

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРАКТИКУМ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ
ЗАНЯТИЙ**

Учебно-методическое пособие
Направление подготовки – 18.03.01 Химическая технология
Квалификация (степень) выпускника бакалавр
Невинномысск, 2016

2

УДК 543
ББК 24.4
М 69

Печатается по решению УМС
Северо-Кавказского федерального
университета

Рецензенты: доцент кафедры химической технологии, машин и аппаратов химических производств, канд. хим. наук *А.Л. Проскурнин*; д-р техн. наук, доцент, зав. кафедрой технологии наноматериалов СКФУ

А.В. Серов

С.А. Лищенко

М 69 Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Практикум для лабораторных занятий: учебно-методическое пособие / – Ставрополь: Изд-во СКФУ, 2018. – 182 с.

Пособие подготовлено в соответствии с программой дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», разработанной в соответствии с требованиями ФГОС ВО направления подготовки бакалавров. Последовательно изложены основы теории в соответствии с темой занятия, порядок проведения лабораторных работ, перечень контрольных вопросов для самоподготовки. Содержит основные теоретические вопросы, с расчетами по разделам изучаемого теоретического материала, вынесенным на лабораторные занятия, а также список рекомендуемой литературы. Предназначено для прочного усвоения студентами основных понятий и теорий аналитической химии, овладения техникой химических расчетов студентов подготовки (18.03.01) всех форм обучения.

УДК 543
ББК 24.4

© Лищенко С.А.,
2016

© ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», 2016

3

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	7
1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ	7
1.1 Техника разделения и идентификации катионов в полумикрометоде	11
качественных исследований	11
1.2 Общие правила работы и техника безопасности.....	13

2

1.3 Введение лабораторного журнала	14
2 АНАЛИЗ КАТИОНОВ	15
2.1 I Аналитическая группа катионов	16
2.2 II Аналитическая группа катионов	20
2.3 III Аналитическая группа катионов.....	26
2.4 IV Аналитическая группа катионов.....	35
2.5 V Аналитическая группа катионов	41
2.6 VI Аналитическая группа катионов.....	52
3 АНАЛИЗ АНИОНОВ	54
3.1 Проведение предварительных испытаний	56
3.2 Обнаружение некоторых анионов дробным методом из отдельных порций раствора	58
3.3 Систематический ход анализа смеси анионов I аналитической группы	60
3.4 Систематический ход анализа смеси анионов II аналитической группы.....	64
4 АНАЛИЗ СУХОЙ СОЛИ	68
4.1 Предварительные испытания	69
4.2 Систематический ход анализа исследуемой соли.....	72
Раздел 2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	75
1 ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	82
1.1 Метод протолитического титрования	82
1.2 Метод комплексонометрического титрования.....	91
1.3 Метод редоксметрического титрования.....	97
1.3.1 Перманганатометрия	97
1.3.2 Йодометрическое титрование.....	101
2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	104
2.1 Оптические методы измерений.....	105
2.1.1 Фотометрический анализ	106
2.1.2 Рефрактометрические измерения	121
2.1.3 Фотометрия пламени.....	127
2.2 Электрохимические методы анализа.....	135
2.2.1 Потенциометрический метод анализа	135
2.2.2 Кондуктометрический метод анализа.....	157
ПРИЛОЖЕНИЯ	169
ЛИТЕРАТУРА	Ошибка! Закладка не определена.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия является фундаментальной химической наукой о методах определения химического состава вещества и его структуры и имеет важное научное и практическое значение.

Предметом аналитической химии является разработка методов анализа, практическое выполнение анализов, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов. Аналитическая химия играет огромную роль в научно-техническом прогрессе и в значительной степени способствует развитию многих естественных наук: геологии, геохимии, минералогии, физики, биологии, агрохимии, а также металлургии, фармацевтической, лакокрасочной, нефтехимической промышленности. Ни одно современное химическое исследование не может обойтись без применения методов аналитической химии, ведь для многих технологических процессов существенное значение имеет контроль производства.

Учебное пособие выполнено на современном научном уровне и рассчитано на студентов, обладающих достаточной подготовкой по разделам общей и неорганической химии, физики и математики.

При подготовке этого издания были учтены основные изменения в программе курса и тенденции ее развития. Было учтено также стремление усилить общую практическую подготовку химика-технолога. Последовательность разделов соответствует строгой логической структуре курса: качественный и количественный анализ, широко используемые в химической, и не только, промышленности. Предлагаемое авторами учебное пособие состоит из 2 разделов, материал которых используется при подготовке и проведении лабораторных занятий. В конце каждой темы занятия представлены вопросы для контроля знаний студента.

Авторы надеются, что при овладении материала данного учебного пособия, химик-технолог сможет использовать полученные компетенции при дальнейшем обучении, используя методы качественного и количественного химического анализа, а также теоретические основы и принципы физикохимических методов анализа при контроле химико-технологических процессов и методы метрологической обработки результатов анализа.

Содержание учебного пособия соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования к содержанию дисциплины «Аналитическая химия и физикохимические методы анализа» для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология».

Методы анализа классифицируются:

- 1 по объектам анализа – неорганический и органический;
- 2 по цели – качественный и количественный;
- 3 по способу выполнения – химические, физические и физикохимические методы;
- 4 по массе пробы – макро-; полумикро-; микро- ; ультрамикроанализ.

В данном учебном пособии будут рассмотрены неорганический качественный и количественный анализ полумикрометодом, химические и физикохимические.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Дисциплина «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» ставит своей целью освоение студентами современных методов анализа веществ и их применение для решения народно-хозяйственных задач.

Задачами курса являются:

- формирование у студентов химического мышления; – прочное усвоения студентами основных понятий и теорий аналитической химии;
- овладение техникой химических расчетов; – выработка навыков самостоятельного выполнения лабораторных экспериментов и умение оценить полученные результаты; – осмысление роли качественных и количественных измерений в науке и технике.

ТРЕБОВАНИЯ К УРОВНЮ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

В результате освоения материала всех разделов пособия по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» ООП студент приобретает следующие компетенции:

ОК-7

Знать: основные этапы качественного и количественного химического анализа; теоретические основы и принципы физико-химических методов анализа; методы метрологической обработки результатов анализа

Уметь: выполнять основные операции химического анализа; использовать основные химические законы, термодинамические справочные данные и количественные соотношения химии для решения профессиональных задач; выбирать метод анализа для заданной задачи и проводить статистическую обработку результатов аналитических определений.

Владеть: методами проведения физико-химических измерений и метрологической оценки результатов

ОПК-1

Знать: основные законы естественнонаучных дисциплин

Уметь: использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности

Владеть: способностью и готовностью использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности

ОПК-2

Знать: о современной физической картине мира, пространственно-временных закономерностях, строении вещества

Уметь: использовать знания о современной физической картине мира, пространственно-временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы

Владеть: готовностью использовать знания о современной физической картине мира, пространственно-временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы

ОПК-3

Знать: строение вещества, природу химической связи в различных классах химических соединений

Уметь: использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств

материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире

Владеть: готовностью использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире

ПК-10

Знать: анализ сырья, материалов и готовой продукции

Уметь: проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа

Владеть: способностью проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа

Раздел 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Бакалавр будет готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы теоретического и экспериментального исследования, способен приобретать новые знания в области техники и технологии, планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности.

Цель: 1 Изучение алгоритма проведения качественных измерений по кислотно-основному методу.

2 Закрепление на практике теоретических знаний, полученных в курсе аналитической химии.

3 Обучения студентов практическим навыкам работы в аналитической лаборатории.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Аналитическая химия изучает методы определения состава химических соединений и их смесей.

Качественный анализ ставит перед собой задачу обнаружения («открытия») элементов, входящих в состав соединений или их смесей.

Назначение качественного анализа заключается в определении качественных соотношений между обнаруженными элементами.

Качественный анализ обычно предшествует количественному. Задачи качественного анализа могут быть разрешены с помощью различных методов: химических, физических и физико-химических.

В химических методах качественного анализа определяемый элемент или ион переводят в какое-нибудь новое соединение, обладающее характерными свойствами: цветом, определенным физическим состоянием, кристаллической или аморфной структурой, специфическим запахом и др., на основании которых идентифицируются соединения.

Химическое превращение, происходящее при этом называют качественной реакцией, а вещества, вызывающие эти превращения – реагентами или реактивами (реагенты – растворитель плюс одно растворенное вещество; реактивы – растворитель плюс два и более растворенных веществ).

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема раствора и техники работы различают макро-, полумикро- и микрометоды количественного анализа.

При макрометоде для анализа берутся сравнительно большие количества вещества (0.5-1 г или 20-50 см³ растворов). При микрометоде работают с количествами вещества и объемами растворов приблизительно в 100 раз меньшими, чем в макрометоде.

Полумикрометод занимает промежуточное положение между макро- и микрометодом. При работе полумикрометодом количество исследуемого вещества составляет 10-100 мг; объем растворов - примерно 1 см³.

При полумикрометоде сохраняется вся сущность классического качественного анализа, основанного на последовательном разделении и обнаружении ионов, но операции выполняются с малыми количествами вещества при помощи специальных методов и аппаратуры.

Качественный полумикроанализ может выполняться различными способами:

1) «сухим» путём – реакции окрашивания пламени, образование окрашенных стёкол – «перлов» и др.;

2) «мокрым» путём – аналитические реакции проходят в растворах электролитов, которые образуют смеси ионов.

Чаще всего в качественном анализе применяют реакции в растворах, поэтому задача качественного анализа заключается в «открытии» всех присутствующих в растворе катионов и анионов.

Проведение аналитических реакций требует создания определённых условий для её протекания: характера среды, температуры, концентрации определяемого иона, отсутствия мешающих ионов и др.

Одним из важнейших условий выполнения аналитических реакций является среда, которая может быть создана добавлением к раствору кислоты, щёлочи или буферного раствора с заданным значением кислотности раствора.

Очень важным условием аналитической реакции обнаружения является концентрация открываемого иона в растворе.

Реакция, которая проходит в присутствии ничтожно малой концентрации определяемого иона в растворе, называется чувствительной реакцией. Чувствительность реакции количественно выражается двумя связанными между собой величинами: открываемым минимумом и минимальной концентрацией.

Открываемый минимум – это минимальное количество вещества или иона, которое может быть обнаружено данной реакцией при определённых условиях её выполнения. Эта величина очень мала, выражается в микрограммах: $1 \text{ микрограмм} = 10^{-6} \text{ грамма}$.

Открываемый минимум не полностью характеризует чувствительность реакции: он даёт представление об абсолютном количестве открываемого иона. Поэтому обычно указывают и предельное разбавление, характеризующее

наименьшую концентрацию вещества (иона), при которой обнаружение его посредством данной реакции ещё возможно. Предельное разбавление называют минимальной концентрацией и выражают отношением $1/g$, где g – масса растворителя, приходящаяся на 1 часть обнаруживаемого вещества или иона.

В качественном полумикроанализе применяются реакции, у которых открываемый минимум находится в пределах 0,001 – 50 мг, а минимальная концентрация – от 1:10 000 до 1:50 000 000.

В аналитической химии помимо чувствительности реакций большое значение имеет их специфичность.

Специфической реакцией называется такая реакция, при помощи которой можно обнаружить данный ион в присутствии любых других ионов.

Специфических реагентов известно немного. Несколько больше реагентов избирательных, или селективных, то есть таких, которые дают реакции с ограниченным, небольшим числом ионов.

Применяя специфические реакции, можно проводить качественный полумикроанализ так называемым дробным методом, то есть непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора, независимо от наличия других ионов в растворе. При дробном методе анализа не имеет значения порядок обнаружения отдельных ионов.

Когда достаточно специфические реакции отсутствуют, обнаружение соответствующих ионов требует предварительного устранения мешающего влияния других ионов. Для таких случаев используют определённую, заранее разработанную последовательность в разделении и обнаружении ионов, которая называется систематическим ходом анализа.

При систематическом ходе анализа применяют реагенты, которые осаждают сразу целую группу ионов. Они называются групповыми реагентами.

Вопросы для обсуждения

1. Что изучает аналитическая химия?
2. Какие задачи решает качественный анализ?

3. Какие химические превращения называют качественными реакциями? Приведите примеры.

4. С какими количествами веществ работают в полумикроанализе?

5. Что означают —сухой‖ и ‖мокрый‖ способы анализа?

6. Что означают понятия: чувствительность, избирательность и специфичность реакций; групповые реагенты? Приведите примеры.

1.1 Техника разделения и идентификации катионов в полумикрометоде качественных исследований

Разделение и идентификацию катионов чаще всего проводят в цилиндрических или конических центрифужных пробирках ёмкостью 2-5 см³. Кроме того, реакции можно проводить на часовом стекле (открытие ионов NH₄⁺, например).

Для перемешивания жидкостей применяют чистые стеклянные палочки. Твёрдые реактивы берут при помощи шпателей. Выпаривание производят в маленьких фарфоровых чашках. Нагревание растворов в пробирках производят на водяной бане.

Реактивы в лабораториях качественного анализа держат в специальных штативах в склянках, снабжённых пипетками.

Осаждение и разделение ионов. Для разделения и идентификации ионов чаще всего применяют их осаждение в виде малорастворимых соединений.

Осаждение с целью разделения ионов проводят в цилиндрической пробирке. После получения осадка содержимое пробирки взбалтывают и переливают в коническую (центрифужную) пробирку. При необходимости производят нагревание пробирки с раствором и осадком на водяной бане. Затем осадок отделяют от раствора методом центрифугирования.

Отделение раствора. Когда осаждение полностью закончено, в прозрачный раствор над осадком погружают капилляр пипетки и медленно наклоняют пробирку. При этом кончик капилляра не должен касаться осадка, а пипетка - стенку пробирки. Пипетка заполняется жидкостью, после чего её

отверстие закрывают указательным пальцем, вынимают пипетку и переносят раствор в другую пробирку. Операцию повторяют 2-3 раза, пока не перенесут весь раствор над осадком.

Промывание осадка. Для понижения растворимости осадка его следует промыть водой, содержащей небольшое количество реагента-осадителя. Промывную жидкость наливают в пробирку с осадком, взбалтывают взвесь стеклянной палочкой, центрифугируют и пипеткой отделяют центрифугат от осадка. Кристаллические осадки достаточно промыть дважды, аморфные промывают многократно.

Растворение осадков. При растворении осадков в кислотах, щелочах и других растворителях последние прибавляют по каплям при постоянном перемешивании. Не следует прибавлять сразу много растворителя, так как некоторые осадки растворяются медленно. Часто нагревание ускоряет процесс растворения.

Выпаривание растворов. Выпаривание растворов производят с целью повышения концентрации обнаруживаемого иона. Раствор следует выпаривать в фарфоровой чашке на асбестовой сетке на небольшом пламени газовой горелки. За процессом выпаривания необходимо следить, поскольку он сопровождается разбрызгиванием раствора, особенно в конце выпаривания.

Выполнение капельных реакций. Капельные реакции выполняют на фильтровальной бумаге, используя её адсорбционные свойства. Скорость движения ионов по капиллярам бумаги неодинакова, поэтому, если нанести на бумагу каплю исследуемого раствора, а затем каплю реагента, то в центре влажного пятна будет находиться осадок образующегося при реакции окрашенного соединения, а растворимые соединения передвигаются к периферии пятна.

1.2 Общие правила работы и техника безопасности

При выполнении лабораторного практикума по качественному полумикроанализу студенты должны усвоить правила техники безопасности в аналитической лаборатории.

1. Перед началом работы в лаборатории следует чётко представить цель работы, составить план работы и только после этого приступать к анализу.

2. В лаборатории необходимо соблюдать чистоту и порядок, строго следовать правилам техники безопасности, правилам пожарной безопасности.

3. В лаборатории аналитической химии студент должен быть особенно аккуратным, чтобы избежать загрязнения реактивов:

– реакцию брать правой рукой, этикеткой к ладони, пробку класть так, чтобы её часть, входящая в склянку, не соприкасалась с поверхностью стола;

– если реактив берут пипеткой, то склянку с реактивом оставляют на месте; – не прикасаться кончиком пипетки к стенкам пробирки;

– неиспользованную часть реактива из пипетки не сливать в общую склянку во избежание загрязнения реактива; – студент должен организовать свою работу так, чтобы во время длительных операций (отстаивания, центрифугирования, кипячения и др.) одновременно можно было выполнять другие необходимые операции (мытьё посуды, приготовление реактивов и др.), не требующие длительного времени.

4. Отработанные кислотные растворы, сероводородсодержащие растворы, соединения ртути, серебра, йодистые соединения и др. сливают в специальную посуду для слива.

5. По окончании работы студент обязан привести в порядок рабочее место, отключить газовые горелки, проверить водопроводные краны.

1.3 Ведение лабораторного журнала

При выполнении лабораторных работ по качественному микроанализу все наблюдения записываются в специальную тетрадь, называемую лабораторным журналом.

Лабораторный журнал является отчётом о выполненной работе и необходим для подготовки к коллоквиумам и зачётам. Никаких записей в других тетрадях, черновиках или отдельных листах бумаги делать не разрешается.

В лабораторный журнал записываются два вида работ: 1)

изучение аналитических реакций определённой группы ионов;

2) анализ смеси группы катионов или анионов.

Пример отчёта о выполнении лабораторной работы первого вида дан в таблице 1.1. В отчёте следует записать уравнения изучаемых реакций в молекулярном и ионном виде. Кроме того, в таблице должны быть отмечены все наблюдаемые явления: цвет осадка, растворимость его в кислотах, щелочах и др.; все особенности проведения реакций (создание определённой среды, необходимость нагревания, устранения мешающего влияния ионов и др.).

Отчёт о выполнении лабораторной работы второго вида должен содержать следующие материалы: схему проведения систематического анализа смеси ионов; систематический ход анализа смеси ионов; отчёт по анализу смеси катионов или анионов, пример записи которого приведён в табл. 1.2.

В отчёте по анализу смеси ионов необходимо указать: набор ионов, чьё присутствие возможно в анализируемой смеси; реагенты для специфических реакций обнаружения всех ионов (групповых реактивов); наблюдения при проведении реакций обнаружения каждого иона (выпадение осадка, выделение газа, окрашивание раствора); заключение о наличии или отсутствии иона в анализируемой смеси.

Пример записи отчета по изучению аналитических реакций группы катионов.

Таблица 1.1 Лабораторная работа «Изучение аналитических реакций II аналитической группы катионов»

№ п/п	Реагент	Катионы		
		Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
1.	H₂SO₄ или Na₂SO₄	BaCl₂ + Na₂SO₄ = BaSO₄ + 2 NaCl белый осадок, нерастворимый в разбавленных кислотах Ba²⁺ + SO₄²⁻ = BaSO₄	SrCl₂ + Na₂SO₄ = SrSO₄ + 2 NaCl белый осадок, нерастворимый в разбавленных кислотах Sr²⁺ + SO₄²⁻ = SrSO₄	CaCl₂ + Na₂SO₄ = CaSO₄ + 2 NaCl белый осадок, нерас- творимый в разбавленных кислотах Ca²⁺ + SO₄²⁻ = CaSO₄
2.				
...				
n				

Таблица 1.2. Лабораторная работа «Анализ смеси катионов II группы»

№ пробирки	№ п/п	Реагент	Наблюдения	Заключение
5	1	K₂Cr₂O₇ в присутствии CH₃COOH + CH₃COONa	Выпадает желтый осадок BaCrO₄	Ион Ba²⁺ обнаружен
	2			
	...			

Отчёты по лабораторным работам должны сдаваться на проверку преподавателю.

2 АНАЛИЗ КАТИОНОВ

В качественном анализе неорганических веществ преимущественно анализируют растворы солей, кислот, оснований, которые в водных растворах находятся в диссоциированном состоянии. Химический анализ водных растворов сводится к открытию отдельных катионов и анионов.

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. В основу классификации ионов положено различие растворимости образуемых ими соединений, позволяющее отделять одни группы ионов от других. Существует весьма много схем классификации катионов (несколько десятков) по аналитическим группам. Классической и наиболее распространённой является классификация, основанная на свойствах сульфидов, однако её применение требует использования токсичного газа – сероводорода. В

настоящем лабораторном практикуме используется кислотно-основной метод (КОМ) анализа катионов. КОМ использует в качестве групповых реагентов только общедоступные кислоты и основания.

Метод основан на делении катионов на шесть аналитических групп:

1. I аналитическая группа – катионы Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Групповой реагент – 2 М раствор соляной кислоты, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых хлоридов.

2. II аналитическая группа – катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Их групповой реагент – 2 М раствор серной кислоты, которая осаждает эти катионы в виде малорастворимых в воде сульфатов.

3. III аналитическая группа – катионы Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} . Их групповым реагентом является гидроксид натрия (2 М раствор). При действии избытка NaOH указанные катионы образуют растворимые соединения.

4. IV аналитическая группа – катионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Их групповым реагентом является водный 2 М раствор аммиака, который осаждает эти катионы в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реактива – раствора аммиака.

5. V аналитическая группа – катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Их групповым реагентом является водный раствор аммиака, при избытке которого образуются растворимые в воде комплексные соединения - аммиакаты.

6. VI аналитическая группа – катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Эта группа не имеет группового реагента, способного осадить одновременно все катионы.

2.1 I Аналитическая группа катионов

К I аналитической группе катионов принадлежат катионы Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, образующие малорастворимые в воде и разбавленных кислотах хлориды. Это свойство хлоридов используется в систематическом ходе анализа для отделения катионов I группы от общей смеси всех катионов.

Разбавленная соляная кислота и растворы хлоридов осаждают катионы I группы в виде белых осадков AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 .

Осадок AgCl – белый, творожистый. На свету может чернеть (разложение). Нерастворим в разбавленных кислотах, легко растворяется в растворе NH_4OH вследствие связывания ионов Ag^+ в комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

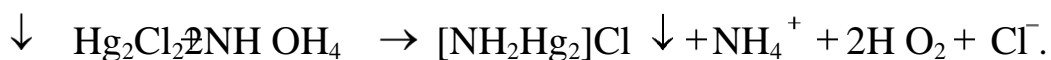


При действии разбавленной HNO_3 на аммиачный комплекс вновь выпадает осадок AgCl .

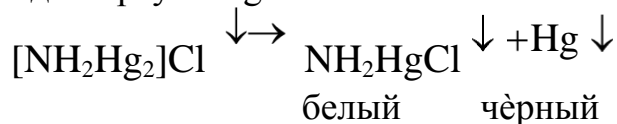
Свойство AgCl растворяться в NH_4OH с последующим разложением аммиачного комплекса под действием HNO_3 с выпадением осадка AgCl , используется для обнаружения иона Ag^+ в смеси катионов.

Осадок Hg_2Cl_2 – белый, несколько растворим в избытке HCl с образованием комплекса. Hg_2Cl_2 , в отличие от AgCl , не растворяется, а чернеет под действием NH_4OH .

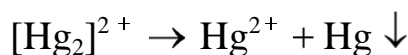
При этом вначале образуется комплексное соединение ртути (+1) белого цвета:



Соединение $[\text{NH}_2\text{Hg}_2]\text{Cl}$ неустойчиво, быстро чернеет вследствие разложения и выделения свободной ртути Hg :

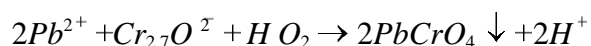


осадок осадок Здесь имеет место реакция диспропорционирования:



Свойство Hg_2Cl_2 чернеть при действии раствора NH_4OH используется для обнаружения иона Hg_2^{2+} в смеси катионов.

