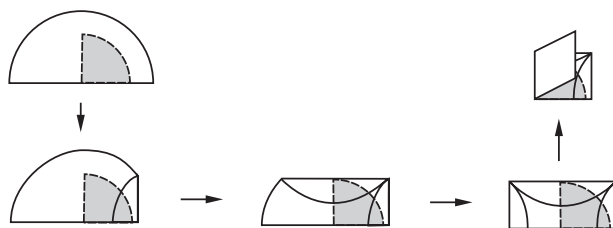


Рис. 11. Сворачивание фильтра с осадком

Тигель осторожно озоляют на электрической плитке или в пламени газовой горелки, следя за тем, чтобы фильтр не воспламенялся. По окончании озоления тигель с осадком прокаливают в муфельной печи при требуемой температуре около часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Прокаливание и взвешивание повторяют до постоянной массы.

Расчет результатов анализа

Массу весовой формы, которую используют для расчета результатов гравиметрического анализа, вычисляют по разности измеренных масс тигля (фильтра) с осадком и пустого тигля (фильтра).

Расчет результатов анализа является конечным этапом гравиметрического определения.

Расчет массы определяемого вещества m и его массовой доли в анализируемом образце ω проводят, используя для расчета точно измеренную массу весовой формы b (формула (5.1)).

Лабораторная работа № 1

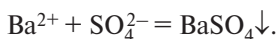
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ

Определение бария гравиметрическим методом основано на осаждении бария в виде сульфата, прокаливании осадка до постоянной массы, его взвешивании и расчете содержания бария. BaSO_4 — труднорастворимое соединение ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$). Весовая форма соответствует осаждаемой. В качестве осадителя используют раствор серной кислоты.

Перед выполнением работы рассчитывают необходимый объем раствора осадителя, исходя из того, что примерная масса осаждаемой

формы составляет 0,5 г, а для осаждения требуется 1,5–2-кратный объем осадителя.

Уравнение реакции:



Оборудование и реактивы

- 1) химический стакан вместимостью 300–400 мл – 2 шт.;
- 2) химический штатив, кольцо, лапки;
- 3) бюретка;
- 4) стеклянная воронка;
- 5) стеклянная палочка;
- 6) беззольный фильтр синяя лента;
- 7) фарфоровый тигель;
- 8) серная кислота H_2SO_4 2 н. раствор.

Ход работы

1. Анализируемый раствор соли бария разбавляют до 70–80 мл дистиллированной водой и нагревают почти до кипения.

2. Заранее рассчитанный объем серной кислоты (осадителя) помещают в стакан, разбавляют до 70–80 мл и нагревают также почти до кипения.

3. *Осаждение.* Осадитель добавляют из бюретки по каплям к раствору соли бария при постоянном перемешивании, дают постоять, пока раствор над осадком не станет прозрачным, проверяют полноту осаждения и оставляют для формирования крупнокристаллического осадка («старения») на несколько часов.

4. *Фильтрование.* Устанавливают кольцо на штатив, помещают в него воронку (скошенный конец воронки должен касаться стакана).

Фильтрование проводят, как описано выше.

5. *Промывание осадка в стакане.* В качестве промывной жидкости используют разбавленный раствор осадителя (5 см³ серной кислоты на 100 см³ воды). Осадок промывают декантацией: 15–20 см³ промывной жидкости вносят в стакан, перемешивают, дают осадку осесть и сливают жидкость по палочке на фильтр. Повторяют операцию 3–4 раза.

6. Осадок количественно переносят на фильтр.

7. *Промывание осадка на фильтре.* Осадок промывают маленькими порциями разбавленного раствора серной кислоты, которому всякий раз дают полностью стечь. Повторяют операцию 4–5 раз.

8. *Высушивание.* Воронку с осадком накрывают листом влажной фильтровальной бумаги, прижимают края к наружной поверхно-

сти воронки. После этого воронку помещают в сушильный шкаф и высушивают осадок при температуре около 100 °С (не более чем на 20 мин).

9. *Прокаливание и взвешивание.* Взвешивают чистый прокаленный тигель. Извлекают фильтр с осадком из воронки и, держа над тиглем, аккуратно сворачивают и укладывают в тигель. Фильтр озоляют на плитке и прокаливают в муфельной печи при 600–800 °С до постоянной массы.

Данные всех взвешиваний записывают в таблицу.

№ взвешивания	Масса тигля, г	Масса тигля с осадком после высушивания, г	Масса осадка, г

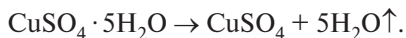
10. Согласно полученному результату рассчитывают массу бария в исходном растворе и относительную погрешность определения.

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В МЕДНОМ КУПОРОСЕ

Кристаллогидраты теряют кристаллизационную воду при высушивании или прокаливании. Если навеску кристаллогидрата высушить (прокалить) до постоянной массы, то по массе оставшегося безводного продукта можно найти массу выделившейся воды и определить состав исходного кристаллогидрата.

Поскольку прочность связи молекул воды с основным веществом у разных кристаллогидратов неодинакова, то различна и температура, при которой достигается полное удаление воды. Для медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ оптимальная температура составляет 140–150 °С. Уравнение реакции:



Оборудование и реактивы

- 1) бюкс стеклянный;
- 2) эксикатор;
- 3) пентагидрат сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ х. ч.

Ход работы

1. Бюкс тщательно моют и помещают в сушильный шкаф на 30–40 мин при температуре 110–125 °С. Во время высушивания бюкса его не закрывают крышкой.

2. После высушивания бюкс закрывают крышкой и помещают в эксикатор.

3. Охлаждают бюкс до температуры весовой комнаты, эксикатор переносят в весовую комнату, бюкс достают и взвешивают на аналитических весах.

4. Берут навеску медного купороса массой около 1 г с точностью до 0,0001 г.

5. Бюкс с навеской помещают в сушильный шкаф на 2 ч (температура 140–150 °С). Высушивание проводят с открытой крышкой.

6. Вынимают бюкс из сушильного шкафа, помещают в эксикатор и дают остыть до температуры весовой комнаты, после чего взвешивают на аналитических весах.

7. Бюкс снова помещают в сушильный шкаф на час. По истечении этого времени дают остыть в эксикаторе и взвешивают.

8. Процедуру повторяют до полного удаления кристаллизационной воды, т. е. до постоянной массы.

9. Данные всех взвешиваний записывают в таблицу.

№ взвешивания	Масса бюкса, г	Масса бюкса с осадком после высушивания, г	Масса осадка, г

10. Согласно полученному результату рассчитывают точный состав кристаллогидрата и относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. Сущность и виды гравиметрического анализа.
2. Осаждаемая и весовая формы; требования, предъявляемые к ним.
3. Условия аналитического выделения и свойства кристаллических осадков.
4. Условия получения аморфных осадков.
5. В чем преимущества кристаллических осадков перед аморфными при проведении гравиметрического анализа?

6. Какие требования предъявляются к осадителям? Расчет количества осадителя.

7. Поясните, с какой целью проводят разбавление и нагревание растворов осадителя и осаждаемого вещества, постоянное перемешивание при осаждении.

8. Какие процессы происходят с кристаллическими осадками при их «старении»? Почему «старение» осадка выгодно для анализа?

9. Основные виды соосаждения и способы уменьшения его влияния на результаты анализа.

10. С какой целью прокаливают до постоянной массы пустой тигель и тигель с осадком?

11. Как определяют содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах?

5.3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Титриметрические или *объемные* методы анализа — методы анализа, основанные на измерении количества реагента, израсходованного для протекания реакции с определяемым веществом. Количество реагента определяют чаще всего путем точного измерения объема его раствора, пошедшего на реакцию. Метод — косвенный. Титрование — процесс определения вещества, при котором к нему постепенно добавляют небольшие порции реагента до того момента, пока все определяемое вещество не вступит в реакцию. Реагенты, используемые при титриметрических определениях, называют *титрантами*.

Обычно в титриметрии титрант добавляют к анализируемому веществу в виде раствора, концентрация которого известна с высокой точностью (*стандартные растворы*). Количество титранта, вступившего в реакцию, определяется по объему раствора, затраченному на титрование. Поэтому раньше титриметрические методы называли *объемными*. Понятие «титрование» имеет более широкий смысл: титрант, в принципе, можно добавлять не только в виде раствора, но и в виде порошка, таблеток или бумаги, пропитанной раствором реагента. Известен вид титрования, называемый *гравиметрическим*, при котором измеряют не объемы растворов, а их массы, например, взвешивают бюретку с титрантом до и после проведения титрования. Весовые бюретки позволяют точнее измерить объем и, значит, повысить точность определения: погрешность до 0,1–0,3 %. Обычная бюретка позволяет титровать с погрешностью 0,1–1 %.

Момент титрования, при котором количество добавленного титранта становится эквивалентным количеству определяемого вещества, называется *точкой эквивалентности*. Точка эквивалентности (ТЭ) — теоретическое понятие. Для того чтобы установить тот момент, когда все определяемое вещество вступило в реакцию с титрантом, следят за изменением некоторого свойства системы, связанного с протекающей при титровании реакцией. Момент титрования, в который изменение этого свойства указывает на достижение эквивалентности, называют *конечной точкой титрования* (КТТ).

В химических методах КТТ обнаруживают визуально — по изменению окраски или другого свойства, специально добавляемого к системе вещества, называемого *индикатором*. (Например, титрование щелочи кислотой в присутствии фенолфталеина.) Иногда в индикаторе нет необходимости, так как о наступлении эквивалентности можно судить по изменению свойств системы, обусловленных самими реагирующими веществами (перманганатометрия).

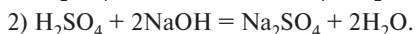
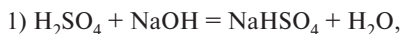
При использовании инструментальных методов о наступлении конца титрования судят по резкому изменению какого-либо физического параметра системы (рН, потенциала электрода, оптической плотности раствора, интенсивности флуоресценции и т. д.), регистрируемого с помощью прибора.

В идеальном случае ТЭ и КТТ должны совпадать. Однако из-за несовершенства нашего зрения, применяемых индикаторов и приборов раствор, как правило, немного перетитровывается или недотитровывается.

В основе титриметрического метода лежит правило эквивалентов: вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ($n_1 = n_2$).

Эквивалент — условная или реальная частица, которая может присоединять, высвобождать, замещать один ион водорода в конкретной кислотно-основной реакции или быть эквивалентна одному электрону в конкретной окислительно-восстановительной реакции.

Понятие «эквивалент» может применяться только к конкретной реакции. Например, нельзя говорить об эквиваленте серной кислоты вообще. Серная кислота может взаимодействовать со щелочью согласно двум уравнениям:



Так, в первой реакции эквивалент серной кислоты равен ее молекуле, а во второй — половине молекулы.

Коэффициент, показывающий, какая часть участвующей в реакции частицы эквивалентна одному иону водорода (при кислотно-основном взаимодействии) или одному электрону (в окислительно-восстановительной реакции), называется *фактором эквивалентности* ($f_{\text{экв}}$). Так, для первой реакции $f_{\text{экв}} = 1$, а для второй — $f_{\text{экв}} = 1/2$.

По аналогии с понятиями «количество вещества» и «молярная масса» существуют понятия «количество эквивалента вещества» и «молярная масса эквивалента вещества». Так, в реакции 2 л молекул серной кислоты соответствует 2 моль «половинок молекул» серной кислоты ($n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$ моль), а молярная масса эквивалента серной кислоты в этой реакции будет:

$$M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{экв}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль}.$$

Понятие «эквивалент» используется для облегчения расчетов, так как позволяет производить их без использования стехиометрических коэффициентов в уравнении соответствующей реакции.

В титриметрии часто используют такой вид выражения концентрации, как молярная концентрация эквивалента (количество моль эквивалентов в 1 л раствора). Раньше ее называли *нормальной концентрацией* или *нормальностью*. Если имеется раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л (0,1 М раствор), то для реакции 1 молярная концентрация эквивалента составит 0,1 моль/л, а для реакции 2 — 0,2 моль/л (0,2 Н раствор), так как количество кислоты одно и то же, но эквивалентов («половинок молекул серной кислоты») в 1 л раствора в 2 раза больше, чем молекул.

Поскольку $n = NV$, где N — молярная концентрация эквивалента, а V — объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение

$$N_1 V_1 = N_2 V_2. \quad (5.2)$$

Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ, если известны объем его раствора и объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества.

Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в титриметрическом анализе

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

1. Быть строго стехиометричной (описываться единым уравнением), т. е. должны отсутствовать побочные реакции.
2. Протекать с высокой скоростью.
3. Быть необратимой ($K_{\text{равн}} \gg 1$), т. е. протекать количественно до достижения равновесия.

4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Если хоть одно из условий не выполняется, реакция не подходит для прямого титрования. Указанные требования к реакциям ограничивают область применения титриметрического анализа.

Классификация методов титриметрического анализа

Методы титриметрического анализа классифицируют:

а) по типу химической реакции, лежащей в основе определения вещества.

В соответствии с этим титриметрические определения подразделяют на следующие основные методы:

○ кислотно-основного титрования (в основе лежат реакции кислотно-основного взаимодействия);

○ комплексометрического (в основе — реакции комплексообразования);

○ окислительно-восстановительного (в основе — окислительно-восстановительные реакции);

○ осадительного (в основе — реакции образования малорастворимых соединений);

б) в зависимости от способа выполнения:

○ прямое (определяемое вещество, ион титруют раствором реагента или наоборот);

○ обратное (титрование по остатку). Метод применяется, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро. В качестве примера можно привести определение CaCO_3 . К карбонату кальция добавляют известный избыток (известен объем и концентрация) соляной кислоты. Карбонат кальция растворяется, взаимодействуя с кислотой: $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Избыток HCl оттитровывают раствором щелочи известной концентрации. Зная количество добавленной кислоты и количество щелочи, пошедшей на титрование избытка кислоты, по разности можно найти количество кислоты, затраченной на реакцию с карбонатом кальция, а значит, и его количество;

○ метод замещения. Метод применяют, когда по тем или иным причинам трудно определить точку эквивалентности, например, при работе с неустойчивыми веществами и т. п. Так, Cr^{2+} , который легко окисляется кислородом воздуха и который при непосредственном титровании окислителем определить трудно. В этом случае к опреде-

ленному объему раствора соли хрома(II) добавляют избыток стандартного раствора соли железа(III). В результате реакции ($\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) образуется эквивалентное содержанию Cr^{2+} количество Fe^{2+} , титрование которого окислителями не встречает затруднений;

в) в зависимости от подхода к выполнению параллельных определений:

О метод отдельных навесок. Берут несколько навесок анализируемого объекта и каждую из них растворяют в необходимом объеме растворителя (точность измерения объема не важна: важна лишь точность измерения массы навески). Каждый полученный раствор титруют;

О метод пипетирования. Навеску берут один раз и готовят из нее раствор. Объем раствора точно известен. Затем из полученного раствора пипеткой отбирают несколько равных порций, называемых *аликвотами*, которые титруют.

Метод отдельных навесок требует больших количеств анализируемого объекта, однако его результаты имеют меньшую погрешность (в данном случае на результат оказывает влияние лишь погрешность взятия навески, а в методе пипетирования — еще и погрешность измерения объемов приготовленного раствора и аликвот).

Стандартные растворы и стандартные вещества

Титрант — активный реагент, используемый для титрования. Поскольку титрование обычно проводят с помощью раствора титранта, часто титрантом называют не само активное вещество, а его раствор, применяемый для анализа.

Раствор, концентрация активного вещества в котором известна с высокой точностью, называется *стандартным раствором* (раньше такие растворы называли *титрованными*). Стандартные растворы бывают *первичными* и *вторичными*. *Первичный стандартный раствор* (или «раствор титранта с приготовленным титром») готовят путем растворения точной навески вещества в определенном объеме растворителя. *Вторичный стандартный раствор (стандартизированный)* готовят с приблизительной концентрацией растворенного вещества, близкой к требуемой, а затем определяют его точную концентрацию («стандартизируют») с помощью стандартного вещества.

Стандартным веществом называется реагент, используемый для стандартизации раствора титранта. *Стандартным веществом* называется вещество высокой степени очистки, используемое для стандар-

тизации титранта либо для приготовления первичного стандартного раствора, который в дальнейшем будет выступать в роли самостоятельного титранта.

Например, гидрофталат калия используется в качестве стандартного вещества для стандартизации растворов щелочей, применяемых как титрант в кислотно-основном титровании. Как самостоятельный титрант это вещество не используют. Дихромат калия находит применение как самостоятельно (титрант), так и для стандартизации раствора тиосульфата натрия.

Первичные стандарты должны отвечать ряду требований:

1. Состав соединения должен строго соответствовать химической формуле. Количество примесей не должно превышать 0,05–0,1 %. Такие количества не влияют на точность анализа.

2. Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре; оно не должно быть гигроскопичным, не должно окисляться атмосферным кислородом, поглощать диоксид углерода из воздуха, не должно изменять массу при высушивании. Желательно, чтобы такое вещество было безводным и нелетучим (хотя можно использовать кристаллогидраты, если они устойчивы).

3. Вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой, чтобы уменьшить влияние ошибки взвешивания.

Эти вещества должны выпускаться промышленностью в чистом виде (квалификация не ниже «ч.д.а.») либо легко подвергаться очистке. Таких веществ немного.

Растворы титрантов можно также готовить из фиксаналов. *Фиксаналом* (стандарт-титром) называются приготовленные и расфасованные в промышленных условиях (обычно в стеклянные ампулы) порции вещества, содержащие точно известное его количество (чаще всего 0,1 моль). Содержимое фиксанала растворяют в определенном объеме растворителя (обычно объем раствора составляет 1 л) и получают раствор, концентрация растворенного вещества в котором известна.

Расчет результатов

Согласно правилу эквивалентов количество эквивалентов определяемого (титруемого) вещества (A) равно количеству эквивалентов титранта, пошедшего на реакцию. Если N_T — молярная концентрация эквивалента титранта, а V_T — объем раствора титранта в литрах, то количество эквивалентов определяемого вещества равно:

$$N_A = N_T = V_T \cdot N_T, \quad (5.3)$$

а если V_T — объем в мл, то:

$$n_A = \frac{V_T \cdot N_T}{1000} = V_T \cdot N_T \cdot 10^{-3}. \quad (5.4)$$

Отсюда масса определяемого вещества (А) равна:

$$m(A) = V_T \cdot N_T \cdot M_{\text{экв}}(A) \text{ (объем в л)} \quad (5.5)$$

или

$$m(A) = \frac{V_T \cdot N_T \cdot M_{\text{экв}}(A)}{1000} = V_T \cdot N_T \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{экв}}(A), \quad (5.6)$$

где $M_{\text{экв}}(A)$ — молярная масса эквивалента определяемого вещества (А), объем в мл.

При необходимости рассчитать массовую долю вещества или учесть объем аликвоты (в методе пипетирования) в формулу вводят соответствующие коэффициенты.

Массу определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$m(A) = \frac{V_{\text{колбы}} \cdot V_T \cdot N_T}{V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000} = \frac{V_{\text{колбы}} \cdot V_T \cdot N_T \cdot 10^{-3}}{V_{\text{аликвоты}}}, \quad (5.7)$$

где $V_{\text{колбы}}$ — объем мерной колбы, из которой взята аликвота, мл;
 $V_{\text{аликвоты}}$ — объем аликвоты (объем раствора, взятого на титрование из мерной колбы), мл.

Расчет массовой доли вещества проводят по формуле

$$\omega(A) = \frac{V_{\text{колбы}} \cdot V_T \cdot N_T \cdot M_{\text{экв}}(A) \cdot 10^{-3}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot m} \cdot 100\%, \quad (5.8)$$

где m — масса навески образца, взятая для анализа.

Часто в титриметрии используют не концентрацию, а титр раствора. Титр (Т) — количество мг определяемого вещества, соответствующее 1 мл раствора титранта. В таком случае масса определяемого вещества рассчитывается как:

$$m = T \cdot V_T$$

Измерение объемов

Для точного измерения объемов в количественном анализе применяются мерные колбы, пипетки и бюретки.

Мерные колбы служат для приготовления стандартных растворов и разбавления растворов до определенного объема. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на которое нанесена круговая метка. Объем, указанный на стенке колбы, соответствует объему жидкости (при температуре калибрования), если колба наполнена так, что нижняя часть мениска жидкости касается метки. При этом глаза наблюдателя и метка должны находиться на одном уровне (метка сливается в прямую линию), как показано на рис. 12. Внутренние стенки колбы должны быть чистыми, жидкость должна смачивать их ровным слоем, не оставляя капель. Закрывают колбы специальными пробками. Нагревать мерные колбы нельзя, иначе может произойти деформация стекла, что повлечет за собой изменение их вместимости.

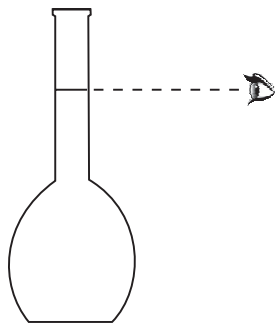


Рис. 12. Положение глаз при наполнении мерной колбы

Пипетки применяются для точного отбора определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда в другой. Перед использованием пипетку тщательно моют, затем многократно ополаскивают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Убедившись в том, что вода смачивает внутренние стенки ровным слоем, не оставляя капель (в противном случае мытье повторяют), всю внутреннюю поверхность пипетки ополаскивают 2–3 раза тем раствором, который предполагается отбирать. Для этого раствор наливают в сухой чистый стакан и используют его исключительно для промывания пипетки. *Нельзя погружать непромытую пипетку в колбу с исследуемым или стандартным раствором!* Пипетку наполняют с помощью груши, зажимают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем; подняв пипетку, наклоняют ее в горизонтальное положение и, вращая, смачивают внутреннюю поверхность до уровня выше метки. Погружают нижний конец пипетки в колбу с раствором, наполняют ее с помощью груши так, чтобы уровень жидкости в ней оказался выше метки примерно на 2 см. Быстро зажимают верхнее

отверстие пипетки указательным пальцем и, подняв пипетку, удаляют капли раствора с внешней стороны пипетки кусочком фильтровальной бумаги. Слегка приоткрывают отверстие, чтобы стекла лишняя жидкость и нижний край мениска коснулся метки. При этом метка должна находиться на уровне глаз.

Плотно закрывают отверстие и переносят пипетку в заранее подготовленный сосуд. Держа пипетку вертикально, дают жидкости свободно вытекать; когда вся жидкость вытечет, прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут несколько секунд, пока вытекут остатки. Вынимают пипетку, не обращая внимания на небольшое количество раствора, оставшегося в ее носике, — калибрование пипеток проведено с учетом остаточного объема.

Различают пипетки Мора (с расширением в середине, рис. 13, *а*), позволяющие отмеривать строго определенный объем, а также измерительные пипетки (с нанесенными на них делениями, рис. 13, *б*).

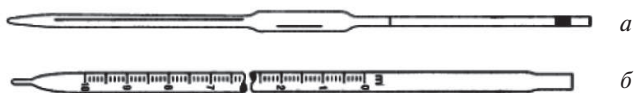


Рис. 13. Пипетки:
а — Мора; *б* — измерительная

Бюретки применяются для измерения объема жидкости при титровании. Обычные лабораторные бюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном (рис. 14, *а*) или соединен резиновой трубкой с оттянутой стеклянной трубочкой (рис. 14, *б*). В резиновую трубку вставляют маленький стеклянный шарик. При нажатии на него между шариком и трубкой образуются узкие каналы, по которым жидкость вытекает из бюретки. Нулевое деление находится в верхней части бюретки. В некоторых случаях используют микробюретки (рис. 14, *в*, *г*).

Перед работой бюретку следует тщательно вымыть так, чтобы жидкость стекала с внутренних стенок ровным слоем, не оставляя капель. Перед работой бюретку нужно 2–3 раза ополоснуть раствором, который будет в нее налит, чтобы при последующем заполнении бюретки раствором он не менял свою концентрацию за счет разбавления водой, смачивающей стенки бюретки. После ополаскивания

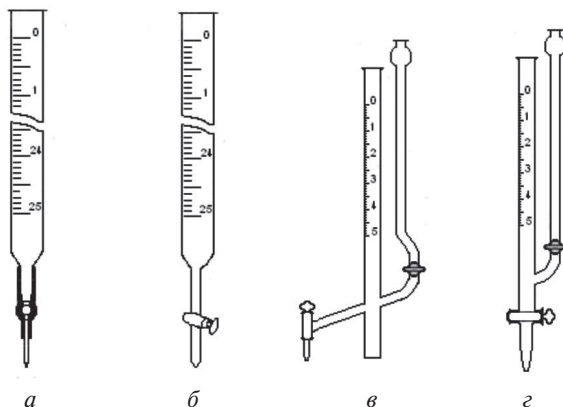


Рис. 14. Бюретки (а, б) и микробюретки (в, г)

бюретки ее закрепляют строго вертикально в штативе и заполняют раствором, используя воронку, превышающего нулевую отметку на 2–3 см. Нужно проследить, чтобы вся бюретка, до самого кончика, была заполнена. В бюретке не должно быть пузырьков воздуха (особенно часто они возникают в суженной ее части). Для удаления пузырьков воздуха из бюретки отгибают кверху стеклянную трубочку и выпускают некоторую часть жидкости. После этого при необходимости доливают раствор, убирают воронку и устанавливают уровень жидкости на нулевую отметку.

При установлении уровня жидкости на нулевой отметке и при последующих отсчетах нужно строго следить за тем, чтобы глаза наблюдателя находились на уровне нижнего края мениска. Нетрудно убедиться, что получаемые отсчеты заметно меняются при изменении положения наблюдателя (рис. 15).

Глаз должен находиться на одной горизонтальной линии с нижним краем мениска, если жидкость прозрачна, и верхним, если жидкость непрозрачна.

Титрование следует проводить медленно. После окончания титрования нужно подождать 30 с, прежде чем производить отсчет объема раствора, вылитого из бюретки. Это делается для того,

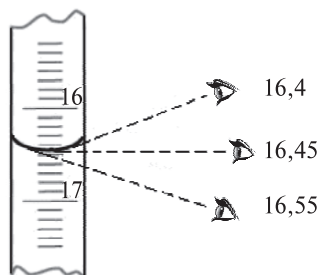


Рис. 15. Отсчеты по бюретке при различных положениях глаз

чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. Перед каждым титрованием уровень раствора нужно доводить до нулевой отметки, т. е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки.

Вопросы для контроля

1. Сущность и классификация титриметрических методов.
2. Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в титриметрическом анализе.
3. Дайте определение понятиям «титрование», «титрант», «стандартный раствор», «стандартизированный раствор», «точка эквивалентности».
4. Какова точность титриметрических методов и как ее можно повысить?
5. Дайте определение понятиям «эквивалент», «фактор эквивалентности», «молярная масса эквивалента».
6. Дайте определение понятиям «точка эквивалентности», «конечная точка титрования», «показатель титрования», «показатель и интервал перехода индикатора», «кривая титрования», «скачок титрования».
7. Как выбирают подходящий для титрования индикатор?

5.3.1. Кисотно-основное титрование

Кисотно-основным титрованием называют группу титриметрических определений, в основе которых лежит реакция нейтрализации



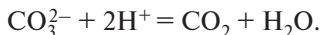
С помощью этого метода возможно определение различных кислот, оснований, некоторых солей, определение жесткости воды, азота в органических соединениях и т. д. В качестве титрантов обычно используют растворы сильных кислот и щелочей.

Лабораторная работа № 3

СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Перед использованием раствора соляной кислоты в качестве титранта необходимо определить ее точную концентрацию (стандартизировать). Безводный химически чистый карбонат натрия является наиболее доступным установочным веществом для стандартизации растворов кислот.

Установка титра кислоты при помощи карбоната натрия основана на реакции



Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 10 мл — 1 шт.;
- 4) стандартный раствор Na_2CO_3 0,1 н.;
- 5) индикатор метиловый оранжевый.

Ход работы

1. В колбу для титрования вносят пипеткой по 10,0 мл стандартного 0,1 н. раствора Na_2CO_3 , прибавляют по 1–2 капли индикатора метилового оранжевого.

2. Чисто вымытую бюретку ополаскивают 2 раза небольшим количеством приготовленного раствора HCl , чтобы удалить из нее остатки воды, после чего заполняют бюретку этим раствором. Устанавливают уровень раствора в бюретке на нулевую отметку и приступают к титрованию.

3. Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из желтой в красно-оранжевую.

4. Титрование проводят 3 раза (при условии отсутствия явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое трех измерений.

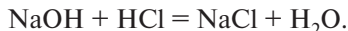
5. Рассчитывают искомую концентрацию кислоты.

6. Рассчитывают относительную погрешность измерения.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Определение основано на титровании анализируемого раствора стандартным раствором соляной кислоты



Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) стандартный раствор хлороводородной кислоты HCl 0,1 н.;
- 4) индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Ход работы

1. В колбу с неизвестным количеством щелочи добавляют по 1–2 капли индикатора (фенолфталеина или метилового оранжевого).
2. Чисто вымытую бюретку готовят, как описано выше, и заполняют стандартным раствором HCl. Устанавливают уровень раствора в бюретке на нулевую отметку и приступают к титрованию.
3. Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора: при использовании метилового оранжевого — из желтой в красно-оранжевую, при использовании фенолфталеина — из малиновой в бесцветную.
4. Титрование проводят 3 раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.
5. Рассчитывают массу щелочи и относительную погрешность определения.

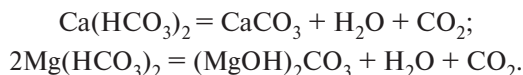
Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕННОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Жесткость обусловлена присутствием в воде солей двухвалентных металлов, преимущественно кальция и магния. При кипячении жесткая вода образует накипь за счет оседания некоторых солей кальция, магния и железа(II).

Различают временную и постоянную жесткость. Временная жесткость воды обусловлена присутствием в ней гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, иногда железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Ее можно устранить кипячением. Постоянная жесткость воды обусловлена наличием в ней сульфатов и хлоридов кальция.