Осадок PbCl_2 – белого цвета, растворим в избытке HCl , а также хорошо растворим в воде при нагревании. Этим свойством PbCl_2 пользуются для отделения PbCl_2 от AgCl и Hg_2Cl_2 . Реакцией обнаружения иона Pb^{2+} является образование желтого осадка PbCrO_4 при действии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Обзор аналитических реакций катионов I группы представлен в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Качественные реакции катионов I аналитической группы

Реагент	Ag^+	Pb^{2+}	$[\text{Hg}_2]^{2+}$
1. H_2S в HCl -среде или сульфиды	$\downarrow\text{Ag}_2\text{S}$ чёрный осадок	$\downarrow\text{PbS}$ чёрный осадок	$\downarrow\text{HgS} + \downarrow\text{Hg}$ чёрный осадок
2. HCl или хлориды	$\downarrow\text{AgCl}$ белый осадок, растворим в аммиаке, нерастворим в кислотах	$\downarrow\text{PbCl}_2$ белый осадок, растворим в горячей воде	$\downarrow\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \downarrow\text{Hg}$ белый, чернеющий на воздухе осадок
3. KOH или NaOH без избытка	$\downarrow\text{Ag}_2\text{O}$ бурый осадок	$\downarrow\text{Pb(OH)}_2$ белый осадок	$\downarrow\text{Hg}_2\text{O}$ чёрный осадок, растворим в HNO_3
4. NH_4OH (избыток)	$[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$ водорастворимый	$\downarrow\text{Pb(OH)}_2$ белый осадок	$\text{Hg} + [\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]^+$ чёрный осадок ртути + белый осадок амидосоединения
5. H_2SO_4 (1 М раствор)	осадка не образует	$\downarrow\text{PbSO}_4$ белый осадок, растворим в щелочах при нагревании	$\downarrow\text{HgSO}_4$ белый осадок
6. K_2CrO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\downarrow\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ кирпично-красный осадок, растворим в HNO_3 и NH_4OH	$\downarrow\text{PbCrO}_4$ желтый осадок, растворим в щелочах	$\downarrow\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ красный осадок, нерастворим в щелочах и разбавленной HNO_3
7. $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$	$\downarrow\text{Ag}$ чёрный осадок	$\downarrow\text{PbCl}_2$ белый осадок	$\downarrow\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \downarrow\text{Hg}$ белый, постепенно чернеющий осадок
8. $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{NaOH}$	$\downarrow\text{Ag}$ чёрный осадок	$\downarrow\text{Pb(OH)}_2 \rightarrow \downarrow\text{Pb}$ белый, постепенно чернеющий осадок	$\downarrow\text{Hg}$ чёрный осадок

Из этих свойств вытекает систематический ход анализа, представленный схематически в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Схема систематического хода анализа смеси катионов I группы

Операции	Реактивы	Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} - ионы		
Осаждение катионов I группы в виде хлоридов	HCl	Осадок 1 $\downarrow\text{AgCl}$, $\downarrow\text{PbCl}_2$, $\downarrow\text{Hg}_2\text{Cl}_2$		Раствор 1 не исследуют
Отделение PbCl_2 (осадок 1)	горячая вода	Осадок 2 $\downarrow\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $\downarrow\text{AgCl}$	Раствор 2 Pb^{2+} , Cl^- - ионы	

6. *Открытие Ag^+ -ионов.* К раствору 3 прибавляют азотную кислоту. В случае присутствия Ag^+ -ионов образуется белый осадок $AgCl$.

Осадок 5: $AgCl$.

Вопросы для обсуждения

1 Сколько аналитических групп включает кислотно-основной метод качественных измерений? Перечислите все катионы каждой аналитической группы и назовите их групповые реагенты.

2 Какого цвета осадки хлоридов катионов первой аналитической группы? Приведите значения их произведений растворимости.

3 Как реагирует хлорид серебра с растворами аммиака? его аммиачный комплекс с азотной кислотой? Напишите соответствующие уравнения реакций.

4 Какова структура амидных соединений катиона $[Hg_2]^{2+}$? Напишите уравнения образования и разложения соли $[NH_2Hg_2]Cl$.

5 Какое свойство хлорида свинца позволяет отделить Pb^{2+} от других катионов первой группы?

2.2 II Аналитическая группа катионов

Ко II аналитической группе катионов относятся ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , образующие ряд малорастворимых солей с различными анионами. Так, малорастворимы сульфаты, фосфаты, оксалаты и карбонаты катионов II группы.

Групповым реагентом катионов II группы является 1 М раствор H_2SO_4 . Поскольку сульфат кальция обладает достаточно высокой растворимостью в воде, осаждение катионов II группы ведут в присутствии этилового спирта с целью понижения растворимости $CaSO_4$ в воде.

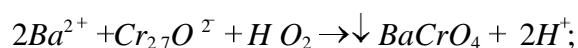
Карбонаты катионов II группы растворимы в уксусной кислоте. Это их свойство используется в систематическом ходе анализа смеси катионов, содержащих II группу. Обзор аналитических реакций катионов II группы представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Качественные реакции катионов II аналитической группы

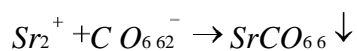
Реагент	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
1. H ₂ SO ₄ или Na ₂ SO ₄	↓BaSO ₄ белый осадок, нерастворим в кислотах	↓SrSO ₄ белый осадок, нерастворим в кислотах	↓CaSO ₄ белый осадок, растворим в горячей воде
2. (NH ₄) ₂ CO ₃ или Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	↓BaCO ₃ белый осадок, растворим в минеральных и уксусной кислотах	↓SrCO ₃ белый осадок, растворим в минеральных и уксусной кислотах	↓CaCO ₃ белый осадок, растворим в минеральных и уксусной кислотах
3. (NH ₄) ₂ SO ₄ (насыщенный)	↓BaSO ₄ белый осадок	↓SrSO ₄ белый осадок	[Ca(SO ₄) ₂] ² бесцветный раствор
4. (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	↓BaC ₂ O ₄ белый осадок, рас- творим в минераль- ных кислотах, нерастворим в CH ₃ COOH	↓SrC ₂ O ₄ белый осадок, рас- творим в минераль- ных кислотах, нерастворим в CH ₃ COOH	↓CaC ₂ O ₄ белый осадок, раство- римый в минеральных кислотах, в CH ₃ COOH
5. K ₂ Cr ₂ O ₇ (в уксуснокислой среде)	↓BaCrO ₄ жёлтый осадок	–	–

Из данных таблицы следует, что:

1) реакция обнаружения Ba²⁺ – образование жёлтого осадка BaCrO₄ при действии на соль Ba²⁺ раствором K₂Cr₂O₇ в присутствии ацетатного буферного раствора:



2) реакцией обнаружения Sr²⁺ является капельная реакция с родизонатом натрия Na₂C₆O₆. На фильтровальную бумагу помещают каплю соли Sr²⁺ и действуют каплей водного раствора родизоната натрия. При этом на бумаге появляется красно-бурое пятно осадка родизоната стронция:



красно-бурый осадок

При смачивании пятна разбавленной соляной кислотой HCl осадок растворяется и пятно исчезает.

Ион Ba²⁺ также даёт красно-бурый осадок с родизонатом натрия, который, однако, легко отличить от родизоната стронция, так как при действии HCl осадок родизоната бария становится розово-красным вследствие превращения в кислый родизонат бария.

Обнаружение иона Sr^{2+} в присутствии иона Ba^{2+} проводят с предварительной обработкой бумаги раствором K_2CrO_4 , осаждающим ион Ba^{2+} в виде $BaCrO_4$.

Реакциями обнаружения иона Ca^{2+} являются реакции образования труднорастворимых осадков белого цвета – оксалата кальция и гексацианоферрата кальция-аммония после предварительного отделения иона Ba^{2+} :

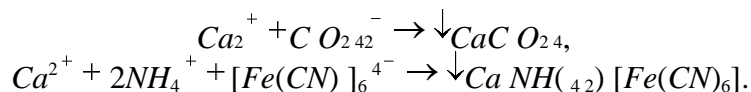


Схема систематического хода анализа катионов II группы приведена в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Систематический ход анализа катионов II группы

Операции	Реактивы	Ba, Sr ²⁺ , Ca ²⁺ - ионы 2+			
Осаждение сульфатов	H ₂ SO ₄ + C ₂ H ₅ OH	Осадок 1 ↓BaSO ₄ , ↓SrSO ₄ , ↓CaSO ₄			Раствор 1 не исследуют
Перевод сульфатов в карбонаты (осадок 1)	Na ₂ CO ₃ (при нагревании)	Осадок 2 ↓BaCO ₃ , ↓SrCO ₃ , ↓CaCO ₃		Раствор 2 не исследуют	
Растворение карбонатов (осадок 2)	CH ₃ COOH	Раствор 3 Ba, Sr ²⁺ , Ca ²⁺			
Открытие и отделение Ba ²⁺ (раствор 3)	K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COONa	Осадок 3 ↓ BaCrO ₄	Раствор 4 Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻		
Удаление Cr ₂ O ₇ ²⁻ (раствор 4)	Na ₂ CO ₃		Осадок 4 ↓SrCO ₃ , ↓CaCO ₃		
Растворение карбонатов Ca и Sr ²⁺ , отделение Sr ²⁺ (осадок 4)	CH ₃ COOH + (NH ₄) ₂ SO ₄ (при нагревании)		Осадок 5 ↓ SrSO ₄	Раствор 6 Ca ²⁺ - ионы	
Открытие Ca ²⁺ (раствор 6)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (при нагревании)		Осадок 6 ↓ CaC ₂ O ₄		

Систематический ход анализа смеси катионов II аналитической группы

1. *Осаждение сульфатов катионов II группы.* К 10-15 каплям исследуемого раствора, который содержит катионы II группы, добавляют 1 М раствор H_2SO_4 , этиловый спирт и перемешивают. Смесь нагревают на водяной бане, центрифугируют и промывают водой, к которой прибавлено несколько капель серной кислоты.

Осадок 1: BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4

Раствор 1: не исследуют

2. *Перевод сульфатов катионов II группы в карбонаты.* В фарфоровую чашку помещают осадок 1 и приливают 2-3 см³ Na_2CO_3 (конц.), нагревают смесь почти до кипения и затем сливают раствор с осадка. К оставшемуся осадку вновь добавляют 2-3 см³ Na_2CO_3 (конц.) и вновь нагревают смесь. Эту операцию повторяют до тех пор, пока сливаемый раствор не перестанет давать реакцию на SO_4^{2-} (то есть от прибавления к отдельной пробе раствора BaCl_2 и HCl при $\text{pH} \approx 3$ перестанет образовываться осадок). Осадок карбонатов отделяют центрифугированием и промывают водой.

Осадок 2: BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3

Раствор 2: не исследуют

3. *Растворение карбонатов катионов II группы.* Осадок карбонатов растворяют в 2 М растворе уксусной кислоты и открывают катионы II аналитической группы.

Раствор 3: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

4. *Открытие и отделение Ba^{2+} .* В пробирку помещают 2-3 капли раствора 3, добавляют 2-3 капли 2 М раствора ацетата натрия и 4-5 капель раствора бихромата калия. Выпадает жёлтый осадок хромата бария BaCrO_4 . Если Ba^{2+} присутствует, то ко всему раствору 3 прибавляют 4-5 капель ацетата натрия и раствор бихромата калия. Смесь нагревают при перемешивании в течение 2-3 мин, осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 3: BaCrO_4

Раствор 4: Sr^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

5. *Удаление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.* Прибавить к раствору 4 твёрдый Na_2CO_3 и нагревать пробирку 2-3 мин. Выпавший осадок (SrCO_3 , CaCO_3) отделяют центрифугированием, промывают и исследуют на содержание Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Осадок 4: SrCO_3 , CaCO_3

Раствор 5: Na^+ , CrO_4^{2-} - ионы

6. *Растворение карбонатов кальция и стронция и отделение Sr^{2+} .*

Осадок 4 центрифугируют, растворяют в 2 М уксусной кислоте при нагревании, приливают полуторный объём насыщенного раствора сульфата аммония и нагревают в течение 5-10 минут.

Осадок 5: $SrSO_4$

Раствор 6: $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$ - ионы.

Наличие ионов Sr^{2+} подтверждают качественной реакцией с родизонатом натрия.

7. *Открытие Ca^{2+} .* Раствор 6 упаривают до небольшого объёма и открывают Ca^{2+} : а) при действии раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ образуется белый осадок CaC_2O_4 ; б) при действии $K_4[Fe(CN)_6]$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl белый осадок смешанной соли – гексацианоферрата кальция и аммония.

Осадок 6: а) CaC_2O_4 ; б) $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$.

Примечание: Указанные в ходе анализа операции 1 (осаждение сульфатов катионов II группы) и 2 (перевод сульфатов в карбонаты) необходимы лишь в систематическом анализе смеси катионов всех групп. В случае анализа только катионов II группы эти операции исключаются, и анализ II группы начинают с осаждения её в виде карбонатов.

Вопросы для обсуждения

1. Какие соли катионов второй группы малорастворимы? Приведите соответствующие им значения произведений растворимости.
2. Почему сульфаты катионов второй группы переводят в карбонаты?
3. Какие реакции катионов второй группы являются наиболее специфическими? Напишите уравнения этих реакций.
4. Каков алгоритм систематического хода анализа смеси катионов второй группы? Попытайтесь изобразить его схему.

Систематический ход анализа смеси I и II групп катионов

1. *Осаждение катионов I аналитической группы в виде хлоридов.* К 8-10 каплям исследуемого раствора приливают водный раствор NH_4OH до нейтральной реакции и затем добавляют равный объём 2 М раствора HCl .

Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, содержащей 2 капли HCl.

Осадок 1: AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂

Раствор 1: Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺

2. *Отделение Pb²⁺ - ионов.* Осадок 1 дважды обрабатывают горячей водой, нагревают до кипения и горячим центрифугируют. При этом PbCl₂ переходит в раствор.

Осадок 2: AgCl, Hg₂Cl₂

Раствор 2: Pb²⁺ - ионы

3. *Открытие Pb²⁺ - ионов.* Ионы Pb²⁺ открывают по образованию жёлтого осадка PbCrO₄ при действии на раствор 2 бихромата калия.

Осадок 3: PbCrO₄

4. *Отделение AgCl.* Осадок 2 обрабатывают 5-6 каплями 6 М раствора NH₄OH. При этом осадок AgCl растворяется с образованием [Ag(NH₃)₂]⁺ - ионов. В присутствии [Hg₂]²⁺ одновременно с этим образуется чёрный осадок.

Осадок 4: [Hg NH₂]Cl + Hg

Раствор 3: [Ag(NH₃)₂]⁺, Cl⁻

5. *Открытие [Hg₂]²⁺ - ионов.* Появление чёрного осадка 4 указывает на присутствие [Hg₂]²⁺ - ионов в анализируемом растворе. Для подтверждения наличия [Hg₂]²⁺ - ионов в анализируемой смеси осадок 4 обрабатывают царской водкой, удаляют избыточное количество кислоты выпариванием и обнаруживают [Hg₂]²⁺ - ионы по реакции с SnCl₂ по образованию белого осадка Hg₂Cl₂, чернеющего на воздухе. Раствор 4: [Hg₂]²⁺ - ионы

6. *Открытие Ag⁺ - ионов.* К раствору 3 прибавляют 2 М раствор азотной кислоты. В случае присутствия Ag⁺ - ионов образуется белый осадок AgCl.

Осадок 5: AgCl

7. *Открытие и отделение Ba²⁺ - ионов.* К раствору 1 добавляют 2-3 капли 2 М раствора ацетата натрия и 4-5 капель бихромата калия. Ba²⁺ - ионы обнаруживают по образованию жёлтого осадка BaCrO₄. При наличии Ba²⁺ - ионов в смеси их отделяют от ионов Sr²⁺, Ca²⁺ действием K₂Cr₂O₇ в присутствии ацетата натрия. Смесь нагревают при перемешивании в течение 2-3 мин. Осадок BaCrO₄ отделяют центрифугированием.

Осадок 6: BaCrO₄

Раствор 5: Sr²⁺, Ca²⁺

8. *Открытие Sr²⁺ - ионов.* Sr²⁺ - ионы открывают в части раствора 5 капельной реакцией с родизонатом натрия.

На фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора и действуют каплей раствора родизоната натрия. При этом на бумаге появляется красно-бурое пятно родизоната стронция, исчезающее при действии на него каплей 2 М раствора HCl.

9. *Отделение и открытие Ca²⁺ - ионов.* К раствору 5 приливают полуторный объём насыщенного раствора (NH₄)₂SO₄ и нагревают в течение 5-10 мин. Осадок 7: SrSO₄ Раствор 6: [Ca(SO₄)₂]²⁻ - ионы

Раствор 6 упаривают до небольшого объёма и открывают Ca²⁺ - ионы действием оксалата аммония (NH₄)₂C₂O₄, образующего с Ca²⁺ - ионами белый осадок CaC₂O₄. Осадок 8: CaC₂O₄.

2.3 III Аналитическая группа катионов

К III аналитической группе катионов относятся ионы Al³⁺, Sn²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, образующие труднорастворимые гидроксиды, обладающие амфолитными свойствами.

Групповым реагентом на катионы III группы является 2 М раствор NaOH, который без избытка даёт аморфные осадки гидроксидов белого цвета Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Sn(OH)₂ и зеленоватый осадок Cr(OH)₃. При введении избытка NaOH и нагревании в присутствии H₂O₂ (или Na₂O₂) осадки гидроксидов катионов III группы растворяются, образуя соответственно ионы: [Al(OH)₆]³⁻, [Zn(OH)₄]²⁻, [Sn(OH)₆]²⁻ и CrO₄²⁻.

При кипячении хромит - и станнат - ионы гидролизуются с образованием гидроксидов. В этих же условиях алюминат - и цинкат-ионы гидролизуются слабее.

Обзор аналитических реакций катионов III группы представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Качественные реакции катионов III аналитической группы

Реагент	Zn ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Sn ²⁺
---------	------------------	------------------	------------------	------------------

1. NaOH или KOH без избытка	$\downarrow \text{Zn(OH)}_2$ белый осадок, растворим в кислотах и щелочах	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ белый осадок, растворим в кислотах и щелочах	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ зеленоватый осадок, растворим в кислотах и щелочах	$\downarrow \text{Sn(OH)}_2$ белый осадок, растворим в кислотах и щелочах
2. NaOH или KOH в избытке при нагревании	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ бесцветный раствор	$[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ бесцветный раствор	CrO_2 раствор зеленого цвета	$[\text{Sn(OH)}_4]^{2-}$ бесцветный раствор
3. H_2O_2 в щелочной среде при нагревании	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ бесцветный раствор	$[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ бесцветный раствор	CrO_4^{2-} раствор желтого цвета	$[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ бесцветный прозрачный раствор
4. NH_4OH без избытка	$\downarrow \text{Zn(OH)}_2$ белый осадок	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ белый осадок	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ зеленоватый осадок	$\downarrow \text{Sn(OH)}_2$ белый осадок
5. NH_4OH в избытке	$[\text{Zn(NH}_3)_6]^{2+}$ бесцветный раствор	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ белый осадок	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ зеленоватый осадок	$\downarrow \text{Sn(OH)}_2$ белый осадок
6. Na_2CO_3 , K_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\downarrow \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ белый осадок основного карбоната	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ белый осадок	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ зеленоватый осадок	$\downarrow \text{Sn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ белый осадок основного карбоната
7. $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$	$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ белый осадок	–	–	–
8. Окислители в кислой среде: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в среде H_2SO_4	–	–	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ раствор оранжевого цвета	–
9. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	–	–	–	$\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ белый осадок, чернеющий со временем
10. Дитизон на фильтровальной бумаге	дитизонат цинка, яркое красное пятно	–	–	–
11. Алюминон	–	алюминиевый лак, крупные красные хлопья	–	–

Из данных таблицы 2.5 следует, что:

– катионы Al^{3+} обнаруживают действием алюминона – аммонийной соли ауринтрикарбоновой кислоты $C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$, образующей с катионами Al^{3+} соединение красного цвета – так называемый «алюминиевый лак».

Для выполнения реакции к 2 каплям раствора соли Al^{3+} , содержащего немного CH_3COOH , прибавляют 1-2 капли 0,01% - ного раствора алюминона и нагревают на водяной бане. Затем прибавляют раствор NH_4OH (до появления запаха) и 2-3 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Красные хлопья «алюминиевого лака» доказывают присутствие Al^{3+} .

Мешающими ионами являются Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , также образующие лаки с алюминоном. Ион Fe^{3+} должен быть полностью отделён, а лаки, образованные ионами Cr^{3+} и Ca^{2+} , разрушаются при введении в раствор NH_4OH и $(NH_4)_2CO_3$.

– катионы Zn^{2+} обнаруживают капельной реакцией с дифенилдитиокарбазоном (дитизоном), который с ионами Zn^{2+} образует внутрикомплексную соль, окрашенную в малиново-красный цвет.

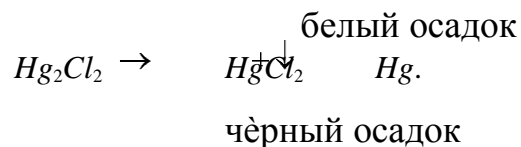
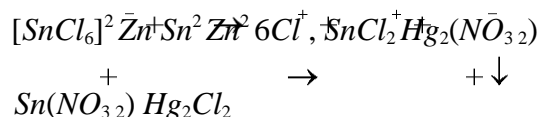
На фильтровальную бумагу наносят каплю щелочного раствора соли цинка. Затем влажное пятно обводят по периферии капилляром с раствором дитизона. Появление характерного малиново-красного кольца свидетельствует о присутствии Zn^{2+} .

– качественной реакцией обнаружения Cr^{3+} - ионов является окисление Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде под действием персульфата натрия.

Для выполнения реакции помещают в пробирку 5-6 капель раствора $Na_2S_2O_8$, прибавляют несколько капель 20% - ной H_2SO_4 и 1-2 капли Ag^+ (катализатор). Полученную окислительную смесь нагревают и вводят в неё несколько капель соли Cr^{3+} . Переход окраски раствора из зелёной, присущей солям Cr^{3+} , в жёлто-оранжевую, обусловленную наличием в растворе $Cr_2O_7^{2-}$ - ионов, свидетельствует о наличии Cr^{3+} - ионов в исследуемой смеси.

– реакцией обнаружения Sn^{2+} - ионов является восстановление хлорида

ртути (I) с предварительным восстановлением Sn^{4+} до Sn^{2+} кипячением с металлическим цинком:



Систематический ход анализа смеси катионов III группы

1. *Получение гидроксидов катионов III группы и их растворение в избытке NaOH.* К 10-15 каплям исследуемого раствора, содержащего Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , добавляют 3-5 капель пероксида водорода и затем при нагревании и перемешивании прибавляют 6 М раствор NaOH до полного растворения выпавших гидроксидов. Избыточное количество пероксида водорода удаляют нагреванием. Раствор 1: $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ и CrO_4^{2-} .

2. *Осаждение Al^{3+} , Sn^{4+} - ионов в виде гидроксидов.* К раствору 1 добавляют небольшими порциями кристаллический хлорид аммония и упаривают раствор до небольшого объёма. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ отделяют центрифугированием.

гированием.

Осадок 1: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$

Раствор 2: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-} .

Открытие Al^{3+} - ионов. Осадок 1 растворяют в 2 М растворе HCl.

Раствор 3: Al^{3+} , $[\text{SnCl}_6]^{2-}$

Раствор 3 делят на две части. В первой части раствора открывают Al^{3+} -ионы с алюминоном по образованию красных хлопьев «алюминиевого лака».

Для выполнения реакции к нескольким каплям раствора 3 прибавляют несколько капель алюминона и нагревают. Затем прибавляют раствор NH_4OH до появления запаха и 2-3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Красные хлопья «алюминиевого лака» доказывают присутствие Al^{3+} -ионов.

4. *Восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} и открытие Sn^{2+} - ионов.* Вторую часть раствора 3, содержащего ионы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, прокипятить с небольшим количеством металлического цинка, восстанавливающего Sn^{4+} до Sn^{2+} (раствор 4).

Ионы Sn^{2+} открывают по образованию белого, чернеющего на воздухе осадка Hg_2Cl_2 при действии на раствор 4 несколькими каплями раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

5. *Отделение Zn^{2+} - ионов в виде гидроксокарбонатов и открытие Zn^{2+} ионов.* Раствор 2 нагревают с концентрированным раствором Na_2CO_3 до полного удаления аммиака. При этом выпадает белый осадок $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, который отделяют центрифугированием.

Осадок 2: $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$

Раствор 5: CrO_4^{2-}

Осадок 2 растворяют в 2 М растворе HCl и открывают Zn^{2+} - ионы капельной реакцией с дитизоном по образованию малиново-красного окрашивания дитизоната цинка.

6. *Открытие Cr^{3+} - ионов.* Cr^{3+} - ионы открывают в растворе 5 действием персульфата натрия в сернокислой среде в присутствии 1-2 капель раствора Ag^+ (катализатор). В присутствии Cr^{3+} - ионов в смеси при нагревании раствор приобретает желто-оранжевую окраску, обусловленную наличием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе.

Схема систематического хода анализа катионов III группы представлена в табл. 2.6.