При кипячении воды гидрокарбонаты разлагаются с образованием нерастворимых в воде карбонатов, гидрокарбонатов и гидроксидов, например:



Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в ней преимущественно сульфатов и хлоридов кальция и магния и не устраняется кипячением. Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды.

Численно жесткость выражается суммой молярных концентраций эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Рекомендованная системой

СИ единица измерения жесткости — моль/м³, однако на практике жесткость чаще измеряют либо в ммоль/л, либо в градусах жесткости.

Существуют различные способы определения жесткости. Методом кислотно-основного титрования возможно определение временной жесткости.

Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 250 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) пипетка Мора вместимостью 50 мл — 1 шт.;
- 4) стандартный раствор хлороводородной кислоты 0, 1 н.;
- 5) индикатор метиловый оранжевый.

Ход работы

1. В колбу для титрования с помощью пипетки Мора вносят 50 мл водопроводной воды. Добавляют 2 капли индикатора метилового оранжевого.

2. Чисто вымытую бюретку готовят, как описано выше, и заполняют 0,1 н. раствором HCl. Устанавливают уровень раствора в бюретке на нулевую отметку и приступают к титрованию.

3. Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из желтой в красно-оранжевую.

4. Титрование проводят 3 раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.

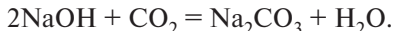
5. Рассчитывают искомую величину жесткости (ммоль/л).

6. Рассчитывают относительную погрешность измерений.

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТ-ИОНОВ И ЩЕЛОЧИ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Твердые щелочи, как известно, поглощают из воздуха CO₂, превращаясь в соответствующие карбонаты:

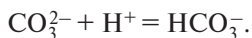


Вследствие этого раствор NaOH всегда содержит примесь карбоната натрия Na₂CO₃. Поэтому часто необходимо определять карбонаты, гидрокарбонаты и щелочи при совместном присутствии.

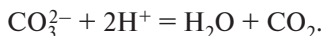
На кривой титрования Na₂CO₃ кислотами имеется две точки эквивалентности вследствие двухстадийного процесса взаимодействия

карбонат-ионов с кислотами. Поэтому эта соль по-разному титруется с фенолфталеином и метиловым оранжевым.

Фенолфталеин фиксирует момент полного превращения карбоната-иона в гидрокарбонат-ион



Метиловый оранжевый фиксирует момент, когда весь карбонат будет оттитрован до H_2O и CO_2 :



Из сопоставления приведенных уравнений видно, что при титровании карбоната с фенолфталеином затрачивается вдвое меньше титранта, чем с метиловым оранжевым. Следовательно, с метиловым оранжевым титруется весь натрия карбонат, а с фенолфталеином — только его половина. При этом гидроксид натрия титруется полностью и с тем и с другим индикатором. Указанные обстоятельства используются для определения карбонат-ионов и щелочи или карбонат- и гидрокарбонат-ионов при совместном присутствии.

Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) мерный цилиндр вместимостью 30 мл — 1 шт.;
- 4) стандартный раствор HCl 0,1 н.;
- 5) индикаторы метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Ход работы

1. Бюретку готовят к титрованию, как описано выше, и заполняют стандартным 0,1 н. раствором HCl .

2. К анализируемому раствору прибавляют 20 мл воды, 2–3 капли индикатора фенолфталеина и титруют HCl до обесцвечивания раствора. Измеряют объем HCl (V_1), израсходованный на титрование щелочи и карбонат-ионов до гидрокарбонат-ионов. В оттитрованный по фенолфталеину раствор вносят 2 капли индикатора метилового оранжевого и, не заполняя бюретку, продолжают титровать раствором HCl до перехода окраски из желтой в красно-оранжевую. Измеряют объем HCl (V_2), израсходованный на титрование щелочи и карбонат-ионов до CO_2 (отсчет ведут от нуля).

3. Титрование проводят 3 раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.

4. Расчет объемов соляной кислоты, израсходованной на титрование карбонат-ионов и щелочи, производят по формулам:

$$V_{\text{HCl/CO}_3^{2-}} = 2(V_2 - V_1);$$

$$V_{\text{HCl/OH}^-} = V_2 - 2(V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2.$$

5. Используя значения объемов кислоты, израсходованной на титрование, рассчитывают массу карбоната натрия и щелочи в выданной пробе.

6. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Лабораторная работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЯНОЙ И БОРНОЙ КИСЛОТ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

В растворе смеси сильной и слабой кислот до начала титрования концентрация ионов водорода приблизительно равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии ионизация слабой кислоты практически полностью подавлена. Поэтому вначале будет оттитрована сильная кислота, а затем слабая.

Соответствующими расчетами доказано, что достаточно резкий для точного определения скачок на кривой титрования смеси сильной и слабой кислот появляется только при условии, если отношение величин их констант ионизации не менее 10^4 .

Если кислота является очень слабой, например борная ($pK_a = 9,24$), ее невозможно оттитровать из водного раствора. Однако если добавить в раствор какое-либо органическое вещество (глицерин, моносахариды и др.), образующее с данной кислотой более сильную комплексную кислоту, становится возможным ее определение методом кислотно-основного титрования в присутствии фенолфталеина.

Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 10 мл — 1 шт.;
- 4) стандартный раствор гидроксида натрия NaOH 0,1 М;
- 5) индикаторы фенолфталеин и метиловый оранжевый;
- 6) глицерин.

Ход работы

1. Бюретку готовят к титрованию как обычно, заполняя ее 0,1М стандартным раствором NaOH.

2. К раствору смеси соляной и борной кислот добавляют 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до изменения окраски раствора из розово-красной в желтую. Отмечают объем гидроксида натрия, израсходованный на титрование соляной кислоты.

3. В раствор добавляют 5 мл глицерина, хорошо перемешивают, добавляют 5–6 капель фенолфталеина и продолжают титрование раствором гидроксида натрия до перехода окраски из желтой в оранжево-красную. Добавляют еще 5 мл глицерина и, если оранжево-красная окраска исчезает, вновь продолжают титрование до появления оранжево-красной окраски. Объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование в присутствии фенолфталеина, соответствует содержанию борной кислоты в пробе.

4. Титрование проводят 3 раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.

5. Рассчитывают массу борной и соляной кислот.

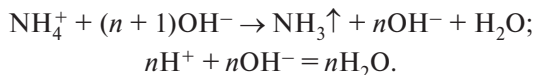
6. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Лабораторная работа №8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАКА В СОЛЯХ АММОНИЯ

Поскольку непосредственно оттитровать соль аммония щелочью нельзя из-за отсутствия скачка на кривой титрования, применяют метод обратного титрования.

Определение аммиака в солях аммония основано на титровании стандартным раствором HCl избытка щелочи, которую добавляют к соли аммония, разлагаемой при кипячении щелочного раствора с образованием NH_3 :



Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл – 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл – 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 10 мл – 1 шт.;
- 4) пипетка Мора вместимостью 20 мл – 1 шт.;

- 5) мерная колба вместимостью 100 мл — 1 шт.;
- 6) стаканчик весовой (бюкс) — 1 шт.;
- 7) универсальная индикаторная бумага;
- 8) хлорид аммония NH_4Cl х.ч.;
- 9) стандартный раствор гидроксида натрия NaOH 0,1 М;
- 10) стандартный раствор соляной кислоты HCl 0,1 М;
- 11) индикатор метиловый оранжевый.

Ход работы

1. Берут точную навеску NH_4Cl в пределах 0,5–0,6 г.
2. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют и доводят водой до метки, тщательно перемешивают.
3. В три колбы для титрования помещают по 10,0 мл приготовленного раствора и добавляют по 20,0 мл раствора гидроксида натрия.
4. Для полного удаления аммиака колбы нагревают на плитке. Полноту удаления аммиака проверяют внесением влажной индикаторной бумаги в выделяющиеся пары. (Отсутствие посинения бумаги указывает на полное удаление аммиака.)
5. Бюретку к титрованию готовят, как описано выше, заполняя ее стандартным раствором HCl .
6. Колбы с раствором охлаждают, вносят по 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют избыток щелочи раствором соляной кислоты (переход окраски из желтой в красно-оранжевую).
7. За результат принимают среднее арифметическое трех измерений.
8. Рассчитывают массовую долю аммиака в образце.
9. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. Сущность метода кислотно-основного титрования и применение его в анализе.
2. Приведите примеры первичных и вторичных стандартных растворов, используемых в кислотно-основном титровании. Напишите уравнения реакций, укажите факторы эквивалентности.
3. Как зафиксировать конечную точку титрования в кислотно-основном титровании?
4. Почему тетраборат натрия считают универсальным стандартным веществом для кислотно-основного титрования? Напишите

уравнения реакций и укажите факторы эквивалентности в каждом случае.

5. Какие факторы и каким образом влияют на величину скачка и положение точки эквивалентности на кривых титрования сильных кислот сильными основаниями?

6. Какие факторы влияют на величину скачка и положение точки эквивалентности на кривых титрования слабых кислот сильными основаниями? Каким образом? Приведите примеры.

7. При каком условии возможно раздельное титрование смеси кислот (или многоосновных кислот)?

8. Приведите примеры использования разных способов титрования (прямого, обратного и т. д.) в кислотно-основном титровании.

9. Как проводят определение гидрокарбоната и гидроксида натрия при совместном присутствии? Пояснить ответ с использованием кривых титрования.

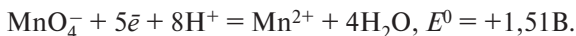
5.3.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Окислительно-восстановительным титрованием называют группу титриметрических методов анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Методы окислительно-восстановительного титрования широко используются в аналитической химии. К важнейшим из них следует отнести иодометрию, перманганатометрию, дихроматометрию, цериметрию, броматометрию и др.

5.3.2.1. Перманганатометрия

Перманганатометрией называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта раствора KMnO_4 . Перманганатометрическое титрование чаще всего проводят в кислой среде. В основе метода лежит полуреакция



Благодаря высокой окислительной способности в кислой среде раствор калия перманганата может использоваться для определения как сильных, так и слабых восстановителей. Индикатором точки эквивалентности обычно служит окраска самого реагента, небольшой избыток которого обнаруживается при появлении розовой окраски титруемого раствора.

Для создания кислой среды применяют серную кислоту, так как азотная кислота сама является сильным окислителем, а соляная, напротив, может окисляться титрантом.

Раствор KMnO_4 сразу после приготовления несколько изменяет свою концентрацию, поскольку окисляет примеси органических веществ и других восстановителей. Поэтому стандартный раствор по навеске приготовить нельзя. Стандартизируется раствор через 7–10 дней после его приготовления. При хранении стандартный раствор KMnO_4 следует защищать от действия света.

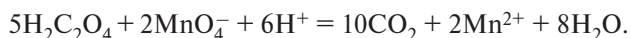
Лабораторная работа №9

СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА

ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Одним из первичных стандартов для установления концентрации перманганата калия служит дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реакция протекает по уравнению



Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 10 мл — 1 шт.;
- 4) мерная колба вместимостью 1000 мл — 1 шт.;
- 5) стаканчик весовой (бюкс) — 1 шт.;
- 6) щавелевая кислота дигидрат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ х.ч.;
- 7) раствор перманганата калия KMnO_4 ;
- 8) раствор H_2SO_4 (1 : 4).

Ход работы

1. Рассчитывают массу кристаллогидрата щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), необходимую для приготовления 1000,0 мл 0,1N раствора и берут навеску с точностью до 0,0001 г.

2. Навеску переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают.

3. Готовят бюретку к титрованию, как описано выше, и заполняют ее стандартизируемым раствором перманганата калия.

4. В три конические термостойкие колбы для титрования вносят по 15 мл раствора серной кислоты, нагревают почти до кипения, до-

бавляют по 10,0 мл приготовленного раствора щавелевой кислоты. (Раствор щавелевой кислоты добавляют в колбу непосредственно перед титрованием, поскольку при нагревании она разрушается.)

5. Раствор быстро титруют раствором перманганата калия, при этом сначала прибавляют 1–2 капли титранта и ожидают, перемешивая, пока раствор обесцветится. Следующие порции титранта можно прибавлять быстрее. Конец титрования определяют по не исчезающей розовой окраске раствора, появляющейся при добавлении избыточной капли титранта.

6. За результат принимают среднее арифметическое трех измерений.

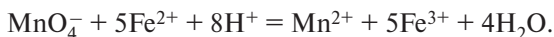
7. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента перманганата калия.

8. Рассчитывают относительную погрешность измерения.

Лабораторная работа № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СОЛИ МОРА

Перманганатометрическое определение железа в соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ основано на окислении железа(II) до железа(III) перманганатом калия:



Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл – 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл – 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 5 мл – 1 шт.;
- 4) раствор серной кислоты H_2SO_4 20 %;
- 5) ортофосфорная кислота H_3PO_4 , конц.;
- 6) стандартный раствор перманганата калия KMnO_4 0,05 Н.

Ход работы

1. Бюретку к титрованию готовят, как описано выше, и заполняют ее стандартным раствором перманганата калия.

2. В колбу с анализируемым раствором добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 , 5 капель H_3PO_4 и приступают к титрованию. Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из бесцветной в розовую.

3. Титрование проводят три раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.

4. По полученному усредненному значению объема раствора KMnO_4 рассчитывают массу железа в выданной пробе.
5. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. Как фиксируют конечную точку титрования в перманганатометрии?
2. Почему нельзя приготовить стандартный раствор перманганата калия по точной навеске?
3. Почему к установлению концентрации стандартного раствора перманганата приступают через несколько дней?
4. Почему для создания кислой среды в перманганатометрии используют серную кислоту, а не азотную, хлороводородную, уксусную?
5. Опишите процесс стандартизации раствора перманганата калия.
6. Почему при титровании щавелевой кислоты первые капли раствора перманганата обесцвечиваются медленно, а далее этот процесс происходит мгновенно?
7. Определение железа(II) перманганатометрическим методом. Напишите уравнение реакции.
8. С какой целью при определении железа (II) перманганатометрическим методом в титруемый раствор добавляют фосфорную кислоту?

5.3.2.2. Бихроматометрия

Бихроматометрией называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Бихроматометрическое определение ведут в кислой среде. В основе метода лежит полуреакция



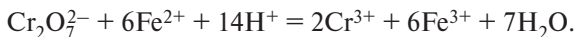
Бихроматометрическое определение ведут в кислой среде. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ равен 1,33В. Для обнаружения конечной точки в бихроматометрическом титровании используют окислительно-восстановительные индикаторы.

Бихромат калия имеет преимущества перед перманганатом в качестве титранта. Его стандартный раствор можно приготовить по точной навеске. Кроме того, раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ устойчив (при хранении в закрытом сосуде).

Лабораторная работа № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СОЛИ МОРА

Бихроматометрическое определение железа в соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ основано на окислении железа(II) до железа(III) бихроматом калия:



В качестве индикатора используют дифениламин. Титрование ведут в присутствии H_3PO_4 , связывающей образующиеся в реакции ионы Fe^{3+} в комплекс и тем самым понижающей окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Оборудование и реактивы

- 1) колба плоскодонная вместимостью 250–300 мл – 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл – 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 5 мл – 1 шт.;
- 4) стандартный раствор бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 Н;
- 5) раствор серной кислоты H_2SO_4 20 %;
- 6) ортофосфорная кислота H_3PO_4 , конц.;
- 7) индикатор дифениламин.

Ход работы

1. Бюретку к титрованию готовят, как описано выше, и заполняют стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
2. В колбу с раствором соли Мора добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 , 5 капель H_3PO_4 , 1–2 капли индикатора дифениламина и приступают к титрованию. Конечной точкой титрования считают момент перехода окраски анализируемого раствора из зеленой в сине-фиолетовую.
3. Титрование проводят три раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.
4. По полученному усредненному значению объема раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ рассчитывают массу железа в выданной пробе.
5. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. Почему раствор перманганата калия необходимо стандартизировать, а бихромата калия нет?
2. Какая реакция лежит в основе метода бихроматометрического титрования?

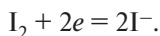
3. Как фиксируют конечную точку титрования в бихроматометрии?
4. Можно ли для создания кислой среды в бихроматометрии использовать хлороводородную кислоту и почему?
5. В чем преимущество бихромата как окислителя перед перманганатом? В чем он уступает перманганату?
6. Определение железа(II) бихроматометрическим методом. Напишите уравнение реакции. Какой индикатор применяется в этом методе?
7. С какой целью при определении железа(II) бихроматометрическим и перманганатометрическим методами в титруемый раствор добавляют ортофосфорную кислоту?
8. Как изменяется окраска титруемого раствора при определении железа(II) бихроматометрическим и перманганатометрическими методами?

5.3.2.3. Иодометрия

Иодометрией называется титриметрический метод анализа, основанный на определении количества иода, затраченного на реакцию с веществом, обладающим восстановительными свойствами, либо выделившегося в результате реакции KI с веществом, обладающим окислительными свойствами.

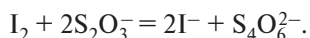
Стандартный раствор иода можно приготовить либо по навеске химически чистого кристаллического иода, либо стандартизацией по раствору тиосульфата натрия.

Иод обладает сравнительно низкой окислительной способностью (стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $I_2/2I^-$ равен +0,53 В) и применяется для титрования только сильных восстановителей. Восстановление иода происходит по реакции



Окислительная способность иода существенно возрастает в присутствии веществ, которые вызывают удаление иодид-ионов из раствора в результате осаждения или связывания их в комплекс (медь(I), серебро, ртуть(II) и др.).

Методом иодометрии можно определять не только восстановители, но и окислители. Для определения окислителей к раствору добавляется избыток иодида, который при этом окисляется, и выделяется свободный иод в количестве, эквивалентном содержанию окислителя. Иод титруется раствором тиосульфата. Реакция протекает по схеме



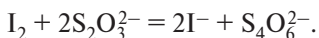
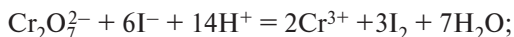
Стандартный раствор тиосульфата может быть приготовлен по точной навеске препарата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворением ее в прокипяченной воде. При хранении раствор тиосульфата частично разрушается под действием диоксида углерода, что требует периодического повторения его стандартизации.

Конечная точка титрования наиболее точно фиксируется с помощью крахмала. Иод-крахмальные комплексы окрашены в синий цвет.

Лабораторная работа № 12

СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Для стандартизации растворов тиосульфата натрия используют бихромат калия. Реакции $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другими сильными окислителями протекают нестехиометрично, поэтому стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят методом заместительного титрования: при взаимодействии бихромата с избытком KI образуется эквивалентное количество иода, который затем титруют стандартизируемым раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 10 мл — 1 шт.;
- 4) пипетка вместимостью 5 мл — 1 шт.;
- 5) часовое стекло — 3 шт.;
- 6) стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 Н;
- 7) раствор иодида калия KI 10 %;
- 8) раствор серной кислоты H_2SO_4 20 %;
- 9) раствор бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05 Н;
- 10) раствор крахмала 0,2 %.

Ход работы

1. В колбу для титрования вносят 15 мл 10 % раствора KI , 5 мл раствора H_2SO_4 и 10,0 мл 0,05 Н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необходимо отмерять пипеткой, для растворов KI и H_2SO_4 можно использовать цилиндры.

2. Колбу для титрования накрывают часовым стеклом и ставят в темное место приблизительно на 5–7 мин.

3. Бюретку готовят к титрованию как обычно, заполняя ее стандартизируемым раствором тиосульфата натрия.

4. По истечении указанного срока вынимают колбу, обмывают стекло дистиллированной водой. Начинают титрование без индикатора до тех пор, пока окраска не станет соломенно-желтой. После этого прибавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора.

5. Титрование проводят три раза (при отсутствии явных промахов). За результат измерения принимают среднее арифметическое.

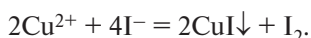
6. По усредненному значению объема тиосульфата натрия рассчитывают его концентрацию.

При выполнении последующих иодометрических определений в расчетах используют полученное значение концентрации тиосульфата натрия.

Лабораторная работа № 13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Определение меди проводят методом заместительного титрования, которое основано на реакции



Медь(II) в данном случае выступает в качестве окислителя. В результате окисления иодид-ионов образуется иод, количество которого определяют, титруя его раствором тиосульфата натрия. Количество тиосульфата натрия эквивалентно количеству выделившегося иода, которое, в свою очередь, эквивалентно и количеству меди(II), вступившей в реакцию. Таким образом, по объему раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование иода, рассчитывают количество вступившей в реакцию меди(II).

Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 10 мл — 2 шт.;
- 4) пипетка вместимостью 5 мл — 1 шт.;
- 5) мерная колба вместимостью 100 мл — 1 шт.;
- 6) часовое стекло — 3 шт.;
- 7) стандартный раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 Н;

- 8) раствор иодида калия KI 10 %;
- 9) раствор серной кислоты H_2SO_4 20 %;
- 10) раствор крахмала 0,2 %.

Ход работы

1. Бюретку готовят к титрованию как обычно и заполняют ее стандартным раствором тиосульфата натрия.

2. У лаборанта получают мерную колбу с анализируемым раствором соли меди и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

3. В колбу для титрования помещают 15–20 мл раствора KI. Вносят туда же пипеткой 3 мл раствора H_2SO_4 и 10,0 мл раствора соли меди из мерной колбы. Колбу для титрования накрывают часовым стеклом и ставят в темное место приблизительно на 5–7 мин.

4. По истечении указанного срока вынимают колбу, обмывают стекло дистиллированной водой и титруют побуревший от выделившегося иода раствор из бюретки стандартным раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока окраска не станет соломенно-желтой. После этого прибавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски раствора.

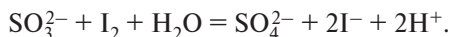
5. Титрование проводят три раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.

6. По полученному усредненному значению объема тиосульфата натрия рассчитывают массу меди в выданной пробе, учитывая объем аликвоты взятого на титрование раствора.

7. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Лабораторная работа № 14 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИТОВ**

Определение сульфитов основано на реакции



В данном случае используют метод обратного титрования (титрования по остатку): к определяемому раствору сульфита добавляют точно известное количество стандартного раствора иода, а спустя несколько минут титруют его избыток стандартным раствором тиосульфата натрия.

Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;

- 3) пипетка вместимостью 10 мл — 2 шт.;
- 4) мерная колба вместимостью 100 мл — 1 шт.;
- 5) часовое стекло — 3 шт.;
- 6) стаканчик весовой (бюкс) — 1 шт.;
- 7) стандартный раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 Н;
- 8) стандартный раствор иода I_2 0,05 Н;
- 9) раствор крахмала 0,2 %.

Ход работы

1. Готовят бюретку к титрованию и заполняют ее стандартным раствором тиосульфата натрия.

2. Берут точную навеску анализируемого образца (0,15–0,30 г), количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

3. В колбу для титрования вносят 10,0 мл полученного раствора, прибавляют пипеткой 15,0 мл стандартного 0,05 Н раствора иода. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 5–7 мин.

4. По истечении указанного срока вынимают колбу, обмывают стекло дистиллированной водой и титруют раствор тиосульфатом натрия из бюретки. В качестве индикатора используют крахмал, который добавляют в конце титрования, когда титруемый раствор будет иметь соломенно-желтую окраску. Титруют до исчезновения синей окраски раствора.

5. Титрование проводят три раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.

6. Рассчитывают массовую долю сульфит-ионов в образце.

7. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Лабораторная работа № 15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Определение сильных кислот иодометрическим методом основано на реакции



В данной реакции расходуются H^+ -ионы, выделяется эквивалентное их количеству количество иода, который оттитровывают тиосульфатом натрия.

Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 10 мл — 2 шт.;
- 4) часовое стекло — 3 шт.;
- 5) стандартный раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 Н;
- 6) раствор иодида калия KI 10 %;
- 7) раствор иодата калия KIO_3 10 %;
- 8) раствор крахмала 0,2 %.

Ход работы

1. В колбу с анализируемым раствором добавляют по 10 мл растворов KI и KIO_3 . Колбы закрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 5–7 мин.

2. По истечении указанного срока вынимают колбу, обмывают стекло дистиллированной водой и титруют раствор стандартным раствором тиосульфата натрия. В качестве индикатора используют крахмал, который добавляют в конце титрования, когда титруемый раствор будет иметь соломенно-желтую окраску. Титруют до исчезновения синей окраски раствора.

3. За результат принимают среднее арифметическое трех измерений.

4. Рассчитывают массу хлороводородной кислоты в анализируемой пробе.

5. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. Сущность иодометрического метода анализа. Охарактеризуйте пару $\text{I}_2/2\text{I}^-$ в соответствии с ее положением в таблице стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и возможность применения ее в анализе.

2. Назовите и поясните условия проведения иодометрических определений.

3. Почему возникает необходимость стандартизации раствора тиосульфата натрия и каким образом ее проводят? Напишите уравнения реакций.

4. Как иодометрическим методом определяют восстановители? Почему восстановители напрямую не титруют раствором иода?

5. Как иодометрическим методом определяют окислители? Как называется этот метод? Приведите примеры, напишите уравнения реакций.

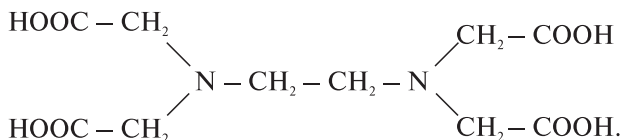
6. Как методом иодометрии определяют сильные кислоты? Приведите примеры, напишите уравнения реакций и формулу для расчета результата.

7. С какой целью при определении меди к титруемому раствору добавляют серную кислоту?

8. Как объясняется направление реакции, используемой для иодометрического определения меди?

5.3.3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексонометрическое титрование основано на реакциях образования хелатных комплексов при взаимодействии катионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Из многочисленных аминополикарбоновых кислот наиболее часто используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (H_4Y , ЭДТУ)

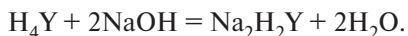


Анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (Y^{4-}) образует с двух-, трех- и четырехзарядными ионами металлов тетраэдрические (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) и октаэдрические комплексы состава MY^{n-4} (комплексонаты), где n — заряд иона металла.

Комплексонаты практически всех металлов бесцветны и хорошо растворимы в воде.

Для приготовления раствора титранта обычно используют дигидрат натриевой соли $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЭДТА). Он хорошо растворим в воде, его растворы устойчивы при хранении. Рабочий раствор ЭДТА можно готовить по точной навеске (с учетом влажности образца), однако, как правило, его точную концентрацию определяют по химическим чистым CaCO_3 , ZnO , металлам (Zn , Bi , Fe) или стандартным растворам солей магния.

ЭДТА образуется в ходе реакции нейтрализации ЭДТУ со щелочью:

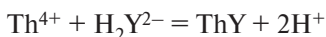
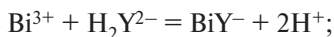
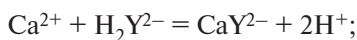


Образование устойчивого этилентетраминдиацетата обусловлено тем, что константы двух первых ступеней диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты значительно превосходят последующие ступенчатые константы диссоциации:

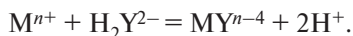
$$\begin{aligned}K_{a1} &= 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ (p}K_{a1} = 2,0), \\K_{a2} &= 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ (p}K_{a2} = 2,7), \\K_{a3} &= 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ (p}K_{a3} = 6,2), \\K_{a4} &= 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ (p}K_{a4} = 10,3).\end{aligned}$$

Из величин ступенчатых констант диссоциации следует, что этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Y) в нейтральной среде существует преимущественно в виде анионов H_2Y^{2-} . По мере увеличения pH раствора образуются ионы HY^{3-} и Y^{4-} , причем последние преобладают в сильнощелочной среде при $pH > 11$.

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе можно представить уравнениями:



или в общем виде



Видно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением компонентов 1 : 1. Следовательно, молярные массы эквивалента ЭДТА и определяемого иона металла равны их молярным массам (факторы эквивалентности ЭДТА и определяемых ионов равны единице).

Глубина протекания реакций взаимодействия комплексного иона с ионами металлов, а следовательно, возможность использования их для количественного определения тех или иных ионов зависит от нескольких факторов. Наиболее значимыми являются pH раствора и константы устойчивости комплексного иона с различными металлами.

В результате реакции взаимодействия комплексономата с ионами металла выделяются ионы водорода. Вследствие этого данную реакцию стоит проводить, постоянно поддерживая оптимальное значение, т. е. в присутствии буферных растворов.

Конечную точку в комплексонометрическом титровании определяют, как правило, с помощью металлоиндикаторов – органических веществ, изменяющих свою окраску (или флуоресценцию) в зависимости от наличия катионов металла в растворе. Чаще всего в анализе используются так называемые металлохромные индикаторы,

образующие с катионами металлов внутрикомплексные соединения, окраска которых отличается от окраски свободного индикатора, причем комплекс определяемого металла с комплексом прочнее комплекса этого металла с индикатором.

Наиболее распространенный металлохромный индикатор — эриохром черный Т (хромоген). Его используют в твердом виде: индикатор смешивают в отношении 1 : 100 с каким-либо индифферентным наполнителем, например NaCl или KCl.

Лабораторная работа № 16

СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ЭДТА

Концентрацию ЭДТА устанавливают по химически чистым CaCO_3 , ZnO , металлам (Zn, Bi, Fe) или по стандартным растворам соли магния, например MgSO_4 .

Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25,0 мл — 1 шт.;
- 3) пипетка вместимостью 10,0 мл — 1 шт.;
- 4) пипетка вместимостью 5 мл — 1 шт.;
- 5) раствор ЭДТА;
- 6) стандартный раствор MgSO_4 0,025 М;
- 7) аммиачный буферный раствор;
- 8) индикаторная смесь эриохрома черного Т с NaCl в соотношении 1 : 100.