Таблица 2.6 – Схема систематического хода анализа смеси катионов III группы

Операции	Реактивы	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} - ионы
Получение гидроксидов катионов III группы и их растворение в избыточном количестве NaOH	NaOH + H₂O₂ (при нагревании)	Раствор 1 AlO₂⁻, CrO₄²⁻, SnO₃²⁻, ZnO₂²⁻ - ионы

Осаждение Al^{3+} , Sn^{2+} - ионов в виде гидроксидов (раствор 1)	NH_4Cl (при нагревании)	Осадок 1 $\downarrow \text{Al}(\text{OH})_3$, $\downarrow \text{Sn}(\text{OH})_4$	Раствор 2 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-}
Растворение осадка 1	HCl	Раствор 3 Al^{3+} , $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ - ионы	—
Открытие Al^{3+} -ионов (раствор 3)	Алюминон	Осадок 2 красные хлопья алюминиевого лака	—
Перевод Sn^{4+} в Sn^{2+}	Zn мет. (кипячение)	Раствор 4 Sn^{2+} - ионы	—
Открытие Sn^{2+} -ионов (раствор 4)	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Осадок 3 $\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$, чернеющий на воздухе	—
Осаждение Zn^{2+} - ионов в виде оксикарбонатов (раствор 2)	Na_2CO_3 (при нагревании)	Осадок 4 $\downarrow \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ белый осадок	Раствор 5 CrO_4^{2-}
Растворение осадка оксикарбонатов Zn (осадок 4) и открытие Zn^{2+} (раствор 5)	дитизон, капельная реакция	образование малиново-красного кольца	—
Открытие Cr^{3+} -ионов (раствор 5)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в H_2SO_4 – среде	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - оранжевожёлтое окрашивание раствора	—

Вопросы для обсуждения

1. Как действует 2 М раствор NaOH на катионы третьей аналитической группы: 1) в эквивалентном количестве; 2) в избытке (в присутствии H_2O_2)?

Напишите соответствующие уравнения реакций.

2. Какие соединения образуются при действии на катионы третьей аналитической группы растворов аммиака: 1) в эквивалентном количестве; 2) в избытке? Напишите соответствующие уравнения реакций.

3. Как реагирует ион Cr^{3+} с персульфатом натрия в кислой среде? Какие видимые глазом изменения при этом происходят? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

4. Как выглядит алгоритм систематического хода анализа смеси катионов третьей аналитической группы? Попробуйте изобразить его в виде соответствующей схемы.

Систематический ход анализа смеси I, II и III групп катионов

1. *Осаждение катионов I аналитической группы в виде хлоридов.* К 8-10 каплям исследуемого раствора приливают водный раствор аммиака до нейтральной реакции и затем добавляют равный объём 1-2 М раствора хлористоводородной кислоты. Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, содержащей 2 капли хлористоводородной кислоты.

Осадок 1

$\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{PbCl}_2$

Раствор 1

$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$

2. *Отделение и открытие Pb^{2+} - ионов.* Осадок 1 дважды обрабатывают горячей водой, нагревают до кипения и горячим центрифугируют. При этом PbCl_2 переходит в раствор, в котором ионы Pb^{2+} открывают по образованию жёлтого осадка PbCrO_4 при действии на раствор 2 бихромата калия.

Осадок 2: $\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Раствор 2: Pb^{2+} - ионы

3. *Отделение AgCl .* Осадок 2 обрабатывают 5-6 каплями 6 М раствора NH_4OH . При этом осадок AgCl растворяется с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ - ионов. В присутствии $[\text{Hg}_2]^{2+}$ одновременно с этим образуется чёрный осадок.

Осадок 3: $[\text{Hg NH}_2]\text{Cl} + \text{Hg}$

Раствор 3: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+, \text{Cl}^-$

4. *Открытие $[\text{Hg}_2]^{2+}$ - ионов.* Появление чёрного осадка 3 указывает на присутствие $[\text{Hg}_2]^{2+}$ - ионов в анализируемом растворе. Для подтверждения наличия $[\text{Hg}_2]^{2+}$ - ионов в анализируемой смеси осадок 3 обрабатывают царской водкой, удаляют избыточное количество кислоты выпариванием и обнаруживают $[\text{Hg}_2]^{2+}$ - ионы по реакции с SnCl_2 с образованием белого осадка Hg_2Cl_2 , чернеющего на воздухе.

5. *Открытие Ag^+ - ионов.* К раствору 3 прибавляют 2 М раствор азотной кислоты. В случае присутствия Ag^+ - ионов образуется белый осадок AgCl .

6. *Осаждение сульфатов катионов II группы.* К 10-15 каплям раствора 1, который содержит катионы II и III групп, добавляют 1 М раствор H_2SO_4 , этиловый спирт и перемешивают. Смесь нагревают на водяной бане,

центрифугируют и промывают водой, к которой прибавлено 2 капли 1 М раствора серной кислоты.

Осадок 4: BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4

Раствор 4: Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}

7. *Перевод сульфатов катионов II группы в карбонаты.* Осадок 4 обрабатывают 2-3 см³ насыщенного раствора Na_2CO_3 , нагревают смесь почти до кипения и затем сливают раствор с осадка. К оставшемуся осадку вновь добавляют 2-3 см³ насыщенного раствора Na_2CO_3 и вновь нагревают смесь. Эту операцию повторяют до тех пор, пока сливаемый раствор не перестанет давать реакцию на SO_4^{2-} . Осадок карбонатов отделяют центрифугированием и промывают водой. Раствор 5: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

8. *Открытие и отделение Ba^{2+} - ионов.* К раствору 5 добавляют 2-3 капли 2 М раствора ацетата натрия и 4-5 капель бихромата калия. Ba^{2+} - ионы обнаруживают по образованию жёлтого осадка BaCrO_4 . При наличии Ba^{2+} - ионов в смеси их отделяют от ионов Sr^{2+} , Ca^{2+} действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии ацетата натрия. Смесь нагревают при перемешивании в течение 2-3 мин. Осадок BaCrO_4 отделяют центрифугированием.

Осадок 5: BaCrO_4

Раствор 6: Sr^{2+} , Ca^{2+}

9. *Открытие Sr^{2+} - ионов.* Sr^{2+} - ионы открывают в части раствора 6 капельной реакцией с родизонатом натрия.

На фильтровальную бумагу помещают каплю исследуемого раствора и действуют каплей раствора родизоната натрия. При этом на бумаге появляется красно-бурое пятно родизоната стронция, исчезающее при действии на него каплей 2 М раствора HCl .

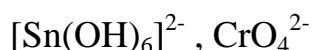
10. *Отделение и открытие Ca^{2+} - ионов.* К раствору 6 приливают полуторный объём насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и нагревают в течение 5-10 минут.

Осадок 6: SrSO_4 Раствор 7: $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ - ионы Раствор 7 упаривают до небольшого объёма и открывают Ca^{2+} - ионы действием оксалата аммония

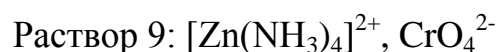
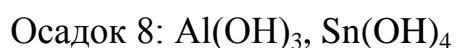
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, образующего с Ca^{2+} - ионами белый осадок CaC_2O_4 . Осадок 7:



11. *Получение гидроксидов катионов III группы и их растворение в избытке NaOH.* К 10-15 каплям раствора 4, содержащего Al^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , добавляют 3-5 капель 3%-ного раствора пероксида водорода и затем при нагревании и перемешивании прибавляют 6 М раствор NaOH до полного растворения выпавших гидроксидов. Избыточное количество пероксида водорода удаляют нагреванием. Раствор 8: $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$,



12. *Осаждение Al^{3+} , Sn^{4+} - ионов в виде гидроксидов.* К раствору 8 добавляют небольшими порциями кристаллический хлорид аммония и упаривают раствор до небольшого объема. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ отделяют центрифугированием.



13. *Открытие Al^{3+} - ионов.* Осадок 8 растворяют в 2 М растворе HCl. Раствор 10: Al^{3+} , $[\text{SnCl}_6]^{2-}$

Раствор 10 делят на две части. В первой части раствора открывают Al^{3+} -ионы с алюминоном по образованию красных хлопьев «алюминиевого лака».

Для выполнения реакции к нескольким каплям раствора 10 прибавляют несколько капель алюминона и нагревают. Затем прибавляют раствор NH_4OH до появления запаха и 2-3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Красные хлопья «алюминиевого лака» доказывают присутствие Al^{3+} -ионов.

14. *Восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} и открытие Sn^{2+} - ионов.* Вторую часть раствора 10, содержащего ионы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, прокипятить с небольшим количеством металлического цинка, восстанавливающего Sn^{4+} до Sn^{2+} (раствор 11).

Ионы Sn^{2+} открывают по образованию белого, чернеющего на воздухе осадка Hg_2Cl_2 при действии на раствор 11 несколькими каплями раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

15. *Отделение Zn^{2+} - ионов в виде гидроксокарбонатов и открытие Zn^{2+} - ионов.* Раствор 9 нагревают с концентрированным раствором Na_2CO_3 до полного удаления аммиака. При этом выпадает белый осадок $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, который отделяют центрифугированием.

Осадок 9: $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$

Раствор 11: CrO_4^{2-}

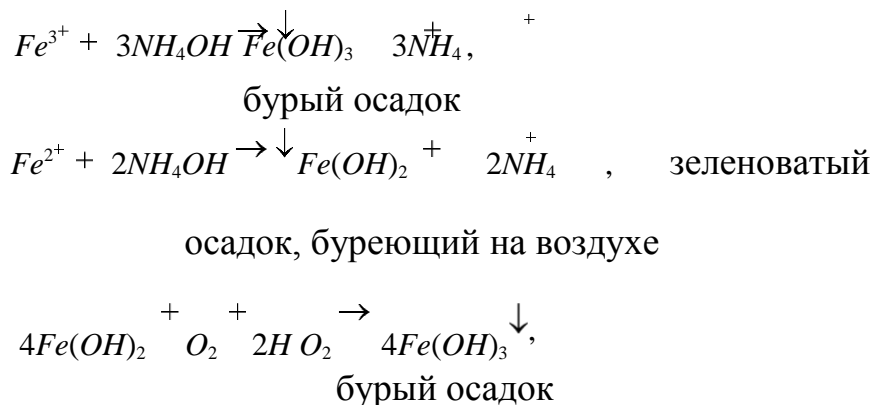
Осадок 9 растворяют в 2 М растворе HCl и открывают Zn^{2+} - ионы капельной реакцией с дитизоном по образованию малиново-красного окрашивания дитизоната цинка.

16. *Открытие Cr^{3+} - ионов.* Cr^{3+} - ионы открывают в растворе 11 действием персульфата натрия в сернокислой среде в присутствии 1-2 капель раствора Ag^+ (катализатор). В присутствии Cr^{3+} - ионов в смеси при нагревании раствор приобретает жёлто-оранжевую окраску, обусловленную наличием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе.

2.4 IV Аналитическая группа катионов

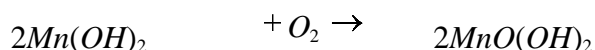
К IV аналитической группе катионов относятся катионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , образующие труднорастворимые гидроксиды.

Групповым реагентом для них является водный раствор аммиака, который осаждает эти катионы в виде гидроксидов, нерастворимых в избытке реагента – раствора аммиака:

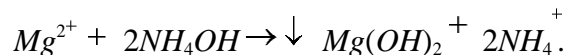




осадок, буреющий на воздухе



↓, бурый осадок



белый осадок

Большинство соединений катионов IV группы малорастворимы в воде. Растворимы в воде хлориды, нитраты, нитриты, ацетаты катионов IV группы. Нерастворимыми являются гидроксиды, цианиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты, а также гексацианоферраты катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Окрашенными являются гидроксиды Fe^{3+} и Fe^{2+} ; Mn^{4+} ; фосфаты, сульфиды, гексацианоферраты Fe^{3+} и Fe^{2+} ; соединения марганца высших степеней окисления (Mn^{4+} - бурые, MnO_4^{2-} - зелёные и MnO_4^- - розовые).

Соединения Fe^{2+} способны к окислению, соединения Fe^{3+} - к восстановлению, Mn^{2+} - ионы способны окисляться как в кислой, так и в щелочной или нейтральной средах с образованием MnO_4^- , MnO_4^{2-} и $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Обзор аналитических реакций катионов IV группы представлен в табл. 2.7.

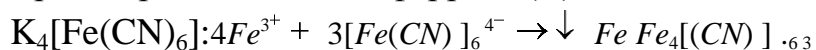
Таблица 2.7 – Качественные реакции катионов IV аналитической группы

Реагент	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
NaOH или KOH	↓ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ белый аморфный осадок, растворим в избытке NH_4OH	↓ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ белый, буреющий на воздухе осадок, с образованием $\text{MnO}(\text{OH})_2$	↓ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурый осадок	↓ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ зеленоватый, буреющий на воздухе, с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$
Водный раствор NH_4OH	↓ $\text{Mg}(\text{OH})_2$	↓ $\text{Mn}(\text{OH})_2$	↓ $\text{Fe}(\text{OH})_3$	↓ $\text{Fe}(\text{OH})_2$
Na_2CO_3 или K_2CO_3	↓ $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ белый осадок, растворим в кислотах и солях аммония	↓ MnCO_3 белый осадок	↓ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурый осадок	↓ FeCO_3 белый, буреющий на воздухе с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$

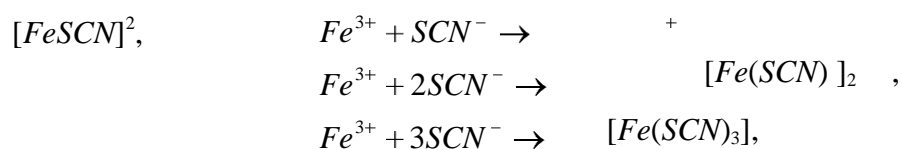
Na_2HPO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (в $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	$\downarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4$ белый, кристаллический осадок	$\downarrow \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ белый осадок, растворим в CH_3COOH	$\downarrow \text{FePO}_4$ бледно-желтый осадок, не- растворим в CH_3COOH	—
Окисление и восстановление (PbO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KJ , HNO_3)	—	$\downarrow \text{MnO}_4^-$ розово- фиолетовое окрашивание раствора	KJ $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	HNO₃ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
K₄[Fe(CN)₆]	—	—	$\downarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ синий осадок (берлинская лазурь)	$\downarrow \text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ белый осадок, синеющий на воздухе
KCNS	—	—	$[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3+}$ раство р кровавокрасного цвета	—
K₃[Fe(CN)₆]	—	—	раствор темно- бурого цвета	$\downarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ синий осадок турнбуллевой сини
Диметилглиок- сим	—	—	—	комплексная соль красного цвета

Из данных таблицы 2.7. следует, что:

1) катион Fe^{3+} обнаруживают двумя специфическими реакциями: — по образованию тёмно-синего осадка (берлинской лазури) при действии на Fe^{3+} - ионы раствором гексацианоферрата (II) калия

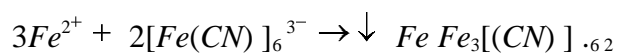


— по образованию ионами Fe^{3+} с роданидом калия комплексного соединения, окрашенного в кроваво-красный цвет. В зависимости от концентрации роданид - иона могут образовываться комплексы различного состава:



и так далее до: $\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$

2) реакцией обнаружения Fe^{2+} - ионов является образование синего осадка (турнбуллевой сини — $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) при действии раствора гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

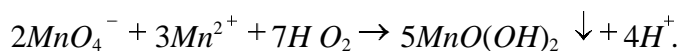


Обнаружению катионов Fe^{3+} - и Fe^{2+} по указанным реакциям другие катионы не мешают, поэтому Fe^{3+} и Fe^{2+} открывают в отдельной пробе исследуемого раствора перед систематическим ходом анализа. Эта операция является необходимой, поскольку Fe^{2+} - ионы способны быстро окисляться до Fe^{3+} на воздухе.

3) качественной реакцией открытия Mn^{2+} - ионов является окисление Mn^{2+} до MnO_4^- в кислой среде под действием персульфата натрия.

Для выполнения реакции в пробирку помещают 5-6 капель раствора $Na_2S_2O_8$, несколько капель 20% - ного раствора H_2SO_4 , 1-2 капли раствора соли серебра (катализатор). Окислительную смесь нагревают и осторожно, по каплям вводят исследуемый на Mn^{2+} - ионы раствор до образования малиноворозовой окраски, обусловленной образованием $HMnO_4$.

Концентрация катионов Mn^{2+} в исследуемом растворе должна быть низкой. При избытке ионы Mn^{2+} восстанавливают образующиеся Mn^{2+} - ионы до бурого осадка $MnO(OH)_2$:



В качестве другого окислителя Mn^{2+} - ионов можно использовать PbO_2 . В этом случае для выполнения реакции обнаружения катионов Mn^{2+} в пробирку помещают 5-6 капель 6 М раствора HNO_3 и добавляют туда твёрдый PbO_2 . Окислительную смесь нагревают и вводят по каплям исследуемый на Mn^{2+} - ионы раствор до образования малиново-розовой окраски, обусловленной образованием $HMnO_4$.

4) качественной реакцией обнаружения Mg^{2+} - ионов является образование белого кристаллического осадка магнийаммоний фосфата $MgNH_4PO_4$ при действии на исследуемый раствор гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl . Хлористый аммоний прибавляют для того, чтобы при действии NH_4OH не образовывался осадок $Mg(OH)_2$.



Выполнять эту реакцию лучше в кислом растворе, постепенно понижая его кислотность, прибавляя по каплям NH_4OH до слабощелочной реакции ($\text{pH} \approx 9$). Из разбавленных растворов осадок выпадает не сразу. Трение стенок пробирки стеклянной палочкой ускоряет его образование.

Ход анализа смеси катионов IV аналитической группы

Схема систематического хода анализа смеси катионов IV группы представлена в таблице 2.8.

Предварительные испытания (проводятся в отдельных пробах исследуемого раствора).

1. *Открытие Fe^{2+} - ионов.* 2-3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe^{2+} - ионы действием гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При наличии Fe^{2+} - ионов образуется синий осадок турнбуллевой сини $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ - гексацианоферрата (III) железа (II).

2. *Открытие Fe^{3+} - ионов.* 2-3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe^{3+} - ионы действием гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При наличии Fe^{3+} - ионов образуется синий осадок берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ - гексацианоферрата (II) железа (III).

Систематический ход анализа

1. *Отделение гидроксидов катионов IV группы.* К исследуемому раствору добавляют избыток 6 М раствора NaOH и 3% - ного раствора пероксида водорода. Избыток пероксида водорода удаляют кипячением. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 1: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_2MnO_3 Раствор 1: (не исследуется)

2. *Частичное растворение осадка 1.* Осадок 1 обрабатывают 2 М раствором HNO_3 , не растворившийся осадок отделяют центрифугированием и промывают водой. Осадок 2: H_2MnO_3 Раствор 2: Fe^{3+} , Mg^{2+}

3. *Растворение H_2MnO_3 и открытие Mn^{2+} - ионов.* Осадок 2 обрабатывают 1-2 см³ 6 М раствора HNO_3 и 0.5 см³ 3% - ного раствора пероксида водорода. Смесь кипятят до полного разложения H_2O_2 . В полученном растворе открывают Mn^{2+} - ионы действием персульфата натрия

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в сернокислой среде в присутствии 1-2 капель соли серебра (катализатор).

В присутствии Mn^{2+} - ионов появляется красно-фиолетовое окрашивание раствора, обусловленное образованием HMnO_4 .

4. *Отделение Fe^{3+} - ионов от Mg^{2+} - ионов.* К раствору 2 прибавляют 2М водный раствор NH_4OH до явно щелочной реакции и немного кристаллического хлорида аммония. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 3: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Раствор 3: Mg^{2+} - ионы
В растворе 3 открывают Mg^{2+} - ионы. Для этого к раствору 3 приливают 2-3 капли 2 М раствора гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 3 капли 2 М раствора NH_4Cl . В присутствии Mg^{2+} - ионов выпадает белый осадок MgNH_4PO_4 .

Таблица 2.8 – Схема систематического хода анализа катионов IV аналитической группы

Операции	Реактивы	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}	
Отделение гидроксидов катионов IV группы	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ при кипячении	Осадок 1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2MnO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Раствор 1 не исследуется
Частичное растворение осадка 1	HNO_3	Осадок 2 H_2MnO_3	Раствор 2 Fe^{3+} , Mg^{2+}
Отделение Fe^{3+} от Mg^{2+}	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	Осадок 3 $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Раствор 3 Mg^{2+} - ионы
Открытие Mg^{2+} иона	Na_2HPO_4	Выпадают белые кристаллы MgNH_4PO_4	
Растворение H_2MnO_3	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$		Раствор 4 Mn^{2+} - ионы
Открытие Mn^{2+} ионов	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}^+$	MnO_4^- красно-фиолетовое окрашивание	

Вопросы для обсуждения

1. Какие соли катионов четвертой аналитической группы растворимы; нерастворимы? Назовите окрашенные соединения катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} и Mn^{7+} .

2. Почему белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ на воздухе быстро превращается в бурый? Напишите уравнение соответствующей реакции.

3. Какие качественные реакции для катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} наиболее специфичны? Запишите уравнения этих реакций и назовите полученные соединения.

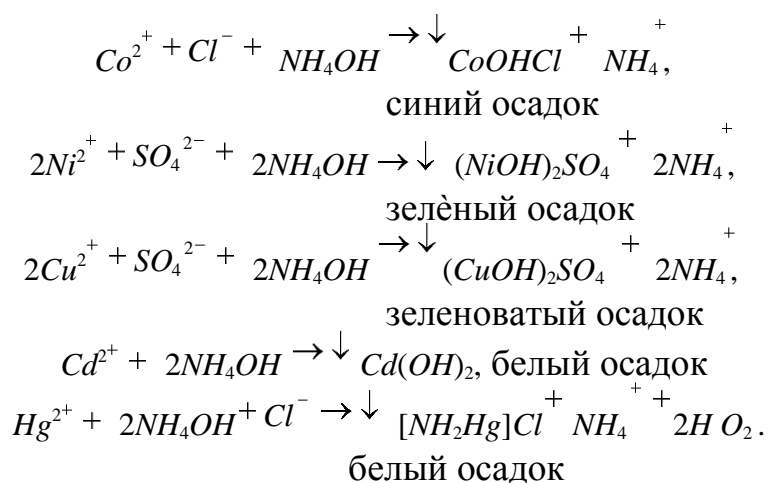
4. Почему при действии на бесцветные растворы катиона Mn^{2+} сильных окислителей появляется розовая окраска? Напишите молекулярные и ионномолекулярные уравнения реакций в кислой среде между Mn^{2+} и: 1) персульфатом натрия; 2) PbO_2 .

5. Каков алгоритм систематического хода определений смеси катионов IV аналитической группы? Попробуйте создать блок-схему последовательного разделения катионов этой смеси.

2.5 V Аналитическая группа катионов

К V аналитической группе катионов относятся катионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , образующие труднорастворимые гидроксиды, растворяющиеся в избытке NH_4OH с образованием комплексных соединений – аммиакатов.

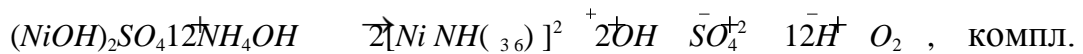
Групповым реагентом на катионы V группы является водный раствор аммиака, который осаждает указанные катионы в виде гидроксидов, основных солей и амидосоединений:



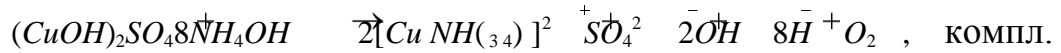
Все указанные осадки растворимы в избытке NH_4OH с образованием комплексных соединений – аммиакатов:



соединение грязно-жёлтого цвета



соединение синего цвета



соединение синего цвета

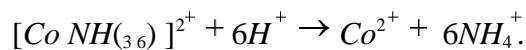


бесцветное компл. соединение



бесцветное компл. соединение

При действии кислот аммиакаты катионов V группы разрушаются с образованием более устойчивых NH_4^+ - ионов:



Большинство соединений катионов V группы малорастворимо в воде, многие из них окрашены. Растворимы в воде хлориды, нитриты, нитраты, ацетаты, сульфаты. Нерастворимы в воде гидроксиды, гексацианоферраты, сульфиды, карбонаты, фосфаты, оксалаты, йодид ртути.

Окрашенными соединениями являются все соли катионов V группы, образуемые кислотами с окрашенными анионами, соли меди – все голубого цвета, гидроксиды меди, кобальта, никеля, фосфаты кобальта, никеля и все сульфиды – окрашены.