Ход работы

1. Готовят бюретку к титрованию и заполняют ее раствором ЭДТА.
2. В колбу для титрования вносят пипеткой 10,0 мл стандартного раствора MgSO_4 , добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т.
3. Титруют из бюретки раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из винно-красной в синюю (с зеленоватым оттенком).
4. Титрование проводят три раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.
5. Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента ЭДТА и относительную погрешность определения.

Лабораторная работа № 17
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ
ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ**

Константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния различаются на два порядка (логарифмы констант устойчивости равны 10,7 и 8,7 для кальция и магния соответственно при 20 °С и ионной силе 0,1). Поэтому эти ионы нельзя оттитровать в смеси, используя только различие в константах устойчивости комплексонов. При $pH \approx 10$ в присутствии индикатора эриохрома черного Т определяют суммарное содержание кальция и магния. В другой aliquотной части создают $pH > 12$, вводя раствор щелочи. При этом магний осаждается в виде гидроксида, и в растворе определяют кальций в присутствии мурексида.

Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 100 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) мерная колба вместимостью 100 мл — 1 шт.;
- 4) пипетка вместимостью 10 мл — 1 шт.;
- 5) пипетка вместимостью 5 мл — 1 шт.;
- 6) стандартный раствор ЭДТА 0,025 М;
- 7) аммиачный буферный раствор;
- 8) раствор гидроксида натрия NaOH 2М;
- 9) индикаторные смеси мурексида и эриохрома черного Т с NaCl в соотношении 1 : 100.

Ход работы

1. Бюретку готовят к титрованию как обычно, после чего заполняют ее стандартным раствором ЭДТА.

2. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают анализируемый раствор и доводят объем до метки дистиллированной водой.

3. Определение суммарного содержания кальция и магния

В колбу для титрования помещают 10,0 мл анализируемого раствора, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя эриохром черный Т. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю. Измеряют объем раствора ЭДТА (V_1), израсходованный на титрование кальция и магния.

4. Титрование проводят три раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.

5. Определение кальция

Бюретку заполняют раствором титранта. Отбирают пипеткой 10,0 мл анализируемого раствора в колбу для титрования, прибавляют 5 мл 2 М раствора NaOH или KOH, вносят на кончике шпателя индикатор мурексид и титруют стандартным раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из розовой в фиолетово-сиреневую. Измеряют объем раствора ЭДТА (V_2), израсходованный на титрование кальция. Используя значение V_2 , рассчитывают массу кальция в выданной пробе.

6. Титрование проводят три раза (при отсутствии явных промахов). За результат измерения принимают среднее арифметическое.

7. Расчет содержания магния

Объем титранта, израсходованный на титрование магния, вычисляют по разности объемов ЭДТА, израсходованных на титрование суммы определяемых катионов и титрование кальция ($V_1 - V_2$). Используя полученное значение объема ЭДТА, рассчитывают массу магния в анализируемой пробе.

8. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Лабораторная работа № 18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Оборудование и реактивы

- 1) колба коническая вместимостью 250 мл — 3 шт.;
- 2) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 3) пипетка Мора вместимостью 50 мл — 1 шт.;
- 4) пипетка вместимостью 5 мл — 1 шт.;
- 5) стандартный раствор ЭДТА 0,025 М;
- 6) аммиачный буферный раствор;
- 7) индикаторная смесь эриохрома черного Т с NaCl в соотношении 1 : 100.

Ход работы

1. Бюретку готовят к титрованию как обычно, после чего заполняют ее раствором ЭДТА.

2. Отбирают пипеткой Мора 50 мл водопроводной воды и переносят в коническую колбу. Добавляют 5 мл аммиачного буфера и вно-

сят на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т, после чего титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в синюю.

3. Титрование проводят три раза (при отсутствии явных промахов). За результат принимают среднее арифметическое.

4. Рассчитывают общую жесткость (ммоль/л) и относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. Сущность комплексометрического метода титрования.

2. Какие индикаторы используются в комплексометрическом титровании?

3. Как влияет рН раствора на устойчивость комплексов ЭДТА с катионами металлов и почему?

4. Как определяют кальций и магний при совместном присутствии? Предложите другой ход анализа.

5. Какой тип жесткости воды определяют комплексометрически?

Часть 6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Как говорилось в части 1 учебного пособия, физико-химические методы анализа сочетают в себе черты химических и физических методов. При использовании таких методов с помощью специальных приборов измеряют физические свойства веществ, изменяющиеся в процессе протекания химической реакции. Например, молекулярная абсорбционная спектроскопия — метод, основанный на измерении оптической плотности раствора вещества, — относится к физическим методам. Если же измеряемая оптическая плотность изменяется в процессе химической реакции (фотометрическое титрование), то метод анализа становится физико-химическим. Граница между физическими и физико-химическими методами часто оказывается условной, поэтому наиболее удобным является разделение всех методов анализа на химические, к которым относят гравиметрию и титрование, и инструментальные.

Инструментальные методы анализа классифицируют по свойствам, используемым для измерений:

1) *спектроскопические* (основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом: атомно-эмиссионная спектроскопия, фотометрия пламени, атомно-абсорбционная спектроскопия, молекулярная спектроскопия (молекулярно-абсорбционный анализ), инфракрасная спектроскопия, турбидиметрия и др.);

2) *электрометрические (электрохимические)* (основаны на измерении электрических параметров растворов веществ: потенциометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия и др.);

3) *резонансные* (основаны на использовании явления резонансно-го поглощения веществом электрического или магнитного поля);

4) *радиометрические* (основаны на измерении радиоактивности веществ или на использовании радиоактивных индикаторов);

5) *термические* (основаны на измерении тепловых эффектов, сопровождающих различные превращения веществ);

6) *масс-спектрометрические* (основаны на ионизации атомов и молекул определяемых веществ и последующем разделении образующихся ионов в магнитном и электрическом полях).

По этой классификации также выделяют хроматографические, ультразвуковые и другие группы методов.

6.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродного потенциала, величина которого обусловлена концентрацией (точнее, активностью) потенциалопределяющего компонента раствора.

Для расчета электродного потенциала (E , В) служит уравнение Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a,$$

где E^0 – стандартный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль · К); T – абсолютная температура, К; F – число Фарадея (96 490 Кл/моль); n – заряд потенциалопределяющего иона; a – его активность.

После введения численных значений величин R и T (температуру принимают равной 298 К (25 °С)) и учета коэффициента перехода от натуральных логарифмов к десятичным (2,3026) получают уравнение

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a.$$

Активность ионов связана с концентрацией c соотношением $a = f \cdot c$, где f – коэффициент активности. В разбавленных растворах коэффициент активности близок к единице, поэтому в бесконечно разбавленных растворах уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c.$$

Для измерения потенциала используют гальванический элемент, состоящий из индикаторного электрода и электрода сравне-

ния. Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называют *индикаторным*. Электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов, называется *электродом сравнения*. В качестве электрода сравнения чаще всего используют хлорсеребряный электрод. В потенциометрическом методе анализа применяют индикаторные электроды двух классов:

1. Электронообменные электроды, на межфазных границах которых протекают реакции, сопровождающиеся переходом электронов.
2. Мембранные, или ионоселективные, электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные процессы. К таким электродам относится стеклянный электрод, который очень часто используется в потенциометрии.

Потенциометрический метод анализа подразделяется на *прямую потенциометрию* (ионометрия) и *потенциометрическое титрование*. Прямая потенциометрия основана на измерении потенциала индикаторного электрода и расчете концентрации определяемых ионов по уравнению Нернста. В основе потенциометрического титрования лежит резкое изменение потенциала индикаторного электрода в точке эквивалентности.

Устройство комбинированного стеклянного электрода

Электродом является стеклянный шарик (мембрана) диаметром 15–20 мм с толщиной стенок 0,06–0,1 мм, изготовленный из стекла особого состава ($\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, где Me – Li, Na), расположенный на конце стеклянной трубки (рис. 16). Внутри шарика – раствор

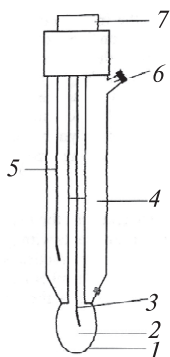
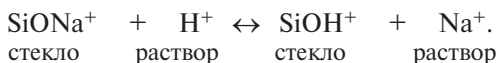


Рис. 16. Стеклянный мембранный электрод:

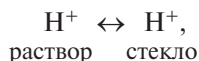
- 1 – стеклянная мембрана, чувствительная к изменению pH;
- 2 – внутренний раствор;
- 3 – внутренний электрод сравнения;
- 4 – внешний раствор сравнения;
- 5 – внешний электрод сравнения;
- 6 – отверстие для заполнения электрода;
- 7 – электрический контакт

с определенным значением рН ($0,1 \div 0,01$ М НСl), в который погружен электрод сравнения (хлорсеребряный).

Перед работой стеклянный электрод некоторое время вымачивается в 0,1 М НСl. При этом ионы H^+ из раствора обмениваются на ионы Na^+ из мембраны, и в системе устанавливается равновесие:



Если подготовленный таким образом электрод опустить в раствор, содержащий ионы H^+ , происходит обмен ионами водорода между анализируемым раствором и внешней поверхностью мембраны, т. е. протекает электродная реакция



приводящая к возникновению потенциала. Величина этого потенциала зависит от активности ионов H^+ в анализируемом растворе

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{a_{H^+(p-p)}}{a_{H^+(ст)}}.$$

На внутренней поверхности стекла также возникает потенциал, который остается постоянным в растворе с постоянной активностью ионов водорода.

Для определения рН в исследуемый раствор погружается стеклянный индикаторный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения (иногда вся система комбинируется в одном электроде — комбинированный электрод).

ЭДС такой ячейки складывается из алгебраической суммы потенциалов, возникающих на отдельных поверхностях разделов фаз; испытуемый раствор — внешняя поверхность стекла (E_1), внутренняя поверхность стекла — стандартный раствор кислоты (E_2), стандартный раствор — вспомогательный хлорсеребряный электрод (E_3) и потенциал электрода сравнения, погруженного в исследуемый раствор (E_4):

$$\text{э.д.с.} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4.$$

Переменным, зависящим от рН исследуемого раствора, является только E_1 , поэтому:

$$\text{э.д.с.} = K + E_1 = K + E^0 + 0,059 \lg a_{H^+} = K + E^0 - 0,059 \text{ рН}.$$

Стеклянный электрод пригоден для измерения рН от 0 до 10. При $\text{pH} > 10$ возникает «щелочная ошибка» вследствие обмена ионов Na^+ из раствора. Для особых сортов стекла, содержащего Cs, La, щелочная ошибка мала и измерения можно проводить до $\text{pH} = 14$. Кроме того, точность показаний стеклянного электрода снижается в присутствии белков и других органических соединений с большими молекулами, способными адсорбироваться на поверхности стекла.

Правила работы со стеклянным (комбинированным) электродом

Подготовленный к работе электрод хранят в дистиллированной воде или 0,1 М растворе HCl. Перед проведением измерений электрод нужно тщательно промыть дистиллированной водой. Перед погружением в буферный раствор остатки воды необходимо удалить, осторожно промокнув фильтровальной бумагой.

При погружении электрода в исследуемые растворы следует контролировать глубину погружения: место выхода электрического контакта с внутренним раствором электрода должно находиться в растворе. При проведении титрования стоит избегать повреждения мембраны якорьком магнитной мешалки, поэтому расстояние от дна стакана для титрования до мембраны должно быть ~1,5 см. После окончания измерения электрод необходимо промыть и погрузить в стаканчик с дистиллированной водой.

Потенциометрическое титрование

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямыми потенциометрическими измерениями при установлении концентрации потенциалопределяющего иона:

- титрование позволяет определять концентрацию растворов с большей воспроизводимостью, особенно при высоких концентрациях определяемого иона;

- данные, полученные в результате титрования, более точно характеризуют общую концентрацию определяемого вещества;

- методы потенциометрического титрования позволяют точно находить концентрацию определяемого вещества даже в присутствии реагирующих на электроде мешающих веществ, если титрант селективно взаимодействует только с определяемым веществом.

Простейшая обработка экспериментальных данных титрования заключается в построении графической зависимости потенциала ионоселективного электрода от объема прибавленного титранта (рис. 17). График потенциометрического титрования имеет S-образную форму.

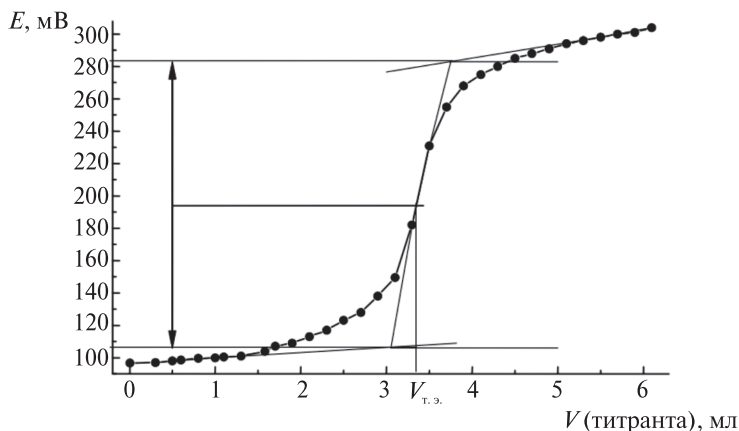


Рис. 17. Кривая потенциметрического титрования

Точка эквивалентности определяется по положению точки перегиба на кривой титрования. Для ее графического определения следует:

- провести касательные к линейным участкам кривой титрования;
- через точки пересечения касательных провести прямые, параллельные оси абсцисс (оси объема титранта);
- перпендикуляр между этими прямыми разделить пополам;
- через полученную точку провести прямую, параллельную оси абсцисс до ее пересечения с кривой титрования;
- из точки пересечения прямой с кривой титрования опустить перпендикуляр на ось абсцисс;
- точка пересечения перпендикуляра с осью абсцисс и соответствует объему титранта, затраченного на титрование до точки эквивалентности.

Лабораторная работа № 1

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ

Потенциометрическое определение как индивидуальных кислот, так и их смесей основано на титровании анализируемой пробы раствором сильной щелочи. Положение точки эквивалентности устанавливается графически, из построенного графика кривой титрования.

В качестве индикаторного электрода используется стеклянный электрод, а в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный.

Изменение величины pH исследуемого раствора в ходе титрования контролируется с помощью pH-метра.

Оборудование и реактивы

- 1) pH-метр;
- 2) стеклянный электрод;
- 3) хлорсеребряный электрод сравнения;
- 4) магнитная мешалка;
- 5) бюретка вместимостью 25 мл — 1 шт.;
- 6) пипетка вместимостью 10 мл — 1 шт.;
- 7) мерная колба вместимостью 50 мл — 1 шт.;
- 8) стакан для титрования;
- 9) раствор NaOH, 0,1 М;
- 10) дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

Задание № 1. Определение индивидуальных кислот (HCl, CH₃COOH)

1-й этап

Сначала следует выполнить титрование учебной пробы с известным содержанием соляной кислоты. Для этого:

1. Готовят pH-метр к работе согласно инструкции к прибору.
2. Заполняют бюретку 0,1 М раствором NaOH.
3. В стаканчик-ячейку помещают точно отмеренное пипеткой выбранное количество раствора (до 10 мл) соляной кислоты с известной концентрацией (0,1 н.).
4. К отобранной пробе добавляют такое количество дистиллированной воды, чтобы электроды оказались погруженными в раствор, а оставшийся свободным объем стаканчика обеспечил прибавление требуемого объема 0,1 н. раствора щелочи при постоянном перемешивании.
5. В стаканчик для титрования помещают якорь магнитной мешалки.
6. Стакан с титруемым раствором устанавливают на мешалку и погружают в него электроды.
7. Включают мешалку.