Обзор аналитических реакций катионов V группы приведён в табл. 2.9. Из данных, представленных в таблицы 2.9, следует, что:

1) качественными реакциями обнаружения Co^{2+} - ионов являются:

– образование жёлтого кристаллического осадка комплексной соли $K_3[Co(NO_2)_6]$ при действии на не слишком разбавленный раствор, содержащий Co^{2+} - ионы, раствора нитрита калия KNO_2 , подкисленного уксусной кислотой:

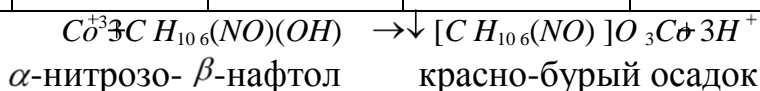


– образование объёмистого красно-бурого осадка внутрикомплексной соли с α -нитрозо- β -нафтолом при нагревании:

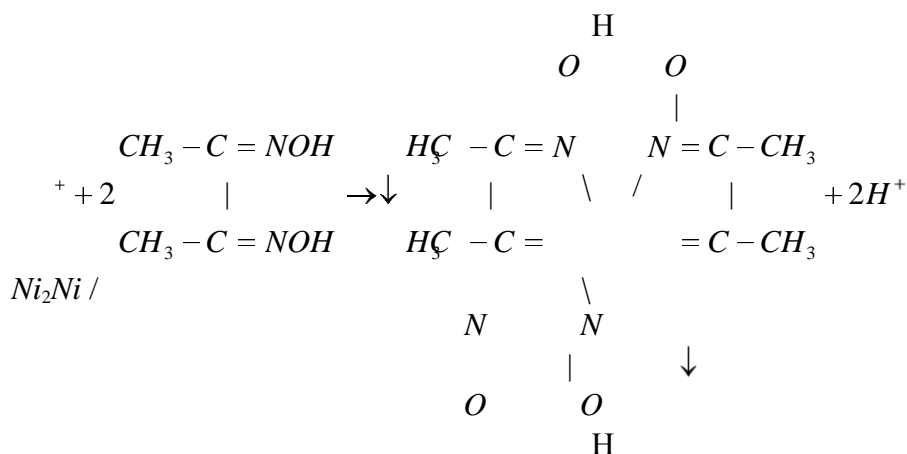
Таблица 2.9 – Аналитические реакции катионов V аналитической группы

Реагент	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
1. NaOH или KOH без избытка	↓CoOHCl синий осадок	↓Ni(OH) ₂ зеленый осадок	↓Cu(OH) ₂ голубой осадок	↓Cd(OH) ₂ белый осадок	↓HgO желтый осадок
2. NaOH или KOH в избытке	↓Co(OH) ₂ розовый, бурящий на воздухе	↓Ni(OH) ₂ зеленый	при нагревании и CuO черный	↓Cd(OH) ₂ белый	↓HgO желтый
3. NH ₄ OH без избытка	↓CoOHCl ↓ синий осадок основной соли	↓(NiOH) ₂ SO ₄ зеленый осадок	↓(CuOH) ₂ SO ₄ зеленоватый осадок	↓Cd(OH) ₂ белый осадок	↓[NH ₂ Hg]Cl белый осадок
4. NH ₄ OH в избытке при нагревании NH ₃	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ компл. соединение грязножелтого цвета	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ компл. соединение синего цвета	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ компл. соединение яркосинего цвета	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ бесцветное компл. соединение	[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ бесцветное компл. соединение
5. Na ₂ HPO ₄	↓Co ₃ (PO ₄) ₂ фиолетовый, растворим в кислотах	↓Ni(OH) ₂ зеленый растворим в кислотах	–	–	–
6. K ₄ [Fe(CN) ₆] гексацианоферрат (II) калия	↓Co ₂ [Fe(CN) ₆] зеленоватый	↓Ni ₂ [Fe(CN) ₆] желтозеленый	↓Cu ₂ [Fe(CN) ₆] краснокоричневый	↓Cd ₂ [Fe(CN) ₆] белый	↓Hg ₂ [Fe(CN) ₆] желтоватый
7. Na ₂ S ₂ O ₃ тиосульфат натрия (при подкисл. и t ⁰)	–	–	↓Cu ₂ S + S темно-бурый	[Cd(S ₂ O ₃) ₂] ₂ бесцветное компл. соединение	↓HgS черный
8. Восстановители: Al, Fe, Zn, SnCl ₂ , Cu	–	–	Cu↓ красного цвета	–	↓Hg черного цвета
9. KNO ₂ в уксуснокислой среде	↓K ₃ [Co(NO ₂) ₆] желтый	–	–	–	–
10. α нитрозо β-нафтол C ₁₀ H ₆ (NO)(OH)	↓[C ₁₀ H ₆ (NO)O] ₃ Co красно-бурый	–	–	–	–
11. (NH ₄) ₂ S	CoS ↓ Черный	↓NiS черный	↓CuS черный	↓CdS желтый	↓HgS черный

12. Диметилглиоксим в NH ₄ OH – среде	–	↓красный осадок, комплексной соли	–	–	–
13. K[BiJ] ₄	–	–	–	↓BiJ ₃ черный осадок, исчез. при доб. KJ	–
14. KJ	–	–	–	–	↓HgJ ₂ оранжево-красный, растворим в избытке KJ



2) качественной реакцией обнаружения Ni²⁺ - ионов является образование ярко-красного осадка диметилглиоксимата никеля при взаимодействии Ni²⁺ - ионов с раствором диметилглиоксима:

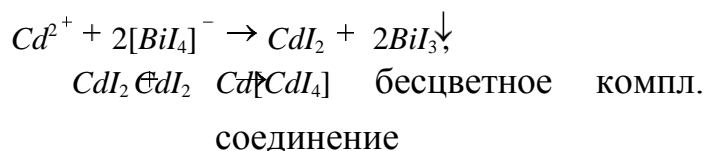


3) качественной реакцией обнаружения Cu²⁺ - ионов является образование ярко-синего комплексного соединения [Cu(NH₃)₄]²⁺ – аммиаката меди при действии на соль Cu²⁺ избытка водного раствора NH₄OH;

4) качественными реакциями обнаружения Cd²⁺ - ионов являются:

– образование ярко-жёлтого осадка CdS при добавлении к раствору, содержащему Cd²⁺ - ионы, 2 М раствора (NH₄)₂S в присутствии аммиачного буферного раствора (NH₄OH + NH₄Cl); – образование

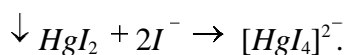
чёрного осадка BiI_3 при добавлении к раствору, содержащему Cd^{2+} - ионы, нескольких капель раствора $\text{K}[\text{BiI}_4]$:



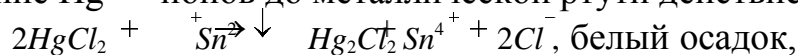
5) качественными реакциями обнаружения Hg^{2+} - ионов являются:

– образование оранжево-красного осадка HgI_2 при действии KI на раствор, содержащий Hg^{2+} - ионы: $\text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{HgI}_2$

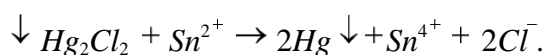
Нельзя добавлять избыток KI , поскольку осадок HgI_2 растворяется в избытке реагента, образуя весьма устойчивый комплексный ион $[\text{HgI}_4]^-$:



– восстановление Hg^{2+} - ионов до металлической ртути действием SnCl_2 :



чернеющий на воздухе



чёрный осадок

Схема систематического хода анализа катионов V группы представлена в таблице 2.10.

Систематический ход анализа смеси катионов V группы

1. *Отделение Hg^{2+} , Cu^{2+} - ионов в виде сульфидов.* 10 Капель исследуемого раствора помещают в пробирку, добавляют 2 М раствор серной кислоты до явно кислой реакции, 2-3 см³ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, нагревают.

Осадок 1: HgS , CuS , S Раствор 1: Co^{2+} , Ni^{2+} , $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, S^{2-}

Осадок сульфидов HgS и CuS отделяют центрифугированием.

Таблица 2.10 – Схема систематического хода анализа смеси катионов V группы

ОПЕРАЦИИ	РЕАКТИВЫ	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}		
Отделение Cu^{2+} и Hg^{2+}	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (при нагревании)	Осадок 1 $\downarrow \text{HgS} \downarrow \text{CuS}, \text{S}$		Раствор 1 Co^{2+} , Ni^{2+} , $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, S^{2-}
Отделение HgS (осадок 1)	HNO_3 (при нагревании)	Осадок 2 $\text{HgS} \downarrow \text{S} \downarrow$	Раствор 2 Cu^{2+} -ионы	

Открытие Hg^{2+} (осадок 2)	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ (при нагревании) а) SnCl_2 б) KJ	Раствор 3 $\text{H}_2[\text{HgCl}_4]$ а) черный осадок $\downarrow \text{Hg}$ б) оранжево-красный Hg_2J_2		
Открытие Cu^{2+} (раствор 2)	NH_3 (водный раствор)		Раствор 4 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы	
Открытие Co^{2+} (раствор 1)	а) $\text{KNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ б) α -нитроз- β -нафтол			а) $\downarrow \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ желтого цвета б) осадок краснобурого цвета
Открытие Ni^{2+} (раствор 1)	Диметилглиоксим			Диметилглиоксимат никеля, осадок яркокрасного цвета
Открытие Cd^{2+} (раствор 1)	а) $\text{K}[\text{BiJ}_4]$ б) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$			$\downarrow \text{BiJ}_3$ (черный) CdS \downarrow (желтый)

2. *Отделение HgS.* Осадок 1 обрабатывают 3 М HNO_3 , нагревают до перехода в раствор Cu^{2+} - ионов (раствор становится голубым).

Осадок 2: HgS , S

Раствор 2: Cu^{2+} - ионы

3. *Открытие Hg^{2+} - ионов.* Осадок 2 обрабатывают при нагревании смесью 2 М раствором HCl и 3% - ного H_2O_2 (1:3).

Раствор 3:

$[\text{HgCl}_4]^{2-}$ Ионы Hg^{2+} открывают: действием SnCl_2 по образованию чёрного осадка металлической ртути; действием KI .

4. *Открытие Cu^{2+} - ионов.* 2-3 капли раствора 2 обрабатывают 2 М водным раствором аммиака до щелочной реакции. В присутствии Cu^{2+} - ионов раствор окрашивается в синий цвет.

Раствор 4: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - ионы

5. *Открытие Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} - ионов.* Раствор 1 делят на 3 части, в каждой из которых открывают эти ионы специфическими реакциями:

– Co^{2+} - ионы открывают, прибавляя к раствору 1 2-3 капли 2 н раствора

CH_3COOH и 5-6 капель 6 М раствора KNO_2 . В присутствии

Co^{2+} - ионов образуется жёлтый кристаллический осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Подтвердить наличие Co^{2+} - ионов можно реакцией с α -нитрозо- β -нафтолом по образованию красно-бурого осадка.

– Ni^{2+} - ионы открывают прибавлением к раствору 1–2 М раствора NH_4OH до щелочной реакции и 2–3 каплей спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии Ni^{2+} - ионов образуется ярко-красный осадок диметилглиоксимата никеля.

– Cd^{2+} - ионы открывают: а) по образованию ярко-жёлтого осадка CdS при добавлении к раствору 1–2–3 каплей 2 М NH_4OH , нескольких крупинок NH_4Cl и 2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; б) по образованию чёрного осадка BiI_3 при добавлении к раствору 1 нескольких каплей раствора $\text{K}[\text{BiI}_4]$.

Вопросы для обсуждения

1. Какие соединения образуют катионы пятой аналитической группы с растворами аммиака: 1) в эквивалентном количестве; 2) в избытке? Напишите уравнения соответствующих реакций. Постарайтесь запомнить цвет продуктов реакций.

2. При каких условиях образуются следующие вещества: 1) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{NO})_2]_3\text{Co}$, диметилглиоксимат никеля; 2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; 3) CdS , BiI_3 ; 4) HgI_2 , Hg_2Cl_2 ? Напишите соответствующие уравнения реакций. Укажите цвет этих соединений. Какие катионы идентифицируют с помощью этих качественных превращений?

3. Как отделяют катионы Hg^{2+} и Cu^{2+} от других катионов пятой группы? Как разделяют Hg^{2+} и Cu^{2+} ? Запишите уравнения всех протекающих при этом химических превращений.

4. Как выглядит схема разделения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} ?

Систематический ход анализа смеси катионов III, IV и V групп

Предварительные испытания (проводятся в отдельных пробах исследуемого раствора).

1. *Открытие Fe^{2+} - ионов.* 2-3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe^{2+} - ионы действием гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. При наличии Fe^{2+} - ионов образуется синий осадок турнбуллевой сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ - гексацианоферрата (III) железа (II).

2. *Открытие Fe^{3+} - ионов.* 2-3 капли исследуемого раствора помещают в пробирку и открывают Fe^{3+} - ионы действием гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. При наличии Fe^{3+} - ионов образуется синий осадок берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ - гексацианоферрата (II) железа (III).

Систематический ход анализа

1. *Отделение катионов III группы от катионов IV и V групп.* К 10-15 каплям исследуемого раствора добавляют несколько капель пероксида водорода и избыточное количество 2 М раствора NaOH, нагревают в течение 2-5 мин и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Избыток пероксида водорода удаляют кипячением. Осадок отделяют центрифугированием.

Осадок 1: $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, HgO

Раствор 1: AlO_2^- , SnO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , ZnO_2^-

2. *Отделение катионов IV группы от катионов V группы* Осадок 1 растворяют при слабом нагревании в небольшом количестве 2 М раствора HNO_3 в присутствии пероксида водорода. При этом $MnO(OH)_2$ и $Co(OH)_3$ переходят в Mn^{2+} и Co^{2+} - ионы.

Раствор 2: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} - ионы.

К раствору 2 прибавляют 2 М раствор Na_2CO_3 до полного выделения осадка, затем полученную смесь обрабатывают избыточным количеством водного раствора аммиака и нагревают:

Осадок 2: $Fe(OH)_3$, $MnCO_3$, $(MgOH)_2CO_3$

Раствор 3: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$

3. *Анализ катионов III группы.* Анализ катионов III группы проводится в растворе 1.

Осаждение Al^{3+} , Sn^{4+} - ионов в виде гидроксидов. К части раствора 1 добавляют небольшими порциями кристаллический хлорид аммония и упаривают раствор до небольшого объема. Осадок $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$ отделяют центрифугированием.

Осадок 3: $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$

Раствор 4: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$,

CrO_4^{2-} *Открытие Al^{3+} - ионов.* Осадок 3 растворяют в 2 М растворе HCl.

Раствор 5: Al^{3+} , $[SnCl_6]^{2-}$

Раствор 5 делят на две части. В первой части раствора открывают Al^{3+} -ионы с алюминоном по образованию красных хлопьев «алюминиевого лака».

Для выполнения реакции к нескольким каплям раствора 5 прибавляют несколько капель алюминона и нагревают. Затем прибавляют раствор NH_4OH до появления запаха и 2-3 капли раствора $(NH_4)_2CO_3$. Красные хлопья «алюминиевого лака» доказывают присутствие Al^{3+} -ионов.

Восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} и открытие Sn^{2+} . Вторую часть раствора 5, содержащего ионы $[SnCl_6]^{2-}$, прокипятить с небольшим количеством металлического цинка, восстанавливающего Sn^{4+} до Sn^{2+} (раствор 6). Ионы Sn^{2+} открывают действием на раствор 6 $Hg_2(NO_3)_2$ по образованию белого, чернеющего на воздухе осадка Hg_2Cl_2 .

Отделение Zn^{2+} - ионов и открытие Zn^{2+} - ионов. Раствор 4 нагревают с концентрированным раствором Na_2CO_3 до полного удаления аммиака. При этом выпадает белый осадок $(ZnOH)_2CO_3$, который отделяют центрифугированием.

Осадок 4: $(ZnOH)_2CO_3$

Раствор 7: CrO_4^{2-}

Осадок 4 растворяют в 2 М растворе HCl и открывают Zn^{2+} - ионы

капельной реакцией с дитизоном по образованию малиново-красного окрашивания дитизоната цинка.

Открытие Cr^{3+} - ионов. Cr^{3+} - ионы открывают в растворе 7 действием персульфата натрия в сернокислой среде в присутствии 1-2 капель раствора Ag^+ (катализатор). В присутствии Cr^{3+} - ионов в смеси при нагревании раствор

приобретает жёлто-оранжевую окраску, обусловленную наличием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе.

Анализ катионов IV группы

Анализ неоткрытых катионов IV группы (Mn^{2+} , Mg^{2+}) ведут в осадке

2. Осадок 2 обработать раствором NH_4Cl при нагревании.

Осадок 5: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnCO_3

Раствор 8: Mg^{2+}

В растворе 8 определяют Mg^{2+} - ионы. Для этого к исследуемому раствору приливают 2-3 капли 2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. В присутствии Mg^{2+} - ионов выпадает белый осадок MgNH_4PO_4 .

Осадок 5 растворяют в 2 М растворе H_2SO_4 и открывают Mn^{2+} - ионы действием персульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в кислой среде в присутствии 1-2 капель соли серебра (катализатор). В присутствии Mn^{2+} - ионов появляется краснофиолетовое окрашивание раствора, обусловленное образованием HMnO_4 .

Анализ катионов V группы

Анализ катионов V группы проводится в растворе 3.

Отделение Hg^{2+} , Cu^{2+} - ионов в виде сульфидов.

10 капель раствора 3

помещают в пробирку, добавляют 2 М раствор серной кислоты до явно кислой реакции, 2-3 см³ 2 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, нагревают. Осадок сульфидов HgS и CuS отделяют центрифугированием.

Осадок 6: HgS , CuS , S

Раствор 9: Co^{2+} , Ni^{2+} , $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, S^{2-}

Отделение HgS . Осадок 6 обрабатывают 3 М HNO_3 , нагревают до перехода в раствор Cu^{2+} - ионов (раствор становится голубым).

Осадок 7: HgS

Раствор 10: Cu^{2+} - ионы

Открытие Cu^{2+} - ионов. 2-3 капли раствора 10 обрабатывают 2 М водным раствором аммиака до щелочной реакции. В присутствии Cu^{2+} - ионов раствор окрашивается в синий цвет.

Раствор 11: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - ионы

Открытие Hg^{2+} - ионов. Осадок 7 обрабатывают при нагревании смесью 2 М HCl и 3% - ного H_2O_2 (1:3).

Раствор 12: $[\text{HgCl}_4]^{2-}$

Ионы Hg^{2+} открывают: действием SnCl_2 по образованию чёрного осадка металлической ртути; действием KI .

Открытие Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} - ионов. Раствор 9 делят на 3 части, в каждой из которых открывают эти ионы специфическими реакциями: Co^{2+} - ионы открывают, прибавляя к раствору 9 2-3 капли 2 М раствора CH_3COOH и 5-6 капель 6 М раствора KNO_2 . В присутствии Co^{2+} - ионов образуется жёлтый кристаллический осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Подтвердить наличие Co^{2+} - ионов можно реакцией с α -нитрозо- β нафтолом по образованию красно-бурого осадка.

Ni^{2+} - ионы открывают прибавлением к раствору 9 2М раствора NH_4OH до щелочной реакции и 2-3 капель спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии Ni^{2+} - ионов образуется ярко-красный осадок диметилглиоксимата никеля.

Cd^{2+} - ионы открывают: по образованию ярко-жёлтого осадка CdS при добавлении к раствору 9 2-3 капель 2 М раствора NH_4OH , нескольких крупинок NH_4Cl и 2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; по образованию чёрного осадка BiI_3 при добавлении к раствору 9 нескольких капель раствора $\text{K}[\text{BiI}_4]$.

Вопросы для обсуждения

1. Какие катионы третьей аналитической группы открывают в отдельных пробах?
2. Действием каких реагентов ведут отделение катионов третьей аналитической группы от катионов четвертой и пятой групп? Укажите состав осадка и раствора полученных при этом.
3. Как отделяют катионы четвертой аналитической группы от пятой? Приведите соответствующие уравнения реакций.
4. Какие химические превращения проводят при качественных исследованиях катионов третьей, четвертой и пятой групп? Попытайтесь предложить собственную версию алгоритма проведения анализа смеси катионов указанных групп.

2.6 VI Аналитическая группа катионов

К VI аналитической группе катионов относятся катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ (см. табл. 2.11). Характерной чертой катионов VI группы является хорошая растворимость в воде большинства их соединений. Хорошо растворимы фосфаты, хлориды, нитраты, сульфаты, карбонаты, гидроксиды и др. Поэтому катионы VI группы не могут быть одновременно осажены с помощью какого-либо реактива, то есть не имеют общего группового реагента, что отличает VI группу катионов от всех остальных групп.

Катионы VI группы бесцветны, и растворы большинства их солей бесцветны. Окрашенными соединениями являются хроматы (жёлтые), бихроматы (оранжевые), манганаты (зелёные), перманганаты (малиново-красные), гексацианоферраты (II) (жёлтые) и др.

Катионы K^+ и Na^+ устойчивы к действию окислителей и восстановителей, NH_4^+ - ионы способны окисляться при действии сильных окислителей:

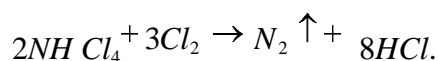


Таблица 2.11 – Качественные реакции катионов VI аналитической группы

Реагент	K^+	Na^+	NH_4^+
1. $NaHC_4H_4O_6$ – гидротартрат натрия	$\downarrow KHC_4H_4O_6$ – белый кристаллический	–	$\downarrow NH_4C_4H_4O_6$ – белый кристаллический
2. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ – кобальтинитрит натрия	$\downarrow K_2Na [Co(NO_2)_6]$ – желтый кристаллический	–	$\downarrow (NH_4)_2Na [Co(NO_2)_6]$ – желтый кристаллический
3. KH_2SbO_4 – (на холоду)	–	$\downarrow NaH_2SbO_4$ – белый	$\downarrow HsbO_3$ – белый аморфный
4. Реакция окрашивания пламени	Бледно-фиолетовое пламя	Желтое пламя	–
5. KOH , $NaOH$ (при кипячении)	–	–	Выделение $NH_3 \uparrow$
6. Na_2CO_3 , K_2CO_3 (при кипячении)	–	–	Выделение $NH_3 \uparrow$

7. Реактив Несслера $K_2[HgJ_4] + KOH$	–	–	$[Hg_2ONH_2]I$ краснобурый
---	---	---	-------------------------------

Из табл. 2.11. следует, что качественными реакциями обнаружения катионов VI группы являются:

1) NH_4^+ - ионы обнаруживают действием щёлочи NaOH на исследуемый раствор при нагревании. При наличии NH_4^+ - ионов из пробирки должен выделяться NH_3 , который определяют: по запаху; по покраснению бумаги, смоченной в растворе фенолфталеина.

2) Na^+ - ионы открывают реакцией окрашивания пламени, которое соли Na^+ окрашивают в жёлтый цвет.

3) K^+ - ионы открывают по образованию жёлтого кристаллического осадка $K_3[Co(NO_2)_6]$ при действии на исследуемый раствор 2-3 каплями $Na_3[Co(NO_2)_6]$ в уксуснокислой среде. Проведению этой реакции мешают NH_4^+ - ионы, образующие с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ жёлтый осадок двойной соли $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$. Поэтому NH_4^+ - ионы следует удалять из исследуемого раствора перед открытием K^+ - ионов. Удаление NH_4^+ - ионов производят нагреванием исследуемого на K^+ - ионы раствора с добавлением 2 М раствора NaOH до прекращения выделения аммиака.

Схема систематического хода анализа смеси катионов VI группы приведена в табл. 2.12.

Систематический ход анализа смеси катионов VI аналитической группы

1. *Открытие Na^+ - ионов.* Проводится из отдельной части раствора. Медную проволоку, конец которой загнут в ушко, прокалывают в пламени горелки, убедившись в чистоте проволоки.

Таблица 2.12 – Схема систематического хода анализа смеси катионов VI группы

Проба	Операции	Реактивы	K^+, Na^+, NH_4^+	
			Желтая окраска пламени	Раствор 1 K^+ - ион
1. Открытие Na^+ - ионов (отдельная часть пробы)	Окрашивание пламени	–	Желтая окраска пламени	Раствор 1 K^+ - ион

2. Отделение и удаление NH_4^+ - ионов	Отделение и удаление NH_4^+ ионов	NaOH при кипячении до исчезновения $\text{NH}_3 \uparrow$	Выделение $\text{NH}_3 \uparrow$
3. Открытие K^+ - ионов	Открытие K^+ - ионов (раствор 1)	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + \text{CH}_3\text{COOH}$	$\downarrow \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – желтый осадок

Затем загнутый конец проволоки смачивают исследуемым раствором и вносят в несветящуюся часть пламени газовой горелки.

Пламя горелки в присутствии Na^+ - ионов в растворе окрашивается в жёлтый цвет.

2. *Открытие и отделение NH_4^+ - ионов.* В пробирку наливают 5-8 капель исследуемого раствора, добавляют 5 капель 2 М раствора NaOH, нагревают. При наличии в исследуемом растворе NH_4^+ - ионов из пробирки должен выделяться NH_3 . Его определяют: по запаху; по покраснению бумаги, смоченной в растворе фенолфталеина. При наличии NH_4^+ - ионов исследуемый раствор следует нагревать до прекращения выделения аммиака.

3. *Открытие K^+ - ионов.* После полного удаления NH_4^+ - ионов в пробирку прибавляют 3-4 капли 2 М раствора CH_3COOH и 2-3 капли раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. При наличии K^+ - ионов выпадает жёлтый осадок $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Вопросы для обсуждения

1. Почему для катионов шестой аналитической группы нет единого группового реагента?
2. Все ли ионы шестой группы устойчивы к действию окислителей?
3. Какие химические превращения наиболее специфичны для ионов NH_4^+ , Na^+ и K^+ ? Приведите примеры.
4. Как выглядит алгоритм определения каждого из катионов NH_4^+ , Na^+ и K^+ при анализе их смеси?

3 АНАЛИЗ АНИОНОВ

Действие важнейших реактивов на анионы

Анализ анионов существенно отличается от анализа катионов. Если для катионов существует систематический ход анализа, построенный на

последовательном делении их на группы с помощью групповых реагентов, то для анионов такого строго систематического хода анализа нет.

Разнообразные классификации анионов основаны на реакциях осаждения, разложения, комплексообразования, окисления - восстановления. В качестве групповых реагентов используются соли бария, серебра, кальция, свинца, цинка. Эти реагенты применяют при различных значениях РН раствора. В качестве групповых реагентов на анионы легко разлагаемых кислот используют также растворы кислот (CH_3COOH , HCl). Различное отношение анионов к окислителям ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) или восстановителям ($\text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$) также позволяет делить анионы на группы по различию их окислительно-восстановительных свойств.

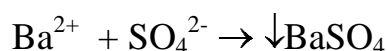
Согласно классификации, принятой в данном курсе, все анионы подразделяются на две аналитические группы:

– I группа - анионы, бариевые соли которых растворимы в воде: Cl^- , Br^- , J^- , S^{2-} , NO_3^- , NO_2^- -ионы.

– II группа - анионы, бариевые соли которых малорастворимы в воде: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} - ионы.

Действие солей бария. Растворимые соли бария с анионами II группы образуют белые осадки: BaSO_4 , BaSO_3 , BaS_2O_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSiO_3 и т.п.

Например:

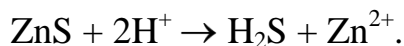


Сульфит, тиосульфат, карбонат, силикат бария разлагаются хлористоводородной кислотой с выделением соответственно SO_2 , $\text{SO}_2 + \text{S}$, CO_2 и H_2SiO_3 .

Сульфат бария практически ни в чем не растворим.

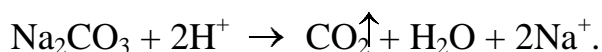
Действие растворимых солей серебра. Растворимые соли серебра с анионами I и II группы образуют белые осадки Ag_2CO_3 , Ag_2SiO_3 , Ag_2SO_4 , AgCl , $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$; желтые осадки AgJ , AgBr , Ag_3PO_4 ; черный осадок - Ag_2S . Тиосульфат серебра переходит при стоянии в черный осадок Ag_2S , карбонат серебра постепенно чернеет, переходя в Ag_2O .

Действие растворимых солей цинка. Растворимые соли цинка образуют белые осадки ZnS , $(ZnOH)_2CO_3$, $ZnSiO_3$, $Zn_3(PO_4)_2$, растворимые в кислотах:

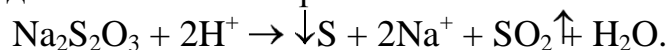


Действие растворимых солей стронция. Соли стронция образуют белые осадки состава $SrSiO_3$, $SrSO_3$, $Sr_3(PO_4)_2$, $SrSO_4$. Все осадки, за исключением $SrSO_4$, растворимы в кислотах. Этим свойством $SrSO_4$ пользуются для отделения SO_4^{2-} от других анионов II группы.

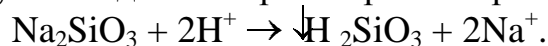
Действие минеральных кислот. При действии минеральных кислот на соли разлагающихся кислот, таких как H_2CO_3 , H_2SO_3 , выделяются газы CO_2 и SO_2 :



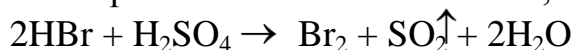
$Na_2S_2O_3$ под действием кислот разлагается:



Силикаты образуют осадок малорастворимой кремниевой кислоты:



Концентрированная серная кислота окисляет HBr , HJ :



Действие окислителей и восстановителей. Сильные окислители окисляют все анионы I группы за исключением NO_3^- - ионов.

В зависимости от условий проведения реакции Cl^- - ионы могут окисляться до Cl_2 , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- - ионов; I^- и Br^- - ионы до I_2 , Br_2 , а также до JO_3^- , BrO_3^- -ионов; NO_2^- - до NO_3^- - ионов; S^{2-} - ионы до S , SO_2 и SO_4^{2-} - ионов.

Нитрат - ионы восстанавливаются до NO_2 , NO , N_2 , NH_3 , NO_2^- и NH_4^+ - ионов; NO_2^- - ионы - до NO , N_2 , NH_3 .

Ионы SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} не способны к окислению.

Ионы SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} - восстанавливаются сильными восстановителями. Ионы CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} не склонны к реакциям восстановления.

3.1 Проведение предварительных испытаний

Наиболее целесообразно начинать анализ анионов с проведения предварительных испытаний для того, чтобы установить отсутствие в растворе некоторых анионов и таким образом упростить дальнейший анализ.

Установление pH раствора. Если реакция исследуемого раствора кислая ($\text{pH} \leq 7$), в нем не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот, т.е. CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и NO_2^- .

Если реакция исследуемого раствора щелочная или нейтральная, в нем могут присутствовать все рассматриваемые анионы.

Проба на выделение газов. Несколько капель исследуемого раствора (лучше - крупинку твердого вещества) обрабатывают 2 М раствором H_2SO_4 и слегка встряхивают содержимое пробирки. Если выделения пузырьков газа не заметно, пробирку нагревают. Образование газов (CO_2 , SO_2 , NO_2) указывает на возможность присутствия CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и NO_2^- .

При этом испытании следует по возможности установить состав выделяющихся газов, используя их характерные свойства: а) CO_2 – бесцветный газ без запаха, вызывающий помутнение известковой воды (ее помутнение может быть вызвано также SO_2); б) SO_2 - газ с запахом горящей серы, вызывающий обесцвечивание разбавленных растворов KMnO_4 и J_2 ; в) NO_2 - красно-бурый газ с характерным резким запахом; при пропускании его через раствор KI выделяется свободный йод (проба с крахмалом).

Проба на анионы I группы. К 2-3 каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли раствора AgNO_3 . Если образуется осадок, прибавляют несколько капель HNO_3 . Нерастворимость осадка указывает на возможность присутствия следующих солей: AgCl , AgBr , AgI , Ag_2S (образованного либо с ионом S^{2-} , либо взаимодействием иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с Ag^+).

Проба на анионы II группы. К 2 каплям нейтрального или слабощелочного раствора ($\text{pH} \approx 7-9$) прибавляют 2-3 капли раствора BaCl_2 . Образование осадка указывает на возможность присутствия ионов: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} .

Если осадка не образуется, то анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ все же может присутствовать в растворе, так как он осаждается Ba^{2+} - ионами только из достаточно концентрированных растворов.

Пробы на присутствие анионов-восстановителей. К 3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1 каплю 2 М раствора щелочи и 1-2 капли разбавленного раствора KMnO_4 . В отсутствие осадка нагревают раствор на водяной бане 1 мин. Выпадение бурого осадка $\text{MnO}(\text{OH})_2$ указывает на наличие анионов-восстановителей (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, J и др.).

Если предыдущее испытание показало присутствие восстановителей, другую порцию исследуемого раствора подкисляют H_2SO_4 и прибавляют по каплям разбавленный раствор йода, окрашенный крахмалом в синий цвет. Обесцвечивание раствора указывает на присутствие SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Проба на присутствие анионов-окислителей. К 2-3 каплям исследуемого раствора, подкисленного 2 М раствором H_2SO_4 , прибавляют несколько капель бензола или хлороформа и 1-2 капли раствора KJ .

Появление (при взбалтывании) фиолетовой окраски слоя растворителя указывает на присутствие анионов-окислителей (NO_2^- , JO_3^- и др.).

3.2 Обнаружение некоторых анионов дробным методом из отдельных порций раствора

Открытие и отделение S^{2-} - ионов. Нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ дает с S^{2-} - ионом характерную красно-фиолетовую окраску вследствие образования комплексного соединения $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$.

Если анион S^{2-} открыт, к 5 каплям раствора добавьте немного водной суспензии CdCO_3 и взболтайте. Должен образоваться ярко-желтый осадок CdS . Отцентрифугируйте осадок и проверьте на полноту осаждения аниона S^{2-} действием нитропруссид натрия. Центрифугат используется для обнаружения оставшихся ионов.

Открытие SO_4^{2-} -иона. К 2-3 каплям исследуемого раствора, подкисленного HCl , прибавьте 5 капель 0.01 М раствора KMnO_4 и раствор BaCl_2 . Затем избыток KMnO_4 восстанавливают действием H_2O_2 , причем раствор обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый цвет, что служит доказательством присутствия в нем BaSO_4 , окрашенным соосажденным

KMnO₄. Этой реакцией нельзя пользоваться в присутствии анионов SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, т.к. они окисляются KMnO₄ до SO₄²⁻ -иона.

Открытие PO₄³⁻. К 1-2 каплям раствора PO₄³⁻ - иона прибавляют 8-10 капель молибденовой жидкости (раствор молибдата аммония (NH₄)₂MoO₄ в HNO₃) . Образуется характерный желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония:

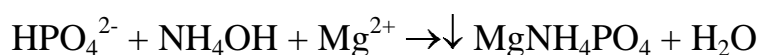


Осадок фосфоромолибдата аммония растворяется в избытке фосфата, поэтому реагент необходимо добавлять в большом избытке.

Присутствие в растворе восстановителей (SO₃²⁻, S²⁻, S₂O₃²⁻) мешает реакции, т.к. они восстанавливают Mo⁶⁺ до молибденовой сини. В растворе также не должно быть больших количеств хлоридов.

Для окисления восстановителей и удаления части Cl⁻ -ионов следует прокипятить 2-3 капли раствора с 2-3 каплями 6 М раствора HNO₃ и в полученном растворе проводить указанную реакцию.

Магнезиальная смесь, т.е. смесь MgCl₂ с NH₄OH и NH₄Cl выделяет белый кристаллический осадок MgNH₄PO₄:



Открытие NO₂⁻ -иона. К 2-3 каплям исследуемого раствора подкисленного 2 М раствором H₂SO₄ прибавить несколько капель бензола и 1-2 капли раствора KJ. Появление при взбалтывании окраски слоя растворителя указывает на присутствие NO₂⁻ -иона.

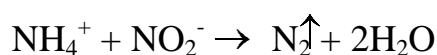
Эта реакция применима только в отсутствие в растворе других ионов-окислителей: MnO₄⁻, CrO₄²⁻ и др.

В качестве проверочной реакции на присутствие NO₂⁻ -иона может быть использована реакция образования двуокиси азота (газа бурого цвета, образующегося в верхней части пробирки) при подкислении исследуемого раствора 2 М раствором H₂SO₄ .

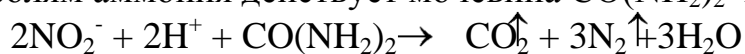
Открытие NO₃⁻ -иона. Качественной реакцией обнаружения NO₃⁻ -иона является капельная реакция с дифениламином. На тщательно вымытое и просушенное часовое стекло помещают 4-5 капель раствора дифениламина в концентрированной H₂SO₄. Вносят туда же на кончике стеклянной палочки очень немного исследуемого раствора NO₃⁻ и перемешивают. В присутствии NO₃⁻ иона появляется интенсивно синяя окраска вследствие окисления дифениламина образующейся HNO₃.

Эту же реакцию дает NO₂⁻ -ион, поэтому NO₃⁻ -ион с дифениламинем открывают только в отсутствие в растворе NO₂⁻ -иона и других ионов-окислителей.

В случае если в растворе присутствует NO₂⁻ -ион, его необходимо удалить перед открытием NO₃⁻ -иона. Удаление NO₂⁻ -иона достигается осторожным нагреванием раствора с твердым NH₄Cl или (NH₄)₂SO₄:



Подобно солям аммония действует мочевины CO(NH₂)₂ в кислой среде:



В 4 каплях раствора NO₂⁻ - иона растворяют около 0.1 г мочевины;

полученный раствор по каплям прибавляют к 2-4 каплям 2 М раствора H₂SO₄.

Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как закончится бурная реакция с предыдущей каплей

Когда весь раствор будет прибавлен, жидкости дают некоторое время постоять. После чего ее отдельную порцию испытывают на присутствие NO₂⁻ иона реакцией с КJ в присутствии крахмала, по окрашиванию раствора в ярко синий цвет.

3.3

Систематический ход анализа смеси анионов I аналитической группы

К I аналитической группе анионов относятся : Cl⁻, Br⁻, J⁻, S²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ ионы.

Обзор реакций I группы приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Обзор реакций анионов I аналитической группы анионов

№ п/п	Реагент	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ₂ ⁻	NO ₂ ⁻	
1	BaCl₂	–	–	–	–	–	
2	AgNO₃	↓ AgCl – белый осадок, нерастворим в кислотах, растворим в NH₄OH	↓ AgBr – желтый осадок, нерастворим в кислотах, растворим в NH₄OH	↓ AgI – желтый осадок, нерастворим в кислотах, растворим в NH₄OH	↓ Ag₂S – черный осадок, растворим в HNO₃	↓ AgNO₂ - белый осадок (из концентрированных растворов)	
3	H₂SO₄ (разб.)	–	–	–	H₂S ↑	NO ↑ + HNO₃ 2NO + O₂ → 2NO₂	
4	H₂SO₄ (конц.)	HCl	HBr + Br₂ + SO₂ ↑	I₂ + SO₂ ↑	H₂S ↓, SO₂ ↑	NO ↑, NO₂ ↑	
5	Pb(CH₃COO)₂	↓ PbCl₂ – белый, растворим в горячей воде, кислотах, щелочах	↓ PbBr₂ - белый, растворим в горячей воде, кислотах, щелочах	↓ PbI₂ - белый, растворим в горячей воде, кислотах, щелочах	↓ PbS – черный, растворим в HNO₃	–	
6	Окислители (KMnO₄ , CrO₄²⁻), Cl₂ - вода	Cl₂ , ClO₂ , ClO₃ , ClO₄ ионы	Br₂ , BrO⁻ (краснобурое бензольное кольцо), BrO₃ .	I₂ (розовофиолетовое бензольное кольцо), IO₃ .	S ↓, SO₂ ,↑ SO₄²⁻ - ион	HNO₃	
7	Восстановители (KI и др.)	–	–	–	–	NO ↑, N₂ ↑, NO₂ ↑	NO N₂O бур газ, NO и др.
8	Дифениламин + H₂SO₄ (конц.)	HCl	HBr + Br₂ + SO₂ ↑	I₂ + SO₂ ↑	–	Синее окрашивание	С окра
9	Na₂[Fe(CN)₅NO] - нитропруссид натрия	–	–	–	Na₄[Fe(CN)₅NOS] – комплексное соединение красного фиолетового цвета	–	
10	CdCO₃ -суспензия	–	–	–	↓ CdS – желтый осадок	–	

Алгоритм анализа смеси анионов I аналитической группы показан в табл. 3.2.

7.4.1. *Предварительные испытания* (проводятся в отдельных порциях исследуемого раствора)

Определение pH-среды. Каплю исследуемого раствора помещают на универсальную индикаторную бумагу и определяют pH раствора. Если раствор не пахнет сероводородом и значение pH-среды не более 1-2, то присутствие NO_2^- , S^{2-} -ионов, а также ионов, образующих летучие продукты в кислой среде исключено, как и совместное присутствие анионов окислителей и восстановителей.

2. *Открытие и отделение S^{2-} -иона.* Качественной реакцией открытия S^{2-} -иона является образование комплексного соединения красно-фиолетового цвета с нитропруссидом натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

Если S^{2-} -ион открыт, его удаляют действием суспензии CdCO_3 в виде CdS .

Осадок 1: CdS

Раствор 1: Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^-

Таблица 3.2 – Схема систематического хода анализа смеси анионов I группы

Операции	Реагент	Cl^- , Br^- , J^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- - ионы	
Открытие и отделение ионов S^{2-}	CdCO_3 (суспензия)	Осадок 1 ↓ CdS	Раствор 1 Cl^- , Br^- , J^- , NO_2^- , NO_3^- - ионы
Отделение Cl^- , Br^- , J^- - ионов (раствор 1)	AgNO_3	Осадок 2 ↓ AgCl , ↓ AgBr ↓ AgJ	Раствор 2 NO_2^- , NO_3^- - ионы
Отделение Cl^- - ионов (осадок 2)	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Осадок 3 ↓ AgBr ↓ AgJ	Раствор 3 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, Cl^- - ионы
Открытие Cl^- - ионов (раствор 3)	KBr	Осадок 4 ↓ AgBr	Раствор 4 не исследуется
Перевод AgBr и AgJ в раствор (осадок 3)	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$	Осадок 5 ↓ Zn ,↓ Ag	Раствор 5 J^- , Br^- - ионы ↓ Раствор 6↓

Открытие Br^- и I^- - ионов (раствор 5)	Cl_2 - вода + бензол	–	J_2 окрашивание бензольного кольца в фиолетово-розовый цвет	Br_2 окрашивание бензольного кольца в красновато-бурый цвет
---	-------------------------------	---	--	--

3. *Открытие и отделение NO_2^- - иона.* Качественными реакциями обнаружения NO_2^- - иона являются: образование окрашенного слоя бензола в присутствии NO_2^- - появление бурого газа NO_2 , образующегося при подкислении исследуемого раствора 1 М раствором серной кислоты.

При обнаружении NO_2^- - иона его необходимо удалить из-за мешающего влияния при открытии NO_3^- - иона. Удаление NO_2^- - иона производят обработкой исследуемого раствора твердой мочевиной (примерно 0.1 г) в 1 М растворе H_2SO_4 .

4. *Открытие NO_3^- - иона.* Качественной реакцией обнаружения NO_3^- иона является капельная реакция с дифениламином в концентрированной H_2SO_4 . В присутствии NO_3^- - иона появляется интенсивно синяя окраска вследствие окисления дифениламина образующейся HNO_3 .

Систематический анализ смеси Cl^- , Br^- , J^- -ионов.

1. Раствор 1 подкисляют азотной кислотой, прибавляют несколько капель раствора AgNO_3 и нагревают.

Осадок 2: $\text{AgCl}, \text{AgBr}, \text{AgJ}$

Раствор 2: не исследуют.

2. *Отделение Cl^- - ионов.* Осадок 2 обрабатывают 12 %-ным раствором карбоната аммония (при энергичном встряхивании) и отделяют осадок 3 на центрифуге. Твердый AgCl при этом переходит в раствор 3.

Осадок 3: AgBr, AgJ

Раствор 3: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, Cl^- - ионы.

3. *Определение Cl^- - ионов.* К раствору 3 добавить по каплям раствор KBr . При наличии в растворе 3 комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, последние разрушаются, вследствие образования AgBr (интенсивное помутнение раствора).

4. *Перевод AgBr и AgJ в раствор.* К промытому осадку 3 прибавить 5-6 капель воды, несколько капель 1 М раствора H_2SO_4 и небольшой кусочек металлического цинка. Содержимое пробирки нагревать при постоянном

перемешивании, после чего осадок отцентрифугировать и отбросить.

Центрифугат исследовать на наличие J^- и Br^- .

Осадок 4: Zn, Ag

Раствор 4: J^- , Br^- - ионы

5. *Открытие J^- , Br^- - ионов.* К нескольким каплям раствора 4 добавить 2-3 капли 1 М раствора H_2SO_4 , несколько капель бензола. Затем прибавлять по 1 капле хлорную воду и хорошо взбалтывать содержимое пробирки. Сначала окисляются ионы J^- и бензольный слой окрасится в характерный для йода фиолетово-розовый цвет.

При дальнейшем прибавлении хлорной воды окраска исчезает вследствие окисления J_2 в йодноватую кислоту HJO_3 , после чего в присутствии в растворе Br^- появляется красновато-бурая окраска бензольного кольца.

Параллельно с данной реакцией ион J^- можно открыть реакцией с HNO_3 в присутствии крахмала.

3.4

Систематический ход анализа смеси анионов II аналитической группы

Ко II аналитической группе анионов относятся: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , SiO_3^{2-} - ионы.

Обзор реакций II аналитической группы анионов приведен в табл. 3.3; ход анализа смеси – в табл. 3.4.

Таблица 3.3 – Обзор реакций анионов II аналитической группы анионов

№ п/п	Реагент	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
1	$BaCl_2$	$\downarrow BaSO_4$ – белый, не растворим в кислотах	$\downarrow BaS_2O_3$ – белый (из конц. растворов)	$\downarrow BaSO_3$ – белый, растворим в кислотах	$\downarrow BaCO_3$ – белый, растворим в кислотах	$\downarrow BaPO_4$ – белый, растворим в кислотах	$\downarrow BaSiO_3$ – белый, разлагаемый кислотами с образованием $\downarrow H_2SiO_3$
2	$AgNO_3$	$\downarrow Ag_2SO_4$ – белый, (из конц. растворов)	$\downarrow Ag_2S_2O_3 \rightarrow Ag_2S$ – белый, постепенно чернеющий	$\downarrow Ag_2SO_3$ – белый, растворим в кислотах	$\downarrow Ag_2CO_3$ – белый, растворим в кислотах	$\downarrow Ag_3PO_4$ – белый, растворим в кислотах	$\downarrow Ag_2SiO_3$ – белый, разлагаемый кислотами с образованием $\downarrow H_2SiO_3$

3	SrCl₂	SrSO₄	–	SrSO₃ - белый, растворим в кислотах	SrCO₃ - белый, растворим в кислотах	Sr₃(PO₄)₂ - белый, растворим в кислотах	SrSiO₃ – белый, разлагаемый кислотами с образованием H₂SiO₃
4	H₂SO₄ (разб.)	–	SO₂↑ + S↓	SO₂↑	CO₂↑	HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻ ионы	H₂SiO₃ – белый, студени- стый осадок
5	H₂SO₄ (конц.)	–	SO₂↑	SO₂↑	CO₂↑	H₃PO₄	H₂SiO₃
6	Окислители	–	S↓, S₄O₆²⁻, SO₄²⁻ ионы	SO₄²⁻ ионы	–	–	–
7	Восстановители	SO₂↑, S²⁻ ионы	S, S²⁻ ионы	S↓, S²⁻ ионы	–	–	–
8	(NH₄)₂MoO₄ в азотной кислоте	–	–	–	–	(NH₄)₃ [PMo₁₂O₄₀] – желтый кристаллический осадок	–
9	MgCl₂ в присутствии NH₄OH в NH₄Cl	–	–	–	–	MgNH₄PO₄ – белый кристаллический осадок	–

Предварительные испытания (проводятся в отдельных порциях исследуемого раствора).

Определение pH среды. Каплю исследуемого раствора помещают на универсальную индикаторную бумагу и определяют pH раствора. Если значение pH среды не более 1-2, а раствор не содержит мути свободной серы и не имеет специфического запаха SO₂, следовательно в растворе отсутствуют SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, CO₃²⁻ - ионы.

2. Обнаружение аниона PO₄³⁻. Качественными реакциями обнаружения PO₄³⁻ - иона являются: образование желтого кристаллического осадка фосфомолибдата аммония при действии на исследуемый раствор молибдатом аммония в азотнокислой среде; образование белого

кристаллического осадка $MgNH_4PO_4$ при действии на исследуемый раствор Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl .

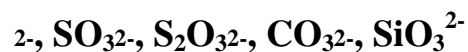
Таблица 3.4 – Схема систематического хода анализа смеси анионов II группы

Операции	Реагент	SO_{42-} , SO_{32-} , CO_{32-} , S_2O_{32-} , PO_{42-} , SiO_{32-}	
Открытие SiO_3^{2-}	HCl (2M)	$\downarrow H_2SiO_3$	
Открытие PO_4^{3-}	а) $(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$ б) $Na_2HPO_4 + NH_4OH + NH_4Cl$	а) $\downarrow (NH_4)_3[PM_{12}O_{40}]$ желтый кристаллический осадок б) $\downarrow MgNH_4PO_4$ белый кристаллический осадок	
Открытие SO_4^{2-}	KMnO₄ + BaCl₂ в HCl – среде	$\downarrow BaSO_4$ розового цвета	
Осаждение ионов SO_{42-} , SO_{32-} , CO_{32-} , SiO_{32-}	Sr(NO₃)₂ насыщенный раствор	Осадок 1 $\downarrow SrSO_4$, $\downarrow SrCO_3$, $\downarrow SrSO_3$, $\downarrow SrSiO_3$	Раствор 1 S_2O_{32-}
Открытие $S_2O_3^{2-}$ (раствор 1)	а) 2M HCl б) FeCl₃	а) \downarrow белый или желтоватый осадок	
		б) Na[Fe(S₂O₃)₂] темно-фиолетовое окрашивание	
Открытие SO_3^{2-} (осадок 1)	2M HCl	$SO_2 \uparrow$ Обесцвечивание раствора KMnO₄	
Открытие CO_3^{2-} (осадок 1)	2M HCl	$CO_2 \uparrow$ помутнение известковой или баритовой воды	

3. *Обнаружение SiO_3^{2-} - иона.* К нескольким каплям исследуемого раствора медленно, по каплям добавить смесь 1 М H_2SO_4 и NH_4Cl . Образование белого студенистого осадка H_2SiO_3 указывает на присутствие SiO_3^{2-} - иона в растворе.