8. Проводят ориентировочное титрование, добавляя титрант равными порциями по 1 мл и измеряя рН после каждой порции титранта. Результаты заносят в таблицу.

$V_{\text{NaOH}}, \text{ мл}$	0	1,0	1,5	2,0	...	N
рН						

9. Строят кривую титрования и оценивают диапазон численных значений рН, соответствующих скачку на кривой титрования.

10. Удаляют якорь магнитной мешалки (!) из стаканчика, используя пинцет.

11. Стаканчик для титрования готовят к следующему титрованию: промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной.

2-й этап

1. Повторяют процесс титрования такой же пробы раствора соляной кислоты, как и на первом этапе, уменьшив объем прибавляемого раствора щелочи, в диапазоне рН, соответствующих скачку на кривой титрования, до 0,1 мл.

2. Строят кривую титрования и графическим способом устанавливают объем титранта, затраченного на титрование до точки эквивалентности.

3. Определение выполняют трижды. Используя среднее арифметическое численного значения затраченного объема титранта, определяют количественное содержание соляной кислоты в исследуемой пробе и сопоставляют с рассчитанным (из известных величин концентрации и взятого на титрование объема рабочего раствора соляной кислоты).

3-й этап

1. В чистую мерную колбу объемом 25–50 мл получают у лаборанта раствор (неизвестного объема), содержащий контрольную задачу соляной кислоты (неизвестной концентрации).

2. Доводят раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

3. В стаканчик для титрования точно отбирают с помощью пипетки такой объем анализируемого раствора, чтобы на его титрование (в режиме предварительного титрования) затрачивалось 5–10 мл рабочего раствора щелочи.

4-й этап

1. Используя информацию, полученную на втором (диапазон pH скачка титрования) и третьем (объем раствора анализируемой пробы) этапах, выполняют несколько титрований (в режиме точного титрования) и рассчитывают содержание соляной кислоты в контрольной задаче.

Количество кислоты q (г) в задаче рассчитывают по формуле

$$q = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{мк}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}}, \quad \mathcal{E}(\text{HCl}) = M_r(\text{HCl}).$$

2. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Потенциометрический анализ в неводных средах

Потенциометрическое титрование кислот и оснований с константами диссоциации меньше чем 10^{-8} в воде практически невозможно, поскольку реакция протекает не полностью и конечную точку титрования трудно зафиксировать. Однако многие из этих соединений можно количественно определить титрованием в неводных растворителях, которые обладают способностью усиливать кислотные и основные свойства анализируемых соединений.

Особенно часто потенциометрическое титрование в неводных средах используют в случае нахождения определяемых соединений в многокомпонентных смесях, поскольку в этом случае появляется возможность увеличить различия в величинах констант диссоциации искоемых соединений на два и более порядков. При титровании водных растворов смесей кислот требуемые для отдельного определения веществ различия в величинах констант диссоциации не достигаются.

Константа диссоциации одного и того же соединения в большей степени зависит от физико-химических свойств используемого растворителя. Именно поэтому одно и то же вещество в зависимости от растворителя, в котором оно растворено, может быть отнесено к классу сильных или слабых электролитов.

Задание № 2. Определение соляной и уксусной кислот при их совместном присутствии

1-й этап

1. Заполняют бюретку для титрования раствором щелочи.
2. В чистую мерную колбу объемом 25–50 мл получают у лаборанта раствор (неизвестного объема), содержащий контрольную задачу смеси соляной и уксусной кислот (неизвестных концентраций).

3. Доводят раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

4. В стаканчик для титрования, содержащий 30 мл ацетона (или изопропилового спирта), точно отбирают с помощью пипетки такой объем анализируемого раствора, чтобы на титрование каждой из кислот (в режиме предварительного титрования) затрачивалось около 5 мл рабочего спиртового раствора щелочи.

2-й этап

1. Выполняют несколько титрований (в режиме точного титрования).

2. Рассчитывают содержание соляной и уксусной кислот в контрольной задаче.

3. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. На чем основан потенциометрический метод анализа?

2. Какие функции выполняют индикаторный электрод и электрод сравнения?

3. Как устроен и функционирует стеклянный электрод?

4. Какие преимущества имеет метод потенциометрического титрования по сравнению с прямой потенциометрией?

5. В чем суть метода потенциометрического определения кислот?

6. Как определяют точку эквивалентности в методе потенциометрического титрования?

7. Как определяют количество соляной и уксусной кислот при совместном присутствии их в растворе?

6.2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Фотометрический анализ включает *спектрофотометрию*, *фотоколориметрию* и визуальную фотометрию, которую обычно называют *колориметрией*.

Каждое вещество поглощает определенные (характерные только для него) длины волн, т. е. *длина волны* поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества, и на этом основан качественный анализ по светопоглощению.

Основой количественного фотометрического анализа является закон Бугера – Ламберта – Бера

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon lc}, \quad (6.1)$$

где I_0 , I – интенсивности потоков света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него; c – концентрация вещества, моль/л; l – толщина светопоглощающего слоя, см; ε – молярный коэффициент светопоглощения, л/моль · см.

Из уравнения (6.1) следует $(I/I_0) = 10^{-\varepsilon lc}$, откуда

$$\lg(I/I_0) = -\varepsilon lc, \text{ или } -\lg(I/I_0) = D = \varepsilon lc,$$

где D – оптическая плотность раствора.

Часто используют также величину, называемую пропусканием, T :

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

Пропускание связано с оптической плотностью раствора соотношением

$$-\lg T = -\lg(I/I_0) = D. \quad (6.2)$$

Из уравнений (6.1) и (6.2) получается еще одно выражение для закона Бугера – Ламберта – Бера

$$D = \varepsilon lc. \quad (6.3)$$

Графически зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества, если выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера, выражается прямой. Теоретически график должен представлять собой прямую линию, выходящую из начала координат, тангенс угла наклона которой к оси концентрации равен ε (рис. 18, прямая 1). Однако чаще график имеет вид, как на рис. 18, прямая 2. D_0 называется холостым определением, или холостым опытом. Основными причинами его возникновения являются:

- наличие примесей определяемого вещества в растворителях и реактивах;

- наличие окрашенных примесей в реагентах;

- поглощение света (частичное) самим реагентом.

Последний случай характеризуется близостью спектров поглощения реагента и образующегося соединения и наиболее часто встречается в фотометрии водных растворов. В таких случаях говорят о низкой контрастности фотометрической реакции.

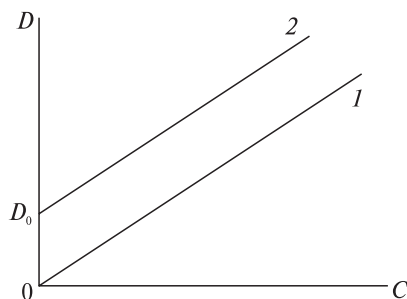


Рис. 18. Зависимость оптической плотности от концентрации:
1 — теоретическая; 2 — при наличии поглощающих примесей

Для устранения ошибок холостого опыта как непостоянной величины применяют следующее: в качестве раствора сравнения используют не чистый растворитель, а с реагентом, но без пробы анализируемого вещества. В этом случае раствор сравнения слегка окрашен и, как правило, имеет оптическую плотность, равную D_0 .

Часто градуировочный график отклоняется от прямой линии в области высоких концентраций. Это ухудшает точность определения. Причиной таких отклонений может служить протекание фотометрических реакций не до конца.

Возможности современных измерительных приборов таковы, что позволяют измерять величину D от 0,02 до 3,0. Однако для получения удовлетворительных по точности результатов значения измеряемой оптической плотности должны находиться в пределах $0,05 < D < 1,0$.

Для определения концентрации анализируемого вещества наиболее часто применяют методы молярного коэффициента светопоглощения и градуировочного графика.

Фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве *аддитивности оптической плотности*:

$$D_{\text{см}} = D_1 + D_2 + \dots + D_n$$

или

$$D_{\text{см}} = l(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n),$$

где $D_{\text{см}}$ — оптическая плотность смеси; D_1 , ε_1 , c_1 — соответственно оптическая плотность, молярный коэффициент светопоглощения и

концентрация первого компонента смеси; D_2 , ϵ_2 , c_2 — те же величины для второго компонента смеси и т. д.

Расчет концентрации веществ, находящихся в смеси, может быть выполнен либо графическим, либо аналитическим методом.

Общие рекомендации по выполнению лабораторных работ

При выполнении работ необходимо:

- строго следовать методике приготовления растворов (соблюдать порядок сливания реагентов, поддерживать нужную кислотность);

- выполнять правила приготовления растворов, отбора аликвот, измерения объемов и пр.;

- соблюдать чистоту кювет для измерения светопоглощения. Перед заполнением кювету ополаскивают небольшой порцией исследуемого раствора во избежание его разбавления остатками воды после промывания кюветы;

- кювету заполнять до такого уровня, чтобы весь световой поток проходил через слой раствора. Кюветы устанавливают в строго определенное положение во избежание «кюветной» ошибки;

- ознакомиться с описанием прибора и порядком измерений;

- по окончании работы выключить прибор, вымыть посуду и кюветы и сдать их лаборанту. Привести в порядок рабочее место.

Работа на фотоэлектроколориметре

Прибор предназначен для измерения оптической плотности растворов в пределах от 0 до 1,3; большие оптические плотности измеряются менее точно.

Принцип работы фотоэлектроколориметров состоит в сравнении интенсивности потоков света, прошедшего через растворитель (I_0) и через исследуемый раствор (I).

При проведении фотометрического анализа предварительно изучают спектральную характеристику раствора; по максимуму светопоглощения выбирают оптимальную длину волны λ и светофильтр. Окраска светофильтра должна дополнять окраску анализируемого раствора до белой.

Как известно, ощущение цвета возникает в результате воздействия на зрительный нерв электромагнитного излучения с длинами волн 380—760 нм (так называемая видимая часть спектра). Суммарное

действие электромагнитных излучений во всем указанном интервале вызывает ощущение белого цвета. При отсутствии в видимой части спектра определенного интервала длин волн возникнет ощущение цветности. Если вещество поглощает луч какого-либо цвета (назовем его спектральным), оно окрашивается в так называемый дополнительный цвет. Именно он возникает в зрительном аппарате, если из белого луча изымается спектральный цвет. Например, если вещество поглощает свет с длиной волны 590 нм (желтый), то оно окрашено в синий цвет (425 нм).

В соответствии с вышесказанным цвет светофильтра должен являться дополнительным по отношению к окраске раствора (табл. 14).

Таблица 14

Соотношение окраски растворов и характеристики светофильтров

Окраска раствора	Поглощаемая длина волны, нм	Цвет светофильтра	Длина волны пропускаемого света, нм
Зеленовато-желтая	400	Фиолетовый	400–430
Желтая	425	Синий	420–450
Оранжевая	450	Зеленовато-синий	430–460
Красная	490	Синевато-зеленый	460–500
Пурпурная	510	Зеленый	490–530
Фиолетовая	530	Зеленовато-желтый	520–550
Синяя	590	Желтый	590
Сине-зеленая	640	Красный	600–650

Работа на фотоэлектроколориметре осуществляется согласно инструкции к прибору.

Лабораторная работа № 2

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Железо (атомный вес 55,85) находится в растворах в виде двух- и трехзарядных ионов. Более устойчивы соединения Fe(III) . Fe(OH)_2 осаждается при pH 7,5, а Fe(OH)_3 — при pH 2–3. Обе гидроокиси не проявляют кислых свойств.

Соединения Fe(II) близки по свойствам к солям никеля и цинка, образуют устойчивые цианидные, салицилатные, сульфосалицилатные, ацетатные и гидроксокомплексы.

Fe(III) образует устойчивые фосфатные, фторидные, цианидные, оксалатные, салицилатные, сульфосалицилатные, цитратные, сульфатные и гидроксокомплексы.

Роданид-ионы взаимодействуют при pH 0,6–1,8 с ионами железа с образованием окрашенных в красный цвет комплексов. Эта реакция давно используется для определения содержания трехвалентного железа или общего содержания железа в растворе после окисления Fe(II) в Fe(III). В результате реакции ступенчатого образования комплексов в растворе могут существовать комплексы $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ и т. д. до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Преобладание в растворе того или другого комплекса зависит от концентрации реагентов и pH среды. Комплексы с большим числом лигандов интенсивнее окрашены в красный цвет, причем с увеличением концентрации роданида наблюдается усиление окраски. Кислотность водного раствора должна быть достаточной для того, чтобы не допустить гидролиза ионов железа, который начинается уже при pH 2–3. Однако раствор не должен быть слишком кислым, так как это приведет к снижению концентрации ионов SCN^- . Оптимальная кислотность раствора соответствует 0,05–0,2 М раствором соляной или хлорной кислот.

Окраска водных растворов роданидных комплексов железа неустойчива во времени. Уже через 30 мин интенсивность окраски снижается на несколько процентов, а через 6 ч интенсивность окраски уменьшается наполовину. Поэтому *готовить калибровочные и исследуемые растворы, а также проводить измерения следует одновременно*. Уменьшение интенсивности окраски растворов объясняется восстанавливающим действием роданидов на Fe(III).

Для получения воспроизводимых и точных результатов следует обеспечить постоянство концентрации (желательно большой) роданид-ионов во всех растворах. При соблюдении этого условия растворы роданидных комплексов железа подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера в широком диапазоне концентраций железа. Выбрав светофильтр и фотометрируя анализируемый раствор, можно точно определить концентрацию ионов железа по предварительно построенному градуировочному графику.

Оборудование и реактивы

- 1) фотоэлектроколориметр;
- 2) стеклянная кювета (1 см) – 2 шт.;
- 3) стандартный раствор соли Fe(III), содержащий 0,1 мг/мл железа;

- 4) раствор азотной кислоты (1 : 1);
- 5) роданид аммония или калия, 10 % раствор;
- 6) мерная колба вместимостью 50 мл — 6 шт.;
- 7) пипетка вместимостью 5 мл — 1 шт.

Порядок выполнения работы

1-й этап. Приготовление калибровочных и анализируемых растворов.

1. Для нахождения зависимости между оптической плотностью и концентрацией раствора $Fe(III)$ готовят калибровочные растворы. Для этого в каждую из пяти мерных колб (№ 1–5) вместимостью 50 мл вносят пипеткой объем стандартного раствора соли $Fe(III)$ в соответствии с табл. 15.

Таблица 15

**Приготовление калибровочных и анализируемого раствора
и результаты измерений**

Номер колбы	1	2	3	4	5	6 (задача)
Объем стандартного раствора соли $Fe(III)$, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	0
Концентрация соли $Fe(III)$ в полученном растворе, мг/мл	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	x
Объем раствора азотной кислоты, мл	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Объем раствора роданида аммония (калия), мл	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Оптическая плотность						

2. Для определения содержания $Fe(III)$ в растворе в мерную колбу на 50 мл (№ 6) получают у лаборанта раствор неизвестной концентрации соли $Fe(III)$.

3. В каждую из колб добавляют 1 мл азотной кислоты и 5 мл раствора роданида аммония (калия) (см. табл. 15), доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2-й этап. Построение спектра поглощения раствора и выбор светофильтра.

Спектром поглощения называют зависимость оптической плотности раствора от длины волны поглощаемого света (рис. 19).

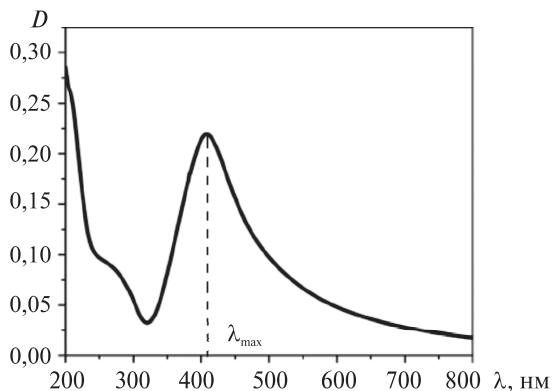


Рис. 19. Спектр поглощения

Необходимо выбрать такой светофильтр, чтобы поглощение света раствором роданидных комплексов железа было максимальным. Для нахождения оптимального диапазона длин волн, при которых следует проводить измерения, т. е. светофильтра, строят спектр поглощения одного из растворов. Для этого:

1. Раствор колбы № 5 помещают в одну кювету, во вторую кювету помещают дистиллированную воду и измеряют оптическую плотность раствора в диапазоне длин волн 400–590 нм, т. е. при 400, 450, 500, 550 и 590 нм.

2. Полученные данные заносят в журнал в виде таблицы.

Длина волны, нм	400	450	500	550	590
Оптическая плотность					

3. Согласно полученным данным строят график зависимости оптической плотности от длины волны (спектр поглощения).

4. По графику определяют диапазон длин волн, при котором наблюдается максимальное поглощение λ_{\max} .

3-й этап. Построение градуировочного графика и анализ образцов.

1. При светофильтре с диапазоном длин волн, соответствующем λ_{\max} , фотометрируют все калибровочные растворы (№ 1–5) и исследуемый раствор (№ 6).

2. Полученные данные заносят в табл. 15.

3. Строят калибровочный график в осях оптическая плотность (ось ординат) – концентрация железа, мг/мл (ось абсцисс).

4. По калибровочному графику находят концентрацию железа в анализируемом растворе (№ 6).

5. Рассчитывают массу железа (в мг) в исследуемом растворе по формуле

$$m(\text{мг}) = C(\text{Fe}) \cdot V,$$

где $C(\text{Fe})$ – концентрация соли железа, найденная по калибровочному графику (мг/мл); V – объем мерной колбы, равный 50 мл.

6. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. На чем основан фотометрический метод анализа?

2. В каких координатах строят кривую светопоглощения (спектр) вещества?

3. Какие экспериментальные данные нужны для построения градуировочного графика?

4. Сформулируйте закон Бугера – Ламберта – Бера. Дайте определение оптической плотности, коэффициента пропускания, молярного коэффициента светопоглощения.

5. На чем основано фотометрическое определение ионов Fe^{3+} роданидным методом?

6. Как определяют длину волны максимума светопоглощения?

6.3. ПЛАМЕННЫЙ ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ

Методы анализа, основанные на измерении какого-либо излучения определяемым веществом, носят название *эмиссионные*. Эта группа методов основана на измерении длины волны испускаемого излучения и его интенсивности.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и ре-

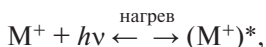
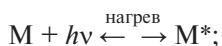
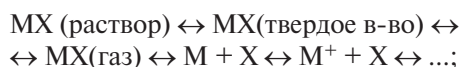
гистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов. В качестве источника атомизации используют пламя, электрическую дугу, индуктивно связанную плазму. Пламя — самый низкотемпературный источник атомизации и возбуждения. Достижимые в пламени температуры оптимальны для определения лишь наиболее легко атомизируемых и возбудимых элементов — щелочных и щелочно-земельных металлов. Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных — до 10^{-7} % масс.

Выбор необходимой температуры пламени зависит от индивидуальных свойств определяемых веществ.

Пламенный эмиссионный анализ — разновидность эмиссионного спектрального анализа, в котором в качестве источника возбуждения используется пламя.

Для получения спектров испускания элементов, содержащихся в образце, анализируемый раствор вводят в пламя, где происходит испарение раствора, атомизация вещества, возбуждение атомов и переход их в основное энергетическое состояние, сопровождающийся испусканием квантов света.

Когда анализируемое вещество MX в виде аэрозоля попадает в пламя, оно претерпевает следующие превращения:



где M^* — возбужденное состояние определяемого элемента M .

На первой стадии происходит испарение используемого растворителя и образуются молекулярные формы ранее растворенных веществ в кристаллическом состоянии. Затем происходит процесс распада молекул анализируемых веществ. При достаточно низких температурах молекулы распадаются на атомы, при более высоких температурах может происходить процесс ионизации образовавшихся атомов, а при очень высоких температурах могут образовываться голые ядра и электронный газ.

На стадии атомизации атомарные частицы за счет столкновения друг с другом либо за счет поглощения квантов излучения возбуждаются.

Возбуждение — переход некоторых электронов атома на более высокий энергетический уровень. В возбужденном состоянии атомы

живут недолго (10^{-5} – 10^{-8} с), потом они возвращаются в исходное состояние, испуская при этом квант энергии. Этот квант энергии, испускаемой возбужденным атомом, и есть измеряемый аналитический сигнал, величина которого прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента (при определенных условиях).

Излучение пламени поступает в монохроматор, где оно разлагается на отдельные спектральные линии. При упрощенном применении метода светофильтром выделяется определенная линия. Интенсивность выбранных линий, которые являются характеристическими для определяемого элемента, регистрируется с помощью фотоэлемента или фотоумножителя, соединенного с измерительным прибором. **Качественный анализ** проводится по положению линий в спектре, а интенсивность спектральной линии характеризует количество вещества.

При определенных условиях интенсивность излучения прямо пропорциональна числу возбужденных частиц, а значит, и концентрации определяемого элемента в пробе. Поэтому между интенсивностью испускания и концентрацией определяемого элемента существует прямо пропорциональная зависимость

$$I = aC. \quad (6.4)$$

Таким образом, интенсивность эмиссионной спектральной линии может быть использована в качестве аналитического сигнала для определения концентрации элемента. Коэффициент a в уравнении (6.4) является сугубо эмпирической величиной, зависящей от условий процесса.

Пламенный вариант метода основан на том, что определяемое вещество в виде аэрозоля вместе с используемым растворителем попадает в пламя газовой горелки. В пламени с анализируемым веществом протекает целый ряд реакций и возникает излучение, характерное только для исследуемого вещества и являющееся в данном случае аналитическим сигналом.

Количественный анализ в пламенной фотометрии основывается на измерении зависимости интенсивности излучения от концентрации ионов металла в растворе. При стабильной работе прибора зависимость между концентрацией вещества в пробе и величиной отсчета (сила тока) на приборе имеет линейную природу.

В пламенной фотометрии применяют два типа приборов:

- пламенные фотометры;
- пламенные спектрофотометры.

В первых приборах спектральная линия выделяется с помощью светофильтра. На фотометрах определяют небольшое количество элементов: калий, натрий, литий, кальций и другие щелочные и щелочно-земельные металлы. Фотометры имеют маленькую разрешающую способность и позволяют анализировать простые по составу вещества.

В пламенных спектрофотометрах выделенный свет раскладывается с помощью призмы или дифракционной решетки. В спектре выделяют необходимую спектральную линию (с помощью щели). Спектрофотометры дают возможность анализировать большое число элементов, имеют высокую чувствительность и селективность.

Методика анализа состоит в следующем:

- подготовка образца к анализу (растворение);
- введение раствора в пламя;
- выделение аналитической спектральной линии атомов анализируемого элемента;
- измерение интенсивности спектральной линии;
- расчет концентрации вещества в пробе.

Концентрации веществ в растворе определяют следующими методами:

- градуировочного графика;
- добавок;
- сравнения (а иногда с ограниченными растворами).

Чаще всего используется метод градуировочного графика, который строится по серии стандартных растворов в координатах: сила тока (I , мкА) – концентрация (C , мкг/мл).

Метод пламенной фотометрии с успехом применяется для определения K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в биологических жидкостях и субстратах; в фармацевтических препаратах.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ И НАТРИЯ В РАСТВОРЕ

При выполнении лабораторной работы следует строго соблюдать основные правила техники безопасности работ с горючим газом.

Указания по технике безопасности:

1. При обнаружении неисправности в работе прибора или утечки бытового газа из магистралей немедленно отключить подачу газа

к пламенному фотометру (перекрыть вентили на панели управления и газовом баллоне) и через 3–5 мин отключить подачу воздуха компрессором, отключить подачу напряжения к фотометру и проветрить помещение. Затем проинформировать о случившемся дежурного лаборанта и приступить к устранению повреждения.

2. Если по какой-либо причине пламя горелки погасло, немедленно отключить подачу газа к пламенному фотометру (перекрыть вентили «ГАЗ» на панели управления и баллоне) и через 3–5 мин восстановить работу пламенной горелки.

○ Все работы с пламенным фотометром следует проводить только после полного приготовления набора калибровочных и анализируемых растворов.

○ Включает и выключает пламенный фотометр дежурный лаборант!

Оборудование и реактивы

- 1) пламенный фотометр;
- 2) стандартный раствор с содержанием хлорида калия 1 г/л и хлорида натрия 1 г/л;
- 3) мерная колба вместимостью 100 мл — 6 шт.;
- 4) пипетка вместимостью 10 мл — 1 шт.

Порядок выполнения работы

1-й этап

1. В мерную колбу на 100 мл получают у лаборанта задачу — раствор, содержащий ионы калия и натрия.

2. Полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

2-й этап. Приготовление растворов для построения градуировочных графиков.

Работа на пламенном фотометре проводится согласно инструкции к прибору.

1. В мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают 2, 4, 6, 8 и 10 мл стандартного раствора (табл. 16), доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

**Приготовление калибровочных и анализируемого раствора
и результаты измерений**

Номер колбы	1	2	3	4	5	6 (задача)
Объем стандартного раствора, мл	2	4	6	8	10	0
Концентрация NaCl и KCl в калибровочных растворах, г/л	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	x
<i>Определение Na⁺</i> Сила тока, μA						
<i>Определение K⁺</i> Сила тока, μA						

2. Для построения градуировочного графика часть калибровочных растворов для фотометрирования, а также часть анализируемого раствора помещают в пенициллиновые флаконы с номерами, соответствующими номерам колб.

3. Стрелку переключения светофильтров устанавливают против определяемого элемента (K^+ или Na^+).

4. Устанавливают стрелку гальванометра на деление 0, распыляя через капилляр дистиллированную воду (см. инструкцию к прибору).

5. Распыляют стандартный раствор анализируемого элемента максимальной концентрации, устанавливают стрелку гальванометра на деление 100.

6. Еще раз по дистиллированной воде проверяют нулевое деление стрелки и при необходимости повторяют п. 5.

7. Фотометрируют калибровочные растворы. Полученные значения силы тока заносят в табл. 16.

8. Фотометрируют исследуемый раствор. Если при измерении стрелка гальванометра отклоняется более чем на 100 делений, необходимо разбавить раствор в 5–100 раз.

9. Устанавливают нужный диапазон для измерения концентрации второго компонента. Для этого стрелку переключения светофильтров ставят против определяемого элемента (Na^+ или K^+).

10. Повторяют действия п. 4–8.

11. На основании полученных данных строят градуировочные графики (для K^+ и для Na^+) в координатах: $Y (\mu\text{A} - \text{число делений}) = f(X)$; (C – концентрация стандартного раствора, г/л).

12. По градуировочным графикам находят концентрацию (в г/л) хлоридов натрия и калия в анализируемом растворе.

13. Рассчитывают массу хлорида натрия и хлорида калия в выданной пробе по формуле

$$m = \frac{C \cdot 1000}{V} \text{ (мг)},$$

где C – концентрация KCl (NaCl), найденная по градуировочному графику (г/л); V – объем мерной колбы, равный 100 мл.

14. Рассчитывают относительную погрешность определения.

Вопросы для контроля

1. Сущность эмиссионных методов анализа.
2. Пламенная фотометрия как разновидность атомно-эмиссионной спектроскопии.
3. Какие процессы протекают в пламени горелки?
4. На чем основан количественный анализ в пламенной фотометрии?
5. Какие экспериментальные данные нужны для построения градуировочного графика?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основной

Васильев, В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. / В. П. Васильев. — М., 1989. — Ч. 1.

Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. — М., 2011.

Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Ю. А. Золотов. — М., 2001.

Кристиан, Г. Аналитическая химия : в 2 ч. / Г. Кристиан. — М., 2009. — Ч. 1, 2.

Основы аналитической химии : в 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. — М., 2010. — Т. 1.

Петрухин, О. М. Аналитическая химия / О. М. Петрухин. — М., 1993.

Дополнительный

Алексеев, В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. — М., 1972.

Алексеев, В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. — М., 1973.

Основы аналитической химии. Часть 2: Количественный анализ : учеб.-метод. пособие / Г. Н. Шрайбман, О. Н. Булгакова, Н. В. Иванова ; ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет». — Кемерово : Участок оператив. полиграфии, 2008.

Пилипенко, А. Т. Аналитическая химия : в 2 кн. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. — М. : Химия, 1990. — Кн. 1.

Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. / Ю. Я. Харитонов. — М., 2001. — Кн. 1.