4. *Обнаружение SO_4^{2-} -иона.* К нескольким каплям исследуемого раствора, подкисленного 2 М раствором HCl, прибавляют 5 капель концентрированного раствора $KMnO_4$ и раствор $BaCl_2$. Затем избыток $KMnO_4$ восстанавливают действием пероксида водорода. При этом раствор

обесцвечивается, а осадок окрашивается в розовый цвет, что служит доказательством присутствия в осадке BaSO_4 .



Систематический ход анализа смеси ионов SO_4

1. *Осаждение ионов SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} действием хлорида стронция.* Часть испытуемого раствора, имеющего нейтральную или слабо щелочную реакцию, помещают в пробирку и нагревают. К горячему раствору добавляют насыщенный раствор SrCl_2 до полного осаждения и оставляют стоять 25-30 минут.

Осадок 1: SrSO_4 , SrSiO_3 , SrCO_3 , SrSO_3

Раствор 1: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ион

2. *Открытие $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - иона.* К 2-3 каплям раствора 1 добавляют 3-4 капли 2 М раствора HCl и нагревают. Образование белой или желтоватой мути свободной серы указывает на присутствие $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - иона в растворе.

Присутствие $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - иона в растворе можно подтвердить реакцией с FeCl_3 по образованию быстро исчезающего темно-фиолетового окрашивания, обусловленного комплексным соединением $\text{Na}[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Окраска исчезает вследствие восстановления иона Fe^{3+} до Fe^{2+} .

3. *Открытие SO_3^{2-} - иона.* К части осадка 1 в пробирку прибавляют 2 М HCl , быстро закрывают пробкой с отводной трубкой, конец которой помещают в слабый раствор KMnO_4 . Пробирку подогревают и пропускают выделяющийся газ через раствор KMnO_4 . В качестве свидетеля в другую пробирку берут такой же объем раствора KMnO_4 . Через 5 мин. сравнивают окраску раствора KMnO_4 в обеих пробирках. Полное или частичное обесцвечивание раствора KMnO_4 указывает на присутствие SO_3^{2-} - иона.

4. *Открытие CO_3^{2-} - иона.* В пробирку с осадком 1 добавляют несколько капель 3% - ного пероксида водорода (если были обнаружены анионывосстановители) и несколько капель 2 М раствора HCl . Быстро закрывают пробкой с отводной трубкой, конец которой опускают в известковую или баритовую воду (свежеприготовленную). Пробирку с осадком

1 можно слегка подогреть. Помутнение в пробирке с баритовой или известковой водой указывает на присутствие CO_3^{2-} - иона.

Вопросы для обсуждения

1. Какие из свойств анионов положены в основу их классификации на две аналитические группы? Назовите анионы обеих групп.

2. Как реагируют анионы первой аналитической группы с катионами Ba^{2+} ; второй – с Ag^+ -ионом? Напишите соответствующие уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

3. Применяют ли реагенты окислители и восстановители при анализе анионов? Как реагируют: 1) SO_2 с растворами KMnO_4 и I_2 ; 2) NO_2 с KI ? Запишите уравнения реакций, используя ионно-электронный метод.

4. Какие и как проводят предварительные испытания на наличие в исследуемой пробе: анионов первой и второй групп; анионов-восстановителей и анионов-окислителей?

5. Используют ли дробный метод при анализе смесей анионов? Приведите примеры.

6. Какие предварительные испытания проводят при качественных измерениях смесей анионов первой и второй групп?

7. Каков алгоритм систематического анализа смеси галид-ионов? Как отделяют AgCl от AgBr и AgI ?

8. Какие предварительные исследования проводят при анализе смеси анионов второй группы?

9. Как реагируют: 1) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с раствором HCl ? 2) SO_3^{2-} с KMnO_4 ? Запишите уравнения реакций, используя ионно-электронный метод.

10. Какие анионы-восстановители мешают определению карбонат-иона?

4 АНАЛИЗ СУХОЙ СОЛИ

Анализ сухой соли проводят в две стадии:

- 1) предварительные испытания;
- 2) систематический или дробный анализ катионов и анионов.

4.1 Предварительные испытания

Предварительные испытания позволяют:

а) получить некоторые ориентировочные указания, позволяющие выбрать наиболее рациональный способ перевода образца в раствор или облегчающие выполнение анализа;

б) установить присутствие некоторых элементов, обнаружение которых затруднено при систематическом ходе анализа или которые изменяются в ходе анализа (например, за счет изменения степени окисления).

Анализируемое вещество делят на 3 части: одна из них служит для проведения предварительных испытаний; вторая - для открытия катионов; третья - для открытия анионов. Немного сухой соли оставляют в запас на случай повторения отдельных операций анализа.

Предварительные испытания включают следующие операции.

Оценка внешнего вида соли, агрегатного состояния, цвета, запаха. Из физических свойств можно сделать следующие выводы: а) бесцветные вещества не могут заключать цветных анионов (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- и т.п.), а также цветных катионов (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и др.); б) синий цвет характерен для многих солей Cu^{2+} , соли MnO_4^- -розового цвета, соли Ni^{2+} - зеленого, Fe^{3+} желто-коричневого и т.д.; в) запах – важный признак некоторых солей слабых оснований или слабых кислот. Например – твердый карбонат аммония пахнет аммиаком, гидросульфит натрия – сернистым газом и т.д.

Окрашивание несветящегося пламени газовой горелки различными элементами: натрий – желтое пламя; барий – зелено-желтое; медь – зеленое; кальций – кирпично-красное; стронций – карминово-красное; свинец, олово – бледно-синее.

Выбор растворителя. Для перевода сухой соли в раствор применяют строго последовательное растворение соли при комнатной температуре и нагревании в следующих растворах: в дистиллированной воде; в 2 М растворе HCl ; в концентрированной HCl ; в разбавленной HNO_3 ; в концентрированной HNO_3 ; в царской водке.

Проба на растворимость в воде. К небольшой порции соли приливают 35 см³ дистиллированной воды и энергично взбалтывают. Если соль не растворяется, смесь нагревают до кипения. В случае, если соль растворяется в воде полностью, других проб на растворимость не делают. Если же соль в воде не растворилась, пробуют растворить ее в кислотах.

Проба на растворимость в кислотах. Небольшую порцию соли помещают в пробирку, приливают 3-5 см³ разбавленной 2 М HCl и нагревают смесь до кипения. При отсутствии растворения разбавленную кислоту сливают, прибавляют концентрированную HCl и нагревают снова.

Если соль не растворяется в концентрированной HCl, пробуют растворить ее сначала в 2 М HNO₃, затем – в концентрированной HNO₃ (при комнатной температуре и при нагревании). Если соль не растворилась в HNO₃, применяют в качестве растворителя царскую водку.

Большинство нерастворимых в воде солей растворяются уже при действии на них разбавленной HCl. Азотная кислота, действуя как окислитель, растворяет ряд веществ, нерастворимых в HCl: сульфиды катионов II, IV, V групп, например CuS, PbS и т.п. Царская водка применяется для перевода в раствор HgS.

Если вещество растворимо в HCl и HNO₃, предпочтение следует отдать HNO₃, поскольку нитраты менее летучи, чем хлориды, и, удаляя избыток кислоты выпариванием, меньше риск потери отдельных составных частей анализируемого образца.

При растворении сухой соли в разбавленной HCl наблюдают, не выделяются ли при этом газы H₂S, CO₂, SO₂, NO₂, так как это позволяет сделать вывод о присутствии или отсутствии анионов: S²⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻, S₂O₃²⁻, NO₃⁻.

После того, как растворитель подобран, берут около 0,05 г исследуемой соли и переводят ее в раствор. Водный раствор исследуют непосредственно. При этом следует обращать внимание на окраску раствора, по которой можно сделать предварительные выводы о наличии окрашенных катионов и анионов.

По величине pH исследуемого раствора можно сделать ряд выводов. Например, в сильноокислой среде не могут содержаться CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- - ионы.

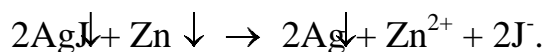
Если в растворе содержится только один катион, то по значению pH можно почти однозначно судить об отсутствии следующих катионов: pH=3 – Sn^{2+} , Sn^{4+} ; pH 3-5 – Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{6+} ; pH 5-7 – Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; pH 7-9 – Pb^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Mn^{2+} ; pH=9 – Mg^{2+} .

Растворяя соль в разбавленной или концентрированной HCl, следует избегать избытка HCl, т.к. наличие большого количества кислоты в растворе создает значительные затруднения при дальнейшем анализе. Если для растворения соли была выбрана HNO_3 или царская водка, то растворение соли в кислоте проводят в фарфоровой чашке при нагревании. После чего осторожно, избегая прокаливании, смесь выпаривают почти досуха (под тягой). Затем приливают 25-30 капель воды, перемешивают раствор и переносят его в пробирку.

Иногда соль не удается растворить даже в царской водке.

Переведение в раствор солей, нерастворимых в кислотах. К веществам, нерастворимым в кислотах, относятся: галогениды серебра AgCl , AgBr , AgI ; малорастворимые сульфаты BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 ; некоторые силикаты.

Галогениды серебра переводятся в раствор следующим образом: AgCl растворяется в NH_4OH с образованием комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, разлагающейся при подкислении раствора азотной кислотой; AgBr и AgI можно разложить, действуя на эти соли кусочком металлического цинка и H_2SO_4 при нагревании, например:



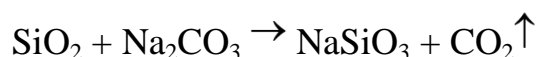
Черный осадок металлического серебра растворяют при нагревании в 6 М растворе HNO_3 и затем обнаруживают Ag^+ специфическими реакциями.

Анионы I^- и Br^- обнаруживают в полученном растворе при помощи хлорной воды.

Труднорастворимые сульфаты бария, стронция и кальция переводят в раствор многократным кипячением с насыщенным раствором Na_2CO_3 .

Малорастворимый сульфат PbSO_4 растворяют в 30% растворе ацетата аммония, а также в избытке едких щелочей.

Не разлагаемые кислотами силикаты переводят в раствор сплавлением хорошо измельченного вещества с примерно шестикратным количеством Na_2CO_3 или K_2CO_3 . При этом образуются растворимые силикаты натрия или калия:



Расплав после охлаждения обрабатывают 2 М HCl . Полученный раствор для перевода кремниевой кислоты в нерастворимое состояние 2-3 раза выпаривают досуха с концентрированной HCl . Остаток после последнего выпаривания нагревают с несколькими каплями концентрированной HCl , добавляют 20-30 капель воды и, отделив центрифугированием нерастворившуюся H_2SiO_3 , обычным способом исследуют раствор на катионы.

8.1.4. *Проба на присутствие окислителей и восстановителей.*

Окислители обнаруживают действием на анализируемое вещество смеси $\text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$; восстановители обнаруживают действием смеси $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

4.2 Систематический ход анализа исследуемой соли

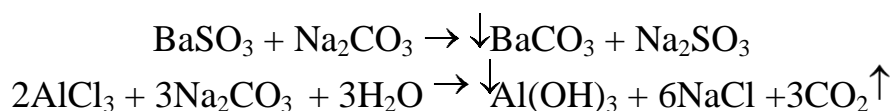
Систематический анализ полученного раствора включает следующие этапы: обнаружение катионов, обнаружение анионов.

Обнаружение катионов. После предварительных испытаний и растворения вещества анализ начинают с обнаружения катионов.

Прежде всего, открывают катионы VI группы: NH_4^+ , K^+ , Na^+ и Fe^{3+} , Fe^{2+} из отдельных порций раствора (катион Na^+ из сухой соли по окрашиванию пламени). Если указанные катионы не обнаружены – проводят систематический ход анализа катионов по п.2 настоящего учебно-методического пособия. Следует помнить, что может быть двойная соль типа NaKCO_3 или MgNH_4PO_4 и т.п.

Обнаружение анионов. Присутствие или отсутствие некоторых анионов устанавливают попутно с подбором растворителя анализируемой соли, например, анионы S^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_2^- обычно устанавливают по выделению соответствующих газов при подкислении растворов, а в случае наличия $S_2O_3^{2-}$ происходит выделение серы.

Об отсутствии или присутствии тех или иных анионов в исследуемой соли можно судить по растворимости солей уже открытых катионов. Если в растворе открыты катионы тяжелых металлов, к которым относятся все катионы I,II,III,IV,V групп, их необходимо удалить из раствора, чтобы они не мешали открытию анионов. Это достигается кипячением исследуемого вещества с насыщенным раствором Na_2CO_3 . При этом анионы, входящие в состав неизвестной соли, переходят в раствор в виде соответствующих солей натрия, катионы остаются в осадке:



Поскольку CO_3^{2-} вводится при проведении «содовой вытяжки», его наличие или отсутствие устанавливается в отдельной порции исследуемой соли. Содовую вытяжку проводят следующим образом: 0,1 г исследуемой соли смешивают с 0,4 г сухой безводной Na_2CO_3 , прибавляют 2,5 см³ воды, нагревают при перемешивании стеклянной палочкой. Далее кипятят ~ 5 мин., прибавляя по мере испарения по каплям воду. Затем раствор центрифугируют.

Раствор нейтрализуют уксусной кислотой до pH = 7 и используют для открытия анионов. Если после проведения «содовой вытяжки» остался осадок, в нем могут находиться PO_4^{3-} , S^{2-} , Br^- и I^- - ионы.

Для открытия PO_4^{3-} - иона часть осадка обрабатывают при нагревании 6 М HNO_3 . В растворе открывают PO_4^{3-} соответствующими качественными реакциями.

Другую порцию осадка испытывают на S^{2-} - ион действием 1 м H_2SO_4 и металлического цинка. Реакцию ведут в газовой камере; индикатором служит

бумага, смоченная $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Ионы Br^- и I^- открывают в растворе после действия на осадок 1 М H_2SO_4 и металлического цинка действием хлорной воды.

Раствор, полученный после «содовой вытяжки» служит для открытия анионов.

Сначала действуют на одну порцию раствора BaCl_2 при $\text{pH}=7$, а на другую - $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$, определяя, таким образом, к какой аналитической группе принадлежат анионы исследуемого вещества; а затем проводят анализ анионов в соответствии с п.3 настоящего учебно-методического пособия.

Вопросы для обсуждения

1. Сколько и каких стадий включает процесс качественных измерений сухой соли?
2. Какие предварительные исследования проводят при анализе сухой соли?
3. Какие растворители используют для перевода сухой соли в раствор?
4. О наличии каких ионов свидетельствует выделение газов при действии разбавленной соляной кислоты на сухую соль?
5. Какую информацию дает величина pH исследуемого раствора сухой соли?
6. Каким образом малорастворимые галиды AgCl , AgBr , AgI и сульфаты BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 можно растворить?
7. Какие основные этапы включает алгоритм систематических исследований сухой соли?

Раздел 2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Приобретаемые компетенции ООП при изучении материала раздела – ПК-1, ПК-9, ПК-21, ПК-23. Бакалавр будет готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы теоретического и экспериментального исследования, способен приобретать новые знания в области техники и технологии, планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности.

В разделе приведены примеры и задачи, рассматриваемые по основным темам дисциплины, согласно ФГОС ВПО и рабочей учебной программы. Каждое занятие рассчитано на 2 часа аудиторной работы.

Правила обращения с аналитическими весами

Используемые в количественном анализе аналитические весы позволяют взвешивать различные тела, имеющие вес не более 100-200 г с точностью до 0,0002.

Перед началом взвешивания необходимо проверить чистоту и исправность весов.

В случае неисправности весов обратиться к сотрудникам лаборатории.

Нельзя прикасаться к неарретированным весам.

При арретировании или неарретировании ручку арретира следует поворачивать медленно.

Взвешиваемый предмет и разновесы класть на чашки весов или снимать с них, необходимо только после арретирования весов.

Нельзя ставить на весы влажные или грязные предметы.

Нельзя класть взвешиваемое вещество непосредственно на чашку весов или взвешивать на листке бумаги.

Нельзя просыпать или проливать ничего внутри шкафа весов.

Можно взвешивать вещество в бюксе, тигле, стакане, пробирке или на часовом стекле.

Нестойкие вещества взвешивать в герметически закрытых сосудах.

Нельзя взвешивать горячие и холодные предметы. Взвешиваемый предмет должен принять температуру весов.

При взвешивании пользоваться исключительно боковыми дверцами шкафа. Когда весы неарретированы, дверцы должны быть закрыты.

Разновесы следует брать только пинцетом.

Соблюдать тишину в весовой комнате.

Техника взвешивания на аналитических весах

Включить осветлитель при помощи штепсельной вилки со шнуром. Отрегулировать положение нулевой точки. Для этого, не открывая дверок шкафа, осторожно поворачивать до отказа ручку арретира. При этом автоматически включается лампочка осветлителя и на экране вейтографа появляется увеличенное изображение микрошкалы прикрепленной к стрелке весов. При ненагруженных весах нуль шкалы должен точно совпадать с вертикальной линией на экране (вейтографе). Если такого совпадения нет, его нужно добиться, вращая в ту или иную сторону головку регулировочного винта до полного совпадения вертикальной линии вейтографа с нулем шкалы.

После проверки нулевой точки весы осторожно арретировать. На левую чашку класть взвешиваемый предмет, а на правую – разновесы и проводить взвешивание с точностью до 1 г.

После этого при закрытых дверцах шкафа с помощью вращающегося внешнего диска найти десятые доли грамма, совмещая неподвижный указатель с различными цифрами диска. При каждом повороте диска необходимо арретировать весы.

После этого повернуть рукоятку арретира до отказа и ждать прекращения движения шкалы на освещенном экране. Затем сделать отсчет по положению вертикальной линии на шкале экрана. Крупные деления этой шкалы соответствуют тысячным долям грамма, а мелкие – десятитысячным. Значения цифр со знаком «+» прибавить к массе разновесов, помещенных на правую чашку. Значения цифр со знаком «-» вычитать.

Запись результатов взвешивания в лабораторный журнал

Сначала взвешивают пустую тару (бюкс, стакан, часовое стекло), затем – тару с веществом. По разности находят массу вещества. При взвешивании учитывают только фактическую массу разновесов. Пример записи результата взвешивания приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Форма записи результатов взвешивания

Номинальная масса разновесок, г	Фактическая масса разновесок, г	Примечание
5	4,9998	Показания внешнего диска (0,7000)
2	1,9989	
0,7000	0,7000	Показания внутреннего диска (0,2000)
0,0200	0,0200	
+ 0,0015	+ 0,0015	Показания шкалы(+0,0015)
Итого: 7,7215	7,7202	

Техника эксперимента в титриметрии. Мерная посуда

При выполнении титриметрических измерений часто приходится отмерять точные объемы различных жидкостей. Для точного измерения объемов употребляют бюретки, пипетки и мерные колбы.

Мерные колбы служат для приготовления рабочих стандартных титрованных растворов и разбавления жидких проб. Они представляют собой плоскодонные сосуды с узкими и длинными горлышками, на которых имеется метка. Для правильного измерения объема важно, чтобы глаз наблюдателя находился на одном уровне с меткой, а нижняя часть мениска жидкости касалось бы этой черты. Чем меньше диаметр горлышка, тем точнее можно измерить объем.

В мерных колбах нельзя длительное время хранить приготовленные растворы.

Пипетки служат для переноса определенных объемов жидкости из одного сосуда в другой. Они представляют собой тонкие стеклянные трубки с расширением в средней части. Нижний конец трубки оттянут. На шейке пипетки, идущей к верху от расширения, имеется круговая черта. До этой метки нужно наполнить пипетку, чтобы объем вылитой жидкости в точности соответствовал указанному на пипетке объему.

Чтобы наполнить пипетку, ее берут большим и указательным пальцами и опускают нижним концом в раствор. Затем с помощью резиновой груши засасывают жидкость внутрь пипетки, причем мениск должен подняться чуть выше метки. Быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем и, держа пипетку строго вертикально, постепенно ослабляют нажим, давая жидкости опуститься до метки. В этот момент нужно вновь плотно закрыть отверстие. Чтобы вылить жидкость из пипетки, прикасаются ее нижним концом к внутренней поверхности сосуда. После этого ослабляют кончик пипетки при соприкосновении со стенкой и ожидают еще 10-15 с. Остаток жидкости из конца пипетки выдувать нельзя.

Бюретки предназначены для измерения объема вытекающей из них жидкости. Они представляют собой стеклянные цилиндрические трубки с делениями на внешней поверхности. Нулевая точка шкалы находится в верхней части бюретки. Нижний конец бюретки оттянут и снабжен затвором, в качестве которого могут быть стеклянный кран, перехваченная металлическим зажимом резиновая трубка со стеклянным наконечником или стеклянный шарик, вставленный в резиновую трубку.

Калибровка и соизмерение мерной посуды. После тщательной очистки и последующей сушки мерную посуду (чаще колбу или пипетку) калибруют. Для чего предварительно взвешивают на аналитических весах мерную колбу и заполняют дистиллированной водой. Снова взвешивают с водой и находят массу воды. Зная массу воды и ее плотность, рассчитывают истинный объем колбы.

Для калибровки пипетки её содержимое (дистиллированную воду) выливают в предварительно взвешенный на аналитических весах стакан. Снова взвешивают, находят массу воды и далее рассчитывают объем пипетки.

На практике чаще калибруют пипетку и затем соизмеряют ее с мерной колбой: соотношение объемов пипетки ($V_{\text{пипетки}}$) и мерной колбы ($V_{\text{колбы}}$) должно быть соответственно 1:10. Поэтому в совершенно сухую колбу

последовательно наливают 10 пипеток дистиллированной воды. Затем на горлышко мерной колбы по нижнему краю мениска узкой полоской кальки (2 мм) отмечают новую метку.

Техника титрования. Перед началом титрования бюретку ополаскивают рабочим раствором. Затем строго вертикально закрепляют в штативе и наполняют бюретку тем же рабочим раствором через воронку, вставляя её в верхнее отверстие бюретки, после чего воронку удаляют. Наполняют раствором выше нулевой отметки. Затем открывают затвор, дают раствору заполнить трубку и стеклянный наконечник. При этом внимательно следят, чтобы в наконечнике не остались пузырьки воздуха. Выпускают раствор до тех пор, пока мениск не коснётся нулевой черты. Следует помнить, что коническую колбу для титрования всегда ополаскивают только дистиллированной водой, а пипетку – только раствором, находящимся в мерной колбе. После этого из мерной колбы отбирают одну пипетку аналитического раствора и переносят его в коническую колбу для титрования, добавляют индикатор и начинают титрование, т.е. выпускают жидкость из бюретки в коническую колбу. Выпускать рабочий раствор следует не очень быстро. Обычно титрование проводят со скоростью 1 см³ за 68 секунд. Когда по окраске индикатора заметно приближение точки эквивалентности, то скорость титрования уменьшают и прибавляют рабочий раствор по одной капле, каждый раз, тщательно перемешивая содержимое колбы. За количеством вытекающей из бюретки жидкости следят по положению нижнего края мениска. Если титрование проводят окрашенным раствором, то деления отсчитывают по верхнему краю.

При отсчете делений глаз наблюдателя должен находиться на одном уровне с мениском. Проводят несколько титрований так, чтобы было минимум три близких результата, например: 24,73; 24,75; 24,77 см³, т. е. точность титрования должна быть 0,01 см³. Для расчета берут среднее ($\bar{V} = 24,75 \text{ см}^3$) из трёх близких значений объёмов.

Очистка мерной посуды. Мерную посуду (колбы, пипетки, бюретки) следует мыть в том случае, если при выливании из неё дистиллированной воды на стенках остаются капли.

Мыть посуду рекомендуется: раствором стирального порошка; в случае сильно загрязнённой посуды – смесью дихромата калия с концентрированной серной кислотой (5-6 г $K_2Cr_2O_7$ в 100 см³ воды + 100 см³ H_2SO_4 (конц)).

Мерную посуду заполняют моющим раствором и тщательно промывают внутреннюю поверхность сосуда. После чего моющий раствор сливают в сосуд, тщательно ополаскивают дистиллированной водой.

Мытьё посуды считается окончанным, когда при выливании дистиллированной воды она равномерно смачивает поверхность, нигде не оставляя капель. **Основные понятия при вычислениях**

При решении задач и при выполнении других расчётов рекомендуется использовать современные понятия и выражения концентраций в аналитической химии на основе системы единиц СИ (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Формулы для вычислений в количественном анализе

Понятия в соответствии с государственным стандартом и системой СИ	Формула	Единица измерения
Молярная относительная масса $M_r(X)$	Пример: $M_r(Na_2CO_3) = 106$	–
Атомная относительная масса $A_r(X)$	Пример: $A_r(Na) = 23$	–
Молярная масса эквивалента $M\left(\frac{1}{z_X} X\right)$	Пример: $M\left(\frac{1}{6} K_{2.27} Cr O\right) = \frac{1}{6} \cdot 294 = 49$	г/моль
Масса вещества $m(X)$		г
Количество вещества $n(X)$	$= \frac{m(x) n(X)}{M(x)}$	моль

Молярная концентрация $C(X)$	$C(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(X)}$	МОЛЬ/ДМ ³
Молярная концентрация эквивалента $C\left(\frac{1}{z_X} X\right)$	$C\left(\frac{1}{z_X} X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z_X} X\right) \cdot V(X)}$	МОЛЬ/ДМ ³
Количество вещества эквивалента $n\left(\frac{1}{z_X} X\right)$	$n\left(\frac{1}{z_X} X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z_X} X\right)}$	МОЛЬ
Закон эквивалентов	$\frac{m(X_1)}{M\left(\frac{1}{z_{X_1}} X_1\right)} = \frac{m(X_2)}{M\left(\frac{1}{z_{X_2}} X_2\right)}$	-
Закон эквивалентов в титриметрическом анализе	$C\left(\frac{1}{z_{X_1}} X_1\right) \cdot V(X_1) = C\left(\frac{1}{z_{X_2}} X_2\right) \cdot V(X_2)$	-
Титр вещества T_X	$T_X = \frac{m(X)}{V(X)} = \frac{C\left(\frac{1}{z_X} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z_X} X\right)}{1000}$	г/см ³
Титр вещества Y по определяемому веществу X	$T_{Y/X} = \frac{m(X)}{V(X)} = \frac{C\left(\frac{1}{z_Y} Y\right) \cdot M\left(\frac{1}{z_X} X\right)}{1000}$	г/см ³
Расчет массы вещества по результатам титриметрического анализа	$m(X) = n\left(\frac{1}{z_X} X\right) \cdot M\left(\frac{1}{z_X} X\right) = T_{Y/X} \cdot V(Y) = \frac{C\left(\frac{1}{z_X} X\right) \cdot V(X) \cdot M\left(\frac{1}{z_X} X\right)}{1000}$	г
Массовая доля вещества	$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{образца})} \cdot 100$	%

Формула Нернста	$E = E_0 + -0,059 \frac{\lg C(X)}{z}$ где $C(X)$ – молярная концентрация вещества X	В
Количество электричества	$q = TI,$ где T – время электролиза; I – сила тока	Кл, С, А

1 ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1.1 Метод протолитического титрования

В основе метода лежат протолитические реакции. Этим методом можно определить кислоты, основания, соли слабых кислот и слабых оснований.

Определение капельной погрешности

Чрезвычайно важным фактором при проведении титриметрических измерений является понятие о так называемой капельной погрешности.

Цель работы

1. Определить объём одной капли растворителя (воды), вытекающей из бюретки.
2. Рассчитать капельную погрешность при различных объёмах раствора, пошедших на предполагаемое титрование.

Организационная форма занятия

1. Заполнить бюретку водой и установить уровень жидкости (нижний край мениска) против нулевого деления.
2. Отсчитать в стакан 100 капель и измерить объём вытекшей воды (сточностью до $0,01 \text{ см}^3$). Определение повторить до получения трёх сходящихся результатов.
3. Вычислить объём одной капли. Результаты работы занести в табл. 2.3.

Таблица 2.3 – Вычисление объёма одной капли

Объёмы 100 капель воды, см^3			Средний объём 100 капель воды, см^3	Объём одной капли воды, см^3
V_1	V_2	V_3		
			$V_{\text{ср}}$	$V_{\text{к}}$

4. Рассчитать капельную погрешность при различных объемах раствора, пошедших на предполагаемое титрование (табл. 2.4) по формуле:

$$\Delta V = \frac{k}{V} \cdot 100\%$$

где ΔV – капельная погрешность, %; V_k – объем одной капли, см³; V – объем раствора, пошедший на предполагаемое титрование, см³.

Таблица 2.4 – Расчет капельной погрешности

Объемы раствора V , см ³	Капельная погрешность, %
10	
25	
50	

Как зависит капельная погрешность от размера капли? От концентрации раствора? От объема раствора (V), пошедшего на титрование?

Приготовление титрованного раствора кислоты

Соляную кислоту с номинальной (приблизительно) концентрацией равной 0,1 моль/дм³ готовят из концентрированного раствора HCl ($\rho = 1,18$ г/см³);

$\omega = 36,23\%$. Для приготовления 1 дм³ необходима масса кислоты: $m(\text{HCl})$

$$= n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 36,5 = 3,65 \text{ г}$$

Исходная кислота содержит в 100 г раствора – 36,23 г HCl.

Чтобы взять 3,65 г, необходимо: $3,65 \cdot 100 / 36,23 = 10,07$ г раствора HCl_{конц.}

Для расчета необходимого объема раствора кислоты используют формулу:

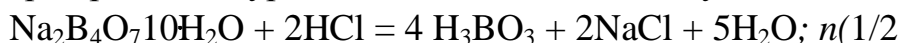
$$V_{\text{р-ра}}(\text{HCl}) = m(\text{HCl}) / \rho_{\text{р-ра}} = 10,07 / 1,18 = 8,53 \text{ см}^3$$

Итак, для приготовления 1 дм³, приблизительно 0,1 моль/дм³ кислоты, отмеривают мензуркой или мерным цилиндром 8,53 см³ концентрированной кислоты в склянку с водой и разбавляют водой до 1 дм³. Исходные вещества: для установления концентрации кислоты берут буру – Na₂B₄O₇·10H₂O или карбонат натрия – Na₂CO₃.

Установка концентрации раствора соляной кислоты по буре и по карбонату натрия

Установка по буре. Расчет навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимой для приготовления, например, 100 см^3 стандартного раствора буры с номинальной концентрацией $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ проводят следующим образом.

Стехиометрия реакций буры и соляной кислоты следующая:



$$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl}), \text{ моль};$$

$$M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37/2 = 190,68 \text{ г}; m(\text{Na}_2$$

$$\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000},$$

, моль;

$$M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,68$$

откуда следует, что масса навески буры составит

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,1000 \cdot 190,68}{1000} = 1,9068 \text{ г}.$$

Взятую на аналитических весах навеску (масса навески не обязательно должна точно совпадать с рассчитанной, но быть близкой к ней!) переносят в мерную колбу через воронку, а остатки буры смывают с воронки горячей дистиллированной водой из промывалки. Затем добавляют в мерную колбу примерно до половины объема горячей воды и при перемешивании добиваются полного растворения кристаллов буры. После остывания до комнатной температуры объем доводят водой до метки, закрывают колбу пробкой и перемешивают. По взятой навеске $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ проводят расчет молярной концентрации эквивалента (моль/дм^3) – $C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ и титра тетрабората натрия (г/см^3) – $T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$.

Для титрования из мерной колбы с раствором буры отбирают пипеткой ($15\text{-}20 \text{ см}^3$) три аликвотные порции и помещают в конические колбы (пипетка должна быть ополоснута этим же раствором), добавить 1-2 капли раствора

индикатора метилового красного ($pH_{TЭ} = 5,12$; $pT_{M-к} = 5,1$) и титровать раствором HCl до изменения окраски от желтой до оранжевой.

Примечание: в качестве индикатора можно использовать также метиловый оранжевый – $pT_{Mо} = 4,0$; переход окраски – от желтой до красной.

Отсчет расхода титранта должен быть сделан до сотых долей миллилитра. Разница в объемах титрования не должна превышать $0,05 \text{ см}^3$. По результатам титрования находят средний объем титранта – $(V_{HCl}(\text{)})$ и вычисляют на основе закона эквивалентов параметры раствора приготовленной соляной кислоты:

$$C_{HCl}(\text{), моль/дм}^3 = \frac{C(1/2 Na_2CO_3) \cdot V_2}{V_1} \quad (Na_2CO_3)$$

$$T_{HCl}(\text{), г/см}^3 = \frac{C(HCl) \cdot M_{HCl}}{1000}$$

Установка по соде. Безводная сода (Na_2CO_3) гигроскопична, поэтому перед употреблением её прокаливают для удаления влаги. Молярная масса эквивалента карбоната натрия:

$$M(1/2 Na_2CO_3) = \frac{1}{2} \cdot 105,9945 = 52,9945 \text{ г/моль}$$

Для приготовления раствора Na_2CO_3 с молярной концентрацией эквивалента $C(1/2 Na_2CO_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ в мерной колбе вместимостью $250,00 \text{ см}^3$

$(0,25 \text{ дм}^3)$ необходимо растворить:

$$m(Na_2CO_3) = C(1/2 Na_2CO_3) \cdot V \cdot M_k(1/2 Na_2CO_3)$$

$$= 0,1 \cdot 0,25 \cdot 52,9945 = 1,3249 \text{ г}$$

На аналитических весах взвешивают бюкс. Затем в бюксе на технических весах взвешивают приблизительно $1,32 \text{ г}$ карбоната натрия с точностью до $0,01 \text{ г}$. После чего взвешивание проводят на аналитических весах; точную массу соды находят по разности между массой бюкса с навеской и массой пустого бюкса.

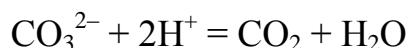
Навеску Na_2CO_3 осторожно пересыпают в мерную колбу через сухую воронку, растворяют в небольшом объеме горячей воды, а затем доводят до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

Расчет молярной концентрации эквивалента Na_2CO_3 , моль/дм³:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_k \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

В бюретку наливают приготовленный ранее раствор кислоты, предварительно ополоснув её кислотой. Из мерной колбы отбирают пипеткой (15-20 см³) три аликвотные порции раствора Na_2CO_3 (пипетку предварительно ополаскивают этим же раствором) и помещают в коническую колбу, добавляют 1-2 капли метилоранжа (м.о.) и титруют кислотой. Конец титрования устанавливают по изменению окраски м.о. от желтой к красной.

При титровании протекает реакция по следующему уравнению: Na_2CO_3



Молярную концентрацию кислоты (моль/дм³) рассчитывают из соотношения:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{1}{2} C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_n(\text{Na}_2\text{CO}_3); C(\text{HCl}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{2 \cdot V(\text{HCl})};$$

где: $V(\text{HCl})$ – объем раствора кислоты, пошедший на титрование (отсчет по бюретке), см³;

$V_n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – объем раствора соды, взятый для титрования (объем пипетки), см³.

Определение массы щелочи в растворе

Получают —задачу‖ – раствор КОН в мерной колбе. Доводят дистиллированной водой до метки, закрывают резиновой пробкой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой раствор КОН в коническую колбу,

добавляют 1-2 капли м.о. Титруют ранее приготовленный раствором кислоты до перехода окраски м.о. от желтой к красной.

При титровании реакция взаимодействия HCl и KOH протекает согласно уравнению: $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$.

Расчет молярной концентрации – $C(\text{KOH})$, моль/дм³ и массы – $m(\text{KOH})$ г производят следующим образом:

$$\begin{aligned} C(\text{HCl})V(\text{HCl}) &= C(\text{KOH})V(\text{KOH}); \\ &= \frac{C(\text{HCl})V(\text{HCl})}{C(\text{KOH})} \\ &= \frac{n(\text{KOH})}{n(\text{HCl})} \frac{C(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V(\text{KOH})} \\ m(\text{KOH}) &= \frac{C(\text{HCl})V(\text{HCl})M(\text{HCl})}{C(\text{KOH})} \text{ мг, водной пипетке;} \\ &= \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}}}{C_{\text{KOH}}} (\quad) (\quad) V_{\text{к}}^{\text{г}}, \text{ в} \end{aligned}$$

мерной колбе.

$$m_{\text{KOH}}(\text{г}) = \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}}}{C_{\text{KOH}}} \cdot \frac{1000}{V_n}$$

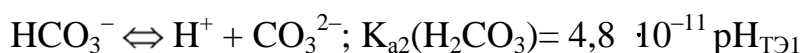
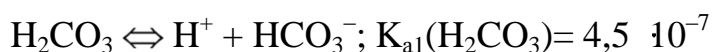
Определение массы щелочи и карбоната при совместном присутствии

Взаимодействие щелочи и карбоната с кислотой протекает согласно уравнениям:



Для отдельного определения NaOH и Na₂CO₃ титрование смеси проводят с двумя индикаторами – фенолфталеин (ф.ф.; изменяет окраску в интервале 8,29,8 рН; рТ = 9) и м.о.

При титровании смеси NaOH и Na₂CO₃ раствором HCl с индикатором ф.ф. происходит нейтрализация всего количества NaOH и половины Na₂CO₃. Точка эквивалентности характеризуется присутствием NaHCO₃. В этот момент рН раствора равен 8,35.



$$= (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2 = (6,5 + 10,2)/2 = 8,35.$$

Вторая точка эквивалентности наступит после того, когда весь NaHCO_3 будет нейтрализован HCl . Эту точку устанавливают с помощью индикатора м.о. (в растворе H_2CO_3):

$$[\text{H}^+]_{\text{т.э.2}} = \sqrt{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot C(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-1}} = 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; \text{pH}_2 = -\lg[\text{H}^+]_{\text{т.э.2}} =$$

3,67.

Ход определения. В мерной колбе получают исследуемый раствор, доводят до метки дистиллированной водой, закрывают резиновой пробкой и тщательно перемешивают. Затем отбирают одну пипетку — задачи в коническую колбу, добавляют 1 – 2 капли ф.ф., перемешивают и титруют раствором HCl до обесцвечивания или до едва заметного розового окрашивания. После делают отсчет по бюретке израсходованного количества кислоты (V_1). Затем добавляют 1 – 2 капли м.о. и продолжают титрование до оранжевой окраски. Делают второй отсчет по бюретке ($V_{\text{общ}}$).

Расчет массы NaOH и Na_2CO_3 в исследуемой пробе ведут по формулам:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{V_{\text{общ}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 2 \cdot (V_{\text{общ}} - V_1) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_n \cdot 1000} \cdot \kappa, \text{ г};$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{V_{\text{общ}} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot [(V_{\text{общ}} - 2(V_{\text{общ}} - V_1)) \cdot M(\text{NaOH})]}{V_n \cdot 1000} \cdot \kappa, \text{ г}.$$

Приготовление титрованного раствора щелочи

Едкий натр гигроскопичен, поэтому для установки концентрации его растворов применяют исходные вещества: щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бензойную кислоту, гидрофталат калия, янтарную кислоту и др. Выберем в качестве установочного вещества – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Примечание. Предварительно щавелевую кислоту перекристаллизовывают, так как при хранении возможна частичная потеря кристаллизационной воды (выветривание). Для перекристаллизации готовят насыщенный горячий раствор кислоты, кипятят, фильтруют и быстро охлаждают. Выделившиеся кристаллы промывают 2-3 раза дистиллированной

водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе. Высушенную кислоту, мелкие кристаллики которой не должны прилипать при перемешивании к стеклянной палочке, хранят в склянке с притертой пробкой.

Молярная масса эквивалента щавелевой кислоты:

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1126,07}{2} = 63,035 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Для приготовления 100 см³ раствора перекристаллизованной и высушенной кислоты с номинальной молярной концентрацией эквивалента C(1/2

$$C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000} \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{необходимо} = \frac{0,1 \cdot 100}{1000} \cdot 63,035 = 0,6304 \text{ г}$$

то взять

навеску:

Навеску кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в свежeproкипяченной воде (должен отсутствовать CO₂), доводят до метки и хорошо перемешивают. Расчет молярной концентрации эквивалента щавелевой кислоты – H₂C₂O₄ · 2H₂O (моль/дм³):

$$C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_k}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V}$$

Раствор едкой щелочи готовят следующим образом. Отвешивают на технических весах едкий натр в количестве, несколько превышающем необходимое, для приготовления 0,1 моль/дм³ раствора. Так, на 1 дм³ 0,1 моль/дм³ раствора вместо 4 г NaOH берут 5-6 г. Навеску помещают в стакан, быстро ополаскивают 2-3 раза небольшими порциями воды, которую отбрасывают (выливают). При этом удаляются карбонаты (как примесь). Тонкая корка Na₂CO₃, покрывающая сверху кусочек NaOH, при ополаскивании

водой хорошо и быстро растворяется. Оставшийся NaOH растворяют в свежeproкипяченной воде и доводят объем раствора до 1 дм³.

Ход определения. В бюретку наливают приготовленный раствор NaOH. Отбирают пипеткой в коническую колбу раствор щавелевой кислоты, прибавляют 1 – 2 капли ф.ф. и титруют едким натром до появления не исчезающей при перемешивании в течение 1 – 2 минут малиновой окраски.

Расчет молярной концентрации эквивалента NaOH, моль/дм³: 1

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{NaOH}}}$$

Вопросы для обсуждения

1. Что такое титр? титр по определяемому веществу? Рассчитайте титр растворов: 1) буры и соды; 2) титры буры и соды по соляной кислоте (исходные данные для расчетов взять в разделе 2.1).

2. Какие погрешности измерений называют индикаторными? Какого вида индикаторные погрешности имеют место при установке концентрации раствора соляной кислоты по буре и соде? Вычислите их.

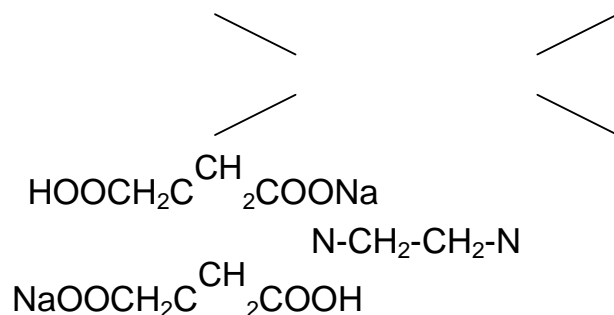
3. Сколько см³ раствора соляной кислоты ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) надо взять для приготовления 10 дм³ раствора с молярной концентрацией $C(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль/дм}^3$?

4. Сколько надо взять раствора гидроксида натрия ($C(\text{NaOH}) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$; $K = 0,9067$) для приготовления раствора, каждый см³ которого соответствовал бы 0,01 г фосфорной кислоты при титровании его метиловым оранжевым? фенолфталеином?

5. Каковы массовые доли (в %) Na_2CO_3 и NaOH в образце, если на титрование с фенолфталеином раствора, содержащего в 0,2515 г этого образца, идет 29,65 см³ раствора HCl ($C(\text{HCl}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$; $K = 0,9815$)? При продолжении титрования с метиловым оранжевым идет ещё 1,45 см³ того раствора HCl. Ответ: 11,99 % и 88,01 %.

1.2 Метод комплексонометрического титрования

Комплексонометрическое титрование основано на применении растворимой динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты – ЭДТА (другие названия – комплексон III, трилон Б):

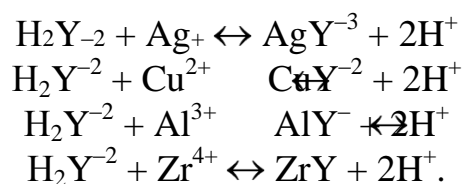


ЭДТА образует растворимые внутрикомплексные соли строго определенного состава со многими металлами. Отношение моль ионов металлов к числу моль лиганда строго равно 1 : 1. При этом металл замещает атомы водорода карбоксильных групп – COOH, а также связывается координационной связью с атомами азота, то есть ЭДТА является шестидентатным лигандом.

Схематично реакцию образования комплекса можно выразить уравнением:



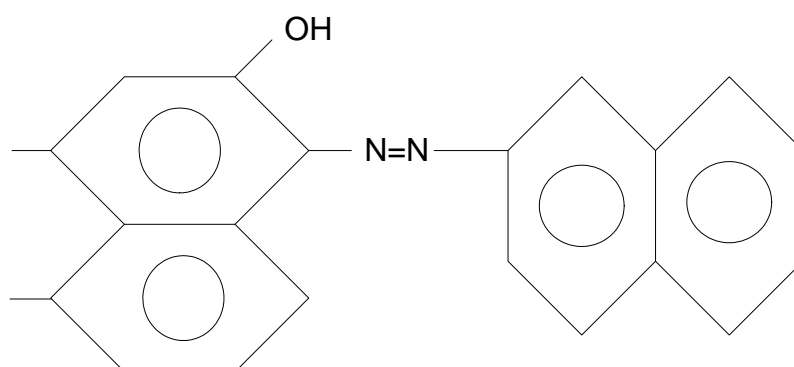
Причем по этой схеме ЭДТА реагирует со всеми катионами независимо от их степени окисления:



Константы устойчивости образующихся комплексных соединений достаточно велики: $\text{pK}^y = 9 - 25$. Так как ионы металла замещают водородные ионы карбоксильных групп, то реакция среды (рН) анализируемого раствора имеет большое значение при титровании комплексоном.

В качестве индикаторов в комплексонометрии применяют так называемые металлоиндикаторы, которые позволяют визуально определить конец титрования. Металлоиндикаторы – органические красители, образующие

окрашенные комплексные соединения с ионами металла, менее прочные, чем комплекс металла с ЭДТА. Например, эриохром черный Т (ЭХЧ – Т) широко



проявляет себя как кислотно – основной индикатор:

$$pK_{a_1} 6,3 \leftrightarrow pK_{a_2}$$



применяются в комплексонометрии. Анион индикатора H_2Ind^- , который имеет формулу



11,5

красный

голубой

желто – оранжевый

При pH 7-11, когда индикатор имеет голубой цвет, многие ионы

металлов, например, Ca^{2+} , Mg^{2+} и др., образуют комплексонаты: $H_2Ind_{2-} +$



синий

винно–красный.

При титровании раствором ЭДТА в конечной точке титрования раствор меняет красный цвет на голубой:



Комплексонометрическое титрование применяют для определения многих металлов: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} и др.

Другой, часто применяемый индикатор, – мурексид. Это краситель, представляющий собой аммонийную соль пурпурной кислоты. Мурексид при pH больше 9 окрашен в сине – фиолетовый цвет, а при меньше 9 – в

краснофиолетовый. Цвет комплексов мурексида с металлами – красный и желтый, поэтому с мурексидом титруют в щелочной среде.

Приготовление титрованного раствора ЭДТА

Для комплексонометрического титрования применяют различные концентрации рабочего титрованного раствора ЭДТА – 0,1 моль/дм³; 0,05 моль/дм³; 0,01 моль/дм³. Молярная масса ЭДТА равна 372,2 г/моль; молярная масса эквивалента – 372,2 г/моль.

Для приготовления 250 см³ 0,02 моль/дм³ раствора необходимо:

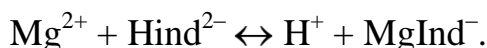
$$m(\text{ЭДТА}) = 0,02 \cdot 0,250 \cdot 372,2 = 1,8610 \text{ г.}$$

Навеску ЭДТА растворяют в дистиллированной воде. Концентрацию раствора ЭДТА устанавливают по навеске перекристаллизованного сульфата магния – MgSO₄ · 7H₂O (х.ч.).

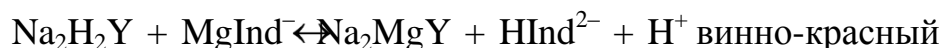
Определение общей жесткости воды

Метод основан на свойстве ионов щелочно-земельных металлов (Ca²⁺ и Mg²⁺), образовывать с ЭДТА в щелочной среде (pH = 8-10) прочные комплексоны: вначале образуется комплекс с ионами Ca²⁺, а затем с ионами Mg²⁺.

В качестве индикатора при pH = 8-10 происходит резкое изменение голубой окраски индикатора в вино– красную вследствие образования MgInd:



В процессе титрования вначале образуется комплексное соединение ЭДТА с ионами кальция, а затем с ионами магния, при этом соединения ионов Mg²⁺ с индикатором разрушаются, и в конце титрования изменяется окраска раствора из вино-красной в голубую по реакции:



голубой

Такого четкого изменения окраски индикатора ионы Ca²⁺ не дают, а поэтому отдельно ионы Ca²⁺ в присутствии индикатора ЭХЧ – Т определить нельзя.

Необходимая щелочная среда (рН = 8-10) в титруемом растворе создается прибавлением к нему аммиачно-буферного раствора.

Определению общей жесткости воды мешают ионы: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} и др.

Мешающее влияние ионов устраняют прибавлением к титруемой пробе раствора сульфида натрия $\omega(Na_2S) = 2\%$, раствора солянокислого гидроксилламина с $([NH_3OH]Cl) = 1\%$. Влияние ионов Al^{3+} устраняется прибавлением тартрата натрия.

Комплексометрический метод определения общей жесткости воды получил широкое распространение для анализа вод различной степени минерализации. Однако в титруемом растворе исследуемой воды количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} не должно превышать $0,5$ моль/дм³.

Реактивы. 1. Титрованный раствор ЭДТА с молярной концентрацией $C(ЭДТА) = 0,02$ моль/дм³. Аммиачно-буферный раствор (смешивают по 100 см³ 20% растворы NH_4Cl и NH_4OH доводят полученный объем до 1 дм³ дистиллированной водой).

2. Сухой индикатор ЭХЧ – Т ($0,1$ г индикатора растирают с 30 г $NaCl$).

3. Раствор сульфида натрия с $\omega(Na_2S) = 2\%$.

Организационная форма занятия

В коническую колбу отмеривают 1 пипетку ($0,1$ часть объема мерной колбы) анализируемой воды, прибавляют 5 см³ аммиачно-буферного раствора, $4-5$ капель раствора Na_2S , один полный шпатель индикатора и медленно титруют раствором ЭДТА, все время энергично перемешивая содержимое колбы до изменения окраски из винно-красной в голубую. Свидетелем может служить перетитрованная проба, т.к. при прибавлении избытка раствора ЭДТА окраска больше не изменяется.

Расчет результатов определения общей жесткости воды, ммоль/дм³:

$$Ж(Н O_2) = \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C_{CaMg}} \right) \cdot \frac{2 C(Na_2H Y^2) \cdot V \cdot 1000}{V H O(2)}$$

где $C(Na_2H_2Y)$ – молярная концентрация эквивалента раствора ЭДТА;

V – объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование, см^3 ;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – объем воды, взятой для титрования, см^3 . **Задача №1**

Определения цинка

Комплексометрическое определение цинка – один из ставших классическим методов как прямого, так и обратного титрования с применением индикатора в аммиачно-буферном растворе ($\text{pH} = 10$). Переход окраски очень резкий.

Реактивы. Титрованный раствор ЭДТА: $C(\text{ЭДТА}) = 0,5$ моль/ дм^3 ; ЭХЧ Т; буферная смесь (растворяют 54 г NH_4Cl и 350 г NH_4OH в 1 дм^3 воды).

Организационная форма занятия

Задачу получают в мерную колбу в виде раствора соли цинка, доводят до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают. В коническую колбу задачи отмеривают 1/10 часть (1 пипетка) объема мерной колбы, 1 шпатель индикатора ЭХЧ – Т, 10 см^3 буферного раствора и титруют при перемешивании ЭДТА до перехода окраски с фиолетового в синий цвет.

Расчет результатов определения массы цинка, г:

$$m(\text{Zn}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})V_{\text{ср}} M(\text{Zn}^{2+}) \cdot 10^{-3} \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

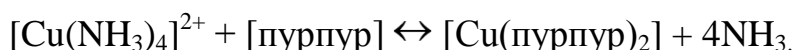
где $C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ – молярная концентрация эквивалента ЭДТА; $V_{\text{ср}}$

– объем раствора ЭДТА, расходуемого на титрование, см^3 ; M

(Zn^{2+}) – молярная масса эквивалента цинка, 65,38 $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

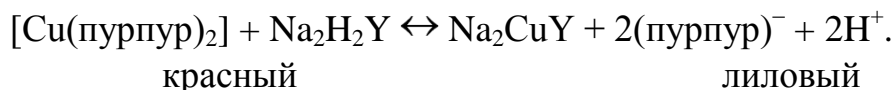
Задача №2 Определение меди

Определение меди может проводиться, как прямым, так и обратным титрованием в интервале $\text{pH} = 4-10$ в зависимости от применяемого индикатора. Принцип определения основан на титровании аммиачных растворов, содержащих медь, комплексона III в присутствии индикатора мурексида, который образует с ионами меди комплексонат красного цвета, а синяя окраска аммиаката меди исчезает:



красный

Далее при титровании раствора ЭДТА пурпурат меди разрушается вследствие образования более прочного соединения комплексоната меди



При этом окраска раствора переходит из красной в лиловую (синефиолетовую), что обуславливается цветом освободившегося аниона пурпурной кислоты, pH раствора равна 10.

Реактивы. Раствор аммиака $\omega(\text{NH}_4\text{OH}) = 10\%$; раствор ЭДТА с молярной концентрацией $C(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 0,01$ моль/дм³; мурексид – индикатор (смесь 1 части индикатора с 99 весовыми частями NaCl).

Организационная форма занятия

В коническую колбу отмеривают пипеткой 0,1 объема раствора (10 или 25 см³), содержащего ионы Cu^{2+} , в мерной колбе, приливают соответственно 5 или 10 см³ раствора NH_4OH ($\omega(\text{NH}_4\text{OH}) = 10\%$), добавляют 150-200 мг индикатора и титруют раствором ЭДТА до изменения цвета от винно-красного до лилового.

Расчет результатов определения массы меди, г:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) V_{\text{ср}} M(\text{Cu}^{2+}) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

где $C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ – молярная концентрация эквивалента раствора комплексона;

$V_{\text{ср}}$ – объем ЭДТА, пошедший на титрование, см³;

$M(\text{Cu}^{2+})$ – молярная масса эквивалента меди, 63,54 г/моль

Вопросы для обсуждения

1. На чем основан метод комплексонометрии? Напишите схемы образования комплексов с ЭДТА следующих катионов: Cd^{2+} , Cr^{3+} и Ti^{4+} .
2. Чем обусловлена жесткость воды? Какую жесткость воды называют карбонатной? постоянной? общей?
3. Что такое металлоиндикаторы? Какие требования к ним предъявляются в комплексонометрии?

4. Рассчитать концентрацию иона Ag^+ (моль/дм³) и $p\text{Ag}$, если к 25 см³ раствора KCN ($C(\text{KCN}) = 0,1$ моль/дм³) добавлено 12,25 см³ раствора AgNO_3 ($C(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/дм³) при $p\text{H} = 9$.

Ответ: $C(\text{Ag}^+) = 7,4510^{-17}$ моль/дм³; $p\text{Ag} = 16,13$.

5. К 50,00 см³ раствора ZnCl_2 ($C(\text{ZnCl}_2) = 0,01$ моль/дм³) добавлено 25,1 см³ раствора ЭДТА ($C(\text{ЭДТА}) = 0,02$ моль/дм³) при $p\text{H} = 5$. Вычислить концентрацию иона Zn^{2+} (моль/дм³) и $p\text{Zn}$.

Ответ: $C(\text{Zn}^{2+}) = 2,1710^{-8}$ моль/дм³; $p\text{Ag} = 7,66$.

1.3 Метод редоксметрического титрования

1.3.1 Перманганатометрия

Метод перманганатометрии основан на реакциях восстановления иона перманганата. В качестве стандартного раствора окислителя в перманганатометрии применяется перманганат калия. Обычно титрование стандартным раствором перманганата калия проводят в кислой среде. Принципиальную схему протекающей при этом реакции можно представить следующим образом: $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Окислительно – восстановительный потенциал данной системы выражается уравнением:

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 + (0,058/5) \lg[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}].$$

Установка концентрации раствора перманганата калия по оксалату натрия

Приготовление раствора перманганата калия. Приготовить титрованный раствор KMnO_4 по точной навеске нельзя, т.к. он обычно бывает загрязнен продуктами своего восстановления, например, MnO_2 . Кроме того, приготовленный раствор KMnO_4 в течение нескольких дней изменяет свой титр вследствие восстановления перманганата присутствующими в воде органическими веществами. Для работы обычно готовят 1 дм³ 0,05 моль/дм³ раствора перманганата калия. Если титрование проводят в кислой среде, то молярная масса эквивалента его равна:

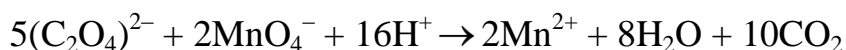
$$M(1/5 \text{KMnO}_4) = 158,04/5 = 31,60 \text{ г/моль.}$$

Для приготовления 1 дм³ 0,05 моль/дм³ раствора берут на технических весах приблизительно 1,58 г, далее отмеривая большими мерным цилиндром 1

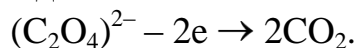
дм³ дистиллированной воды для растворения навески. Так как кристаллы KMnO₄ растворяются довольно медленно, часть взятой воды нагревают почти до кипения и небольшими порциями обрабатывают при тщательном перемешивании навески KMnO₄ в стакане. Время от времени осторожно сливают жидкость с кристаллов в другой сосуд, заменяя ее новой порцией горячей воды. Приготовленный охлажденный раствор сливают в склянку емкостью 1 дм³, добавляя туда же оставшуюся воду и, тщательно перемешав, оставляют на 7-10 дней. Склянку закрывают пробкой и хранят в темноте (лучше готовить раствор в склянке из темного стекла). По истечении этого времени сифоном осторожно сливают жидкость с осевших хлопьев MnO₂ (или профильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель) и устанавливают молярную концентрацию эквивалента раствора KMnO₄ по одному из следующих исходных веществ: металлическому железу, соли щавелевой кислоты (оксалату натрия или аммония), мышьяковистому ангидриду и некоторым другим веществам.

Установка концентрации раствора KMnO₄. Для установки концентрации раствора KMnO₄ наиболее удобным является оксалат натрия. Он негигроскопичен, не содержит кристаллизационной воды и не изменяется при хранении.

Реакция между оксалат – ионом (C₂O₄)²⁻ и перманганатом протекает согласно следующему ионному уравнению:



Окисление (C₂O₄)²⁻ происходит по схеме:



Следовательно, молярная масса эквивалента:

$$M(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134/2 = 67 \text{ г/моль}.$$

Для приготовления 250 см³ раствора оксалата натрия с молярной концентрацией C(1/2 Na₂C₂O₄) = 0,1 моль/дм³ необходимо взять навеску:

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1 \cdot 67 \cdot 0,25 = 1,68 \text{ г}.$$

Навеску взвешивают на аналитических весах в бюксе, переносят без потерь в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки и тщательно перемешивают. Молярную концентрацию эквивалента полученного раствора рассчитывают так:

$$C(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / M(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4), \text{ где}$$

m – навеска, г;

V – объем мерной колбы, л;

$M(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – молярная масса эквивалента оксалата натрия, г/моль.

Помещают в колбу для титрования 10 см³ H₂SO₄ (1:4) и нагревают до 80-85°C. Пипеткой отбирают аликвотную порцию (0,1 часть объема мерной колбы) полученного стандартного раствора Na₂C₂O₄ и вносят в колбу с нагретым раствором серной кислоты.

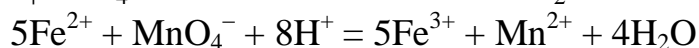
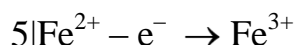
Раствор перманганата калия помещают в бюретку и устанавливают уровень жидкости по верхнему мениску на нулевой отметке.

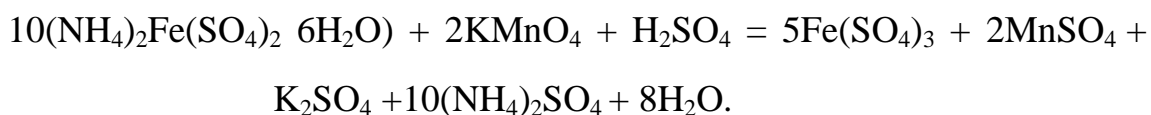
Далее раствор KMnO₄ приливают по каплям к горячему раствору исходного вещества. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Нужно уловить момент, когда одна капля раствора перманганата калия окрасит весь раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий в течение одной минуты. Точное титрование проводят несколько раз и берут среднее значение.

Молярную концентрацию эквивалента KMnO₄ определяют из выражения:
 $C(1/5 \text{KMnO}_4) = C(1/2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / V(\text{KMnO}_4)$, моль/дм³.

Методика выполнения измерений Fe²⁺

Определение содержания железа в какой – либо его соли, например, в соли Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O или в железном купоросе FeSO₄ · 7H₂O обычно проводят прямым титрованием в сернокислой среде, используя стандартный раствор перманганата калия. При титровании (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O Fe²⁺ окисляется до Fe³⁺:





Организационная форма занятия

Задачу получают в мерную колбу в виде раствора соли Мора, добавляют туда же дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Затем из мерной колбы отбирают аликвотную часть раствора соли Мора и помещают ее в колбу для титрования.

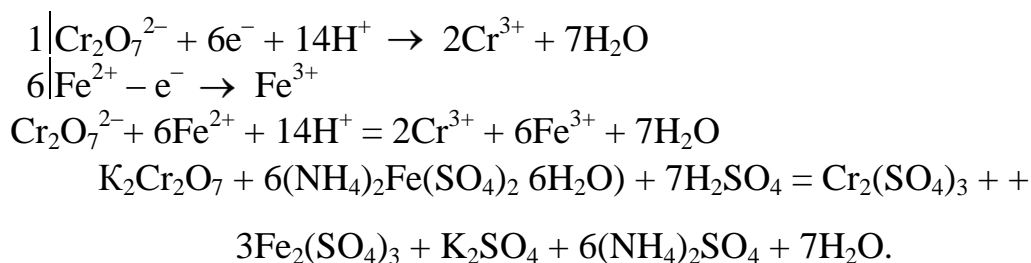
После этого добавляют $10 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 (1:4)$ (если мерная колба на 250 см^3), перемешивают и при комнатной температуре титруют раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски раствора.

Расчет массы железа (+2) проводят по формуле:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = (V(\text{KMnO}_4)C(1/5\text{KMnO}_4)M(\text{Fe}^{2+}))/1000V_k/V_n, \text{ г.}$$

Методика выполнения измерений дихромат-иона

Определение $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ проводят способом обратного титрования. Задачу получают в мерную колбу в виде раствора дихромата калия, добавляют туда же дистиллированную воду до метки колбы и тщательно перемешивают. Затем из мерной колбы отбирают одну пипетку анализируемого раствора, переносят в коническую колбу для титрования, прибавляют избыток (2 пипетки) раствора соли Мора с известной концентрацией, $10 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 (1:4)$. При добавлении соли Мора наблюдается изменение оранжевой окраски раствора дихромата калия в зеленую. Содержимое колбы перемешивают. Ионы железа (+2), входящие в состав соли Мора, окисляются дихроматом в эквивалентном количестве:



Избыток соли Мора оттитровывают раствором перманганата калия до изменения окраски в красно – фиолетовую или сине – фиолетовую в

зависимости от содержания хрома, зеленая окраска которого несколько маскирует розовую окраску KMnO_4 .

Расчет массы $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ проводят по формуле:

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = V_{\text{см}} \cdot C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot \frac{1}{4} \cdot M(\frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot \frac{V_k}{V_n}$$

где $V_{\text{см}}$ – объем раствора соли Мора, прилитый в избытке, см^3 ;

$C_{\text{см}}$ – молярная концентрация эквивалента раствора соли Мора, моль/ дм^3 ;

$M(1/6 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ – молярная масса эквивалента дихромата калия, г/моль.

Вопросы для обсуждения

1. На чем основаны перманганатометрические измерения? Какие значения имеет стандартный окислительно-восстановительный потенциал иона MnO_4^- в кислой, нейтральной и щелочной средах? Напишите соответствующие полуреакции.

2. Какую массу KMnO_4 (содержащего 96,51 % чистого вещества) надо взять для приготовления 12 дм^3 раствора с молярной концентрацией $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1$ моль/ дм^3 . Ответ: 39,41 г.

3. Раствор KMnO_4 (15,00 см^3) оттитрован 17,45 см^3 раствора SnSO_4 с $C(1/2 \text{SnSO}_4) = 0,1$ моль/ дм^3 (при $\text{pH} = 0$). Написать полное уравнение ОВР и рассчитать раствора KMnO_4 : 1) молярную концентрацию эквивалента; 2) титр и титр раствора KMnO_4 по SnSO_4 .

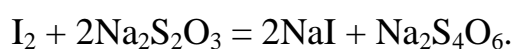
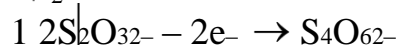
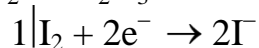
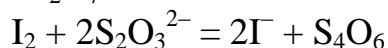
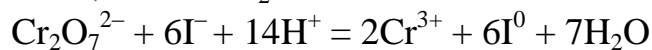
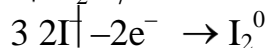
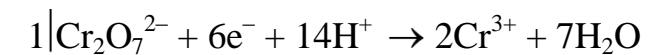
1.3.2 Йодометрическое титрование

В йодометрическом методе измерения количество йода, выделяемого окислителем или поглощаемого восстановителем, производят посредством титрования его раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала как индикатора.

Приготовление рабочего раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и установление его титра

Тиосульфат натрия не может служить исходным веществом, т.к. он неустойчив на воздухе. Приготовленный раствор тиосульфата приблизительной концентрации помещают в темную склянку и выдерживают в защищенном от

света месте в течение 10 дней. Концентрация раствора тиосульфата натрия чаще всего определяется по бихромату калия, титрованный раствор которого готовят по навеске. $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ – ион как окислитель, выделяет из добавленного к нему раствора KI эквивалентное количество йода, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Таким образом, $n(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ моль.

Молярная масса эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в йодометрии равна $1/6$ его молярной массы: $M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M/6 = 294,21/6 = 49,04$ г/моль. Молярная масса эк-

вивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна молярной массе – 248,2 г/моль.

Величина навески зависит от концентрации приготовленного раствора тиосульфата натрия. Если молярная концентрация эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приблизительно равна $0,02$ моль/дм³, то навеску рассчитывают так:

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V \cdot M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7), \text{ г}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \cdot 0,25 \cdot 49,04 = 0,2452 \text{ г.}$$

Взятую на аналитических весах навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (близко к рассчитанной) тщательно переносят через воронку в мерную колбу на 250 см^3 , растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

Концентрацию полученного раствора рассчитывают по формуле:

$$C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7), \text{ моль/дм}^3 = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \cdot V$$

Реактивы. Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; раствор с (KI) = 5 %; раствор концентрированной HCl ($\rho(\text{HCl}) = 1,19 \text{ г/см}^3$); раствор тиосульфата с $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,02$ моль/дм³; раствор крахмала с = 2 %.

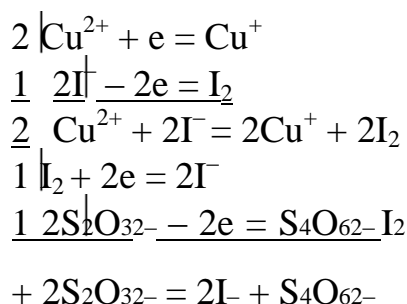
Организационная форма занятия

К 10 см³ раствора KI прибавляют 5 см³ концентрированного раствора HCl. Если появляется желто-бурая окраска свободного йода, ее обесцвечивают добавлением по каплям тиосульфата натрия. Затем к раствору добавляют 25 см³ раствор K₂Cr₂O₇, закрывают колбу часовым стеклом и ставят в темное место на 3-5 минут. Выделившийся йод титруют раствором Na₂S₂O₃ до светло-желтой окраски, добавляют 1-2 см³ крахмала и дотитровывают исследуемый раствор до исчезновения синей окраски. Используя закон эквивалентов, рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора Na₂S₂O₃:

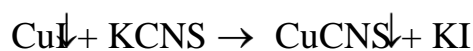
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7).$$

Методика выполнения измерений меди (+2)

Определение меди (Cu²⁺) в йодометрии относится к определению окислителей. Сущность процесса состоит в следующем: к исследуемому раствору приливают раствор KI. Выделившийся эквивалентно количеству меди йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



Выпадение осадка CuI в процессе реакции понижает концентрацию восстановленной формы меди, благодаря чему потенциал системы меди повышается и медь становится окислителем по отношению к системе йода. Для уменьшения потенциала системы и для связывания Cu²⁺ в осадок требуется большой избыток йодид - ионов (KI), в KI – дорогостоящий препарат. На практике часто применяется смесь растворов KI и KCNS:



Так как осадок CuCNS более трудно растворим, чем CuI (ПР CuCNS = 4,8 · 10⁻¹⁵; ПР CuI = 1,1 · 10⁻¹²), содержание ионов Cu²⁺ в растворе при применении смеси KI + KCNS еще более понижается, что способствует успешному титрованию Cu²⁺ как окислителя.

Реактивы. Раствор серной кислоты с молярной концентрацией $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ моль/дм}^3$; смесь растворов: $\omega(\text{KI}) = 7 \%$ и $\omega(\text{KCNS}) = 15 \%$; раствор крахмала с $\omega = 0,1 \%$; титрованный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Организационная форма занятия

В колбу для титрования отбирают одну пипетку «задачи», прибавляют $4 \text{ см}^3 C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ моль/дм}^3$ и 7 см^3 смеси (KI + KCNS). Раствор перемешивают и титруют тиосульфатом сначала без индикатора до слабо-желтой окраски, а затем добавляют крахмал и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Цвет раствора с осадком становится светло-розовым. Расчеты по результатам определения:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \text{ моль} \quad m(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)M(\text{Cu}^{2+})10^{-3} \text{ г.}$$

Вопросы для обсуждения

1. На чем основано йодометрическое титрование? Какое значение имеет стандартный потенциал полуреакции $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{e}^- + 2\text{I}^-$?
2. Какую массу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ надо взять для получения $12,5 \text{ дм}^3$ раствора тиосульфата с молярной концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \text{ моль/дм}^3$? Ответ: 620,5 г.
3. Какую массу дихромата калия надо взять для приготовления одного дм^3 раствора, чтобы каждый 1 см^3 этого раствора соответствовал 0,01 г железа? Ответ: 8,78 г.

2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Все методы анализа основаны на изучении свойств вещества, связанных с концентрацией определенной зависимостью. В классических методах анализа (гравиметрическом и титриметрическом) такими свойствами являются масса вещества и объём раствора. Однако вещество обладает еще многими другими свойствами, поглощают и испускают свет, обладают электропроводностью, подвергаются радиоактивному распаду и т.д. Аналитические измерения,

основанные на физических и физико-химических свойствах соединений, составляют предмет так называемых физико-химических методов анализа (ФХМА).

Достоинства этих методов – высокая чувствительность, высокая скорость (экспрессность), экономичность (при массовых анализах), возможность проводить измерения на расстоянии и без разрушения образца, более высокая возможность применения ЭВМ. Чувствительность ФХМА составляет $10^{-4} \dots 10^{-5}$ % и меньше. В области таких малых концентраций классические методы вообще неприменимы.

Погрешность измерений физико-химическими методами – 2 ... 5 %, что превышает погрешность классических методов анализа, но вышеперечисленные достоинства ФХМА во многих практических случаях делают их незаменимыми.

Общее число ФХМА составляет несколько десятков, из которых наибольшее практическое значение имеют: спектральные и другие оптические методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением); электрохимические (основаны на измерении электрической проводимости, потенциалов и др.) и хроматографические методы измерений.

2.1 Оптические методы измерений

Методы анализа, основанные на использовании различных эффектов, возникающих при действии электромагнитного облучения на вещества, называют оптическими. Среди последних, важнейшую роль играют так называемые спектральные методы измерений.

Основные параметры электромагнитного излучения – частота колебаний, длина волны и волновое число.

Частота колебаний ν показывает число колебаний в 1 секунду, измеряется в герцах (Гц; 10^3 Гц = 1 кГц; 10^6 Гц = 1 мГц). Например, электромагнитное излучение зеленого цвета характеризуется частотой равной $6 \cdot 10^{14}$, красного – $4 \cdot 10^{14}$.

Длина волны λ – наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. В системе СИ её размерность определяется в метрах (м) или, чаще, в нанометрах (1 нм = 10^{-9} м). Например, длина волны = 500 ... 550 нм соответствует электромагнитному излучению зеленого цвета.

Основные участки электромагнитного спектра:

- 10^{-13} ... 10^{-10} м или 10^{-4} ... 0.1 нм (γ излучение);
- 10^{-11} ... 10^{-8} м или 10^{-2} ... 10 нм (рентгеновское излучение);
- 10^{-8} ... $4 \cdot 10^{-7}$ м или 10 ... 400 нм (ультрафиолетовое излучение);
- $4 \cdot 10^{-7}$... $7.6 \cdot 10^{-7}$ м или 400 ... 760 нм (видимый свет);
- $7.6 \cdot 10^{-7}$... 10^{-3} м или 760 ... 10^6 нм (инфракрасное облучение);
- 10^{-3} ... 1 м (микроволны или сверхвысокие частоты);
- $\lambda > 1$ м – радиоволны.

Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением:

×

где $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с – скорость света, а длина волны – в см, $\nu = 3 \cdot 10^{10} / \lambda$ – частота выраженная в Гц. Например, для зелёного света ($\lambda = 500$ нм) величина $= 3 \cdot 10^{10} / 5 \cdot 10^{-5} = 6 \cdot 10^{14}$ Гц. ×

Величину, обратную длине волны, называют волновым числом ($\bar{\nu}$) и выражают в обратных сантиметрах (см^{-1}). Например, для зеленого света волновое число $\bar{\nu} = 