Янсон, Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. — М., 1987.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Значения t при различной доверительной вероятности

Число степеней свободы f	Численные значения коэффициента t		
	$P = 90 \%$	$P = 95\%$	$P = 99 \%$
1	6,31	12,7	63,66
2	2,92	4,30	9,93
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,02	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,90	2,37	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
20	1,73	2,09	2,85
40	1,68	2,02	2,70
60	1,67	2,00	2,66
∞	1,64	1,96	2,58

Таблица П2

Критические значения Q -критерия

n	Численные значения $Q_{\text{крит}}$		
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
4	0,76	0,83	0,93
5	0,64	0,71	0,82
6	0,56	0,63	0,74
7	0,51	0,57	0,68
8	0,47	0,53	0,63
9	0,44	0,49	0,60
10	0,41	0,47	0,57

Значения F-критерия для уровня значимости $\alpha = 0,05$

		f_2										
f_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	245,95	
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,43	
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,70	
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,86	
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,62	
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,94	
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,51	
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,22	
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,01	
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,85	
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,72	
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,62	
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,53	
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,46	
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,40	
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,35	
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,31	
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,27	
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,23	
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,20	

Константы ионизации (K_a) некоторых кислот при 25 °С

Название	Формула	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Азотистая	HNO_2	$5,62 \cdot 10^{-4}$		
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$		
Борная	H_3BO_3	$5,37 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-14}$	
Дихлоруксусная	CHCl_2COOH	$4,47 \cdot 10^{-2}$		
Лимонная	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$		
Монохлоруксусная	CH_2ClCOOH	$1,38 \cdot 10^{-3}$		
Муравьиная	HCOOH	$1,78 \cdot 10^{-4}$		
Мышьяковая	H_3AsO_4	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$5,13 \cdot 10^{-12}$
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,40 \cdot 10^{-12}$		
Салициловая	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-14}$	
Сернистая	H_2SO_3	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	
Сероводородная	H_2S	$8,91 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-19}$	
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$2,2 \cdot 10^{-1}$		
Угольная	H_2CO_3	$4,47 \cdot 10^{-7}$	$4,90 \cdot 10^{-11}$	
Уксусная	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$		
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,02 \cdot 10^{-10}$		
Фосфорная	H_3PO_4	$6,92 \cdot 10^{-3}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	$4,79 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$6,31 \cdot 10^{-4}$		
Хлорноватистая	HClO	$3,98 \cdot 10^{-8}$		
Шавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,62 \cdot 10^{-2}$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	

Таблица П5

Константы ионизации (K_b) некоторых оснований при 25 °С

Название	Формула	K_b
Аммиак	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$7,41 \cdot 10^{-10}$
Гидразин	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$8,71 \cdot 10^{-9}$
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,37 \cdot 10^{-4}$
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,16 \cdot 10^{-14}$
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,92 \cdot 10^{-4}$
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4,57 \cdot 10^{-4}$
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,70 \cdot 10^{-9}$
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$
Триэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,62 \cdot 10^{-4}$
Этаноламин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$4,47 \cdot 10^{-4}$

Произведение растворимости (K_s) некоторых электролитов при 25 °C

Вещество	K_s	Вещество	K_s	Вещество	K_s
AgBr	$5,35 \cdot 10^{-13}$	CoCO ₃	$2,8 \cdot 10^{-10}$	MgCO ₃	$6,82 \cdot 10^{-6}$
AgCN	$5,97 \cdot 10^{-17}$	CoC ₂ O ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$	MgC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	$4,83 \cdot 10^{-6}$
Ag ₂ CO ₃	$8,46 \cdot 10^{-12}$	Co(OH) ₂	$5,92 \cdot 10^{-15}$	MgF ₂	$5,16 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$5,40 \cdot 10^{-12}$	CoS	$1,8 \cdot 10^{-20}$	Mg(OH) ₂	$5,61 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$	Cr(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-30}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,04 \cdot 10^{-24}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,12 \cdot 10^{-12}$	CuBr	$6,27 \cdot 10^{-9}$	MnCO ₃	$2,24 \cdot 10^{-11}$
AgI	$8,52 \cdot 10^{-17}$	CuCN	$3,47 \cdot 10^{-20}$	Mn(OH) ₂	$2,3 \cdot 10^{-13}$
Ag ₂ O(Ag ⁺ , OH ⁻)	$2,0 \cdot 10^{-8}$	CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	MnS	$1,1 \cdot 10^{-13}$
Ag ₃ PO ₄	$8,89 \cdot 10^{-17}$	CuC ₂ O ₄	$4,43 \cdot 10^{-10}$	Ni(CN) ₂	$3,0 \cdot 10^{-23}$
AgSCN	$1,03 \cdot 10^{-12}$	CuCl	$1,72 \cdot 10^{-7}$	NiCO ₃	$1,42 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ SO ₄	$1,20 \cdot 10^{-5}$	CuI	$1,27 \cdot 10^{-12}$	Ni(IO ₃) ₂	$4,71 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃	$5,7 \cdot 10^{-32}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$	Ni(OH) ₂	$5,48 \cdot 10^{-16}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	Cu ₂ S	$2,3 \cdot 10^{-48}$	Ni ₃ (PO ₄) ₂	$4,74 \cdot 10^{-32}$
Ba(BrO ₃) ₂	$2,43 \cdot 10^{-4}$	CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$	NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$
BaCO ₃	$2,58 \cdot 10^{-9}$	CuSCN	$1,77 \cdot 10^{-13}$	PbBr ₂	$6,60 \cdot 10^{-6}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	FeCO ₃	$3,13 \cdot 10^{-11}$	PbCO ₃	$7,40 \cdot 10^{-14}$

BaCrO ₄	$1,17 \cdot 10^{-10}$	FeC ₂ O ₄	$2,1 \cdot 10^{-7}$	PbC ₂ O ₄	$7,3 \cdot 10^{-11}$
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	$2,55 \cdot 10^{-4}$	Fe(OH) ₂	$4,87 \cdot 10^{-17}$	PbCl ₂	$1,70 \cdot 10^{-5}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Fe(OH) ₃	$2,79 \cdot 10^{-39}$	PbCrO ₄	$7,4 \cdot 10^{-15}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	FePO ₄ · 2H ₂ O	$9,91 \cdot 10^{-16}$	PbF ₂	$3,3 \cdot 10^{-8}$
BiPO ₄	$1,3 \cdot 10^{-23}$	FeS	$3,4 \cdot 10^{-17}$	PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
BiI ₃	$7,71 \cdot 10^{-19}$	Hg ₂ Br ₂	$6,40 \cdot 10^{-23}$	Pb(OH) ₂	$1,43 \cdot 10^{-20}$
CaCO ₃	$3,36 \cdot 10^{-9}$	HgBr ₂	$6,2 \cdot 10^{-20}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	$2,32 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ CO ₃	$3,6 \cdot 10^{-17}$	PbS	$8,7 \cdot 10^{-29}$
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	Hg ₂ C ₂ O ₄	$1,75 \cdot 10^{-13}$	PbSO ₄	$2,53 \cdot 10^{-8}$
CaF ₂	$3,45 \cdot 10^{-11}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,43 \cdot 10^{-18}$	Sc(OH) ₃	$2,22 \cdot 10^{-31}$
CaHPO ₄	$2,2 \cdot 10^{-7}$	Hg ₂ F ₂	$3,10 \cdot 10^{-6}$	Sn(OH) ₂	$5,45 \cdot 10^{-27}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Hg ₂ I ₂	$5,2 \cdot 10^{-29}$	SnS	$3,0 \cdot 10^{-28}$
Ca(OH) ₂	$5,02 \cdot 10^{-6}$	HgI ₂	$2,9 \cdot 10^{-29}$	SrCO ₃	$5,60 \cdot 10^{-10}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,07 \cdot 10^{-33}$	HgO	$3,3 \cdot 10^{-26}$	SrF ₂	$4,33 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$4,93 \cdot 10^{-5}$	HgS _(K56)	$1,4 \cdot 10^{-45}$	ZnCO ₃	$1,46 \cdot 10^{-10}$
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ SO ₄	$6,5 \cdot 10^{-7}$	Zn(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-17}$
CdC ₂ O ₄ · 3H ₂ O	$1,42 \cdot 10^{-8}$	KClO ₄	$1,05 \cdot 10^{-2}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$
Cd(OH) ₂	$7,2 \cdot 10^{-15}$	KIO ₄	$3,71 \cdot 10^{-4}$	ZnS _(reke)	$7,9 \cdot 10^{-24}$
CdS	$6,5 \cdot 10^{-28}$	K ₂ PtCl ₆	$7,48 \cdot 10^{-6}$	ZnS _(K56)	$1,2 \cdot 10^{-25}$

Общие константы образования (β_n) некоторых комплексов

Комплекс	β_n	Комплекс	β_n
Аммиакаты			
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,7 \cdot 10^7$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,07 \cdot 10^{12}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,6 \cdot 10^6$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,0 \cdot 10^8$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^5$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^9$
Галогенидные комплексы			
$[\text{AgBr}_2]^-$	$2,2 \cdot 10^7$	$[\text{BiCl}_6]^{3-}$	$2,6 \cdot 10^6$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,1 \cdot 10^5$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$5,7 \cdot 10^{20}$
$[\text{AgI}_2]^-$	$5,5 \cdot 10^{11}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
$[\text{CuBr}_2]^-$	$7,7 \cdot 10^5$	$[\text{HgBr}_2]$	$2,1 \cdot 10^{17}$
$[\text{CuCl}_2]^-$	$3,1 \cdot 10^5$	$[\text{HgCl}_2]$	$1,7 \cdot 10^{13}$
$[\text{CuI}_2]^-$	$6,2 \cdot 10^8$	$[\text{HgI}_2]$	$6,6 \cdot 10^{23}$
Гидроксокомплексы			
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{33}$	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$7,7 \cdot 10^{29}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,7 \cdot 10^{18}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$	$2,5 \cdot 10^{34}$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{16}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{17}$
Цианидные комплексы			
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{21}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{42}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{24}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{41}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{35}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{31}$
Тиоцианатные комплексы			
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$1,7 \cdot 10^8$	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^3$
$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$3,3 \cdot 10^6$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{21}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$	$3,4 \cdot 10^4$	$[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^3$
Комплексы с ЭДТА			
AlY^-	$1,3 \cdot 10^{16}$	HgY^{2-}	$6,2 \cdot 10^{21}$
BaY^{2-}	$6,0 \cdot 10^7$	MgY^{2-}	$1,3 \cdot 10^9$
CaY^{2-}	$3,9 \cdot 10^{10}$	MnY^{2-}	$6,2 \cdot 10^{13}$
CdY^{2-}	$2,9 \cdot 10^{16}$	NiY^{2-}	$4,2 \cdot 10^{18}$
CuY^{2-}	$6,3 \cdot 10^{18}$	PbY^{2-}	$2,0 \cdot 10^{13}$
FeY^{2-}	$1,6 \cdot 10^{14}$	ZnY^{2-}	$2,5 \cdot 10^{16}$

Таблица П8

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E^0) некоторых полуреакций

Полуреакция	E^0 , В	Полуреакция	E^0 , В
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,7996	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,850
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,0713	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,792
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,2223	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{AgCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,545
$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,1522	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
$\text{Al}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,31	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,912	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,308	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,0873	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,423	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,695
$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,77	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,1262
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,95	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,142
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,345	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,1375
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,473	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7618
$\text{Fe}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,249

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Часть 1. ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, МЕТОДЫ, ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
1.1. Предмет аналитической химии. Принцип, метод и методика анализа	5
1.2. Структура и методы аналитической химии	6
1.3. Аналитические реакции: чувствительность, селективность, способы проведения	9
Часть 2. ПОГРЕШНОСТИ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА	14
2.1. Аналитический сигнал. Методы расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала	14
2.2. Погрешности измерений	17
2.3. Статистическая обработка результатов	19
Часть 3. ОБЩИЕ ПРАВИЛА И ТЕХНИКА РАБОТЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	29
3.1. Организация рабочего места и техника безопасности	29
3.2. Оборудование и посуда. Правила выполнения основных операций	32
Часть 4. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	35
4.1. Техника выполнения химических реакций качественного полумикроанализа	35
4.2. Аналитические классификации катионов	38
<i>Лабораторная работа № 1. Изучение свойств катионов</i> I и II аналитических групп	43
<i>Лабораторная работа № 2. Систематический анализ смеси катионов</i> I и II аналитических групп	49
<i>Лабораторная работа № 3. Изучение свойств катионов</i> III аналитической группы	52
<i>Лабораторная работа № 4. Систематический анализ смеси катионов</i> III аналитической группы	65

<i>Лабораторная работа № 5. Изучение свойств катионов</i>	
IV и V аналитических групп	70
<i>Лабораторная работа № 6. Изучение свойств анионов</i>	
I—III аналитических групп	84
<i>Лабораторная работа № 7. Систематический анализ смеси анионов</i>	
I—III аналитических групп	99
4.3. Разделение и обнаружение катионов методом	
бумажной хроматографии	104
<i>Лабораторная работа № 8. Анализ смеси катионов методом</i>	
бумажной хроматографии	107
Часть 5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	108
5.1. Гравиметрический метод анализа	108
5.2. Техника основных операций в гравиметрическом анализе	110
<i>Лабораторная работа № 1. Определение бария</i>	118
<i>Лабораторная работа № 2. Определение кристаллизационной</i>	
воды в медном купоросе	120
5.3. Титриметрический метод анализа	122
5.3.1. Кислотно-основное титрование	132
<i>Лабораторная работа № 3. Стандартизация раствора</i>	
соляной кислоты	132
<i>Лабораторная работа № 4. Определение массы гидроксида</i>	
натрия	133
<i>Лабораторная работа № 5. Определение временной</i>	
жесткости воды	134
<i>Лабораторная работа № 6. Определение карбонат-ионов</i>	
и щелочи при совместном присутствии	135
<i>Лабораторная работа № 7. Определение соляной</i>	
и борной кислот при совместном присутствии	137
<i>Лабораторная работа № 8. Определение аммиака</i>	
в солях аммония	138
5.3.2. Окислительно-восстановительное титрование	140
5.3.2.1. Перманганатометрия	140
<i>Лабораторная работа № 9. Стандартизация раствора</i>	
перманганата калия	141
<i>Лабораторная работа № 10. Определение железа</i>	
в соли Мора	142
5.3.2.2. Бихроматометрия	143
<i>Лабораторная работа № 11. Определение железа</i>	
в соли Мора	144
5.3.2.3. Иодометрия	145
<i>Лабораторная работа № 12. Стандартизация раствора</i>	
тиосульфата натрия	146
	191

<i>Лабораторная работа № 13. Определение меди</i>	147
<i>Лабораторная работа № 14. Определение сульфитов</i>	148
<i>Лабораторная работа № 15. Определение</i> хлороводородной кислоты	149
5.3.3. Комплексонометрическое титрование	151
<i>Лабораторная работа № 16. Стандартизация раствора ЭДТА</i>	153
<i>Лабораторная работа № 17. Определение кальция и магния</i> при совместном присутствии.....	154
<i>Лабораторная работа № 18. Определение общей жесткости</i> воды	155
Часть 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	157
6.1. Потенциометрия	158
<i>Лабораторная работа № 1. Потенциометрическое определение</i> кислот	162
6.2. Фотометрический анализ	166
<i>Лабораторная работа № 2. Фотометрическое определение железа</i> в виде роданидных комплексов	170
6.3. Пламенный эмиссионный анализ	174
<i>Лабораторная работа № 3. Определение содержания калия и натрия</i> в растворе	177
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	181
ПРИЛОЖЕНИЕ	182

Учебное издание

Мельситова Инна Владимировна

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*

Художник обложки *Т. Ю. Таран*

Технический редактор *Л. В. Жаборовская*

Компьютерная верстка *О. В. Гасюк*

Корректор *Л. С. Мануленко*

Подписано в печать 27.06.2019. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.

Цифровая печать. Усл. печ. л. 11,16. Уч.-изд. л. 12,7.

Тираж 100 экз. Заказ 468.

Белорусский государственный университет.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.

Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие

«Издательский центр Белорусского государственного университета».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.

Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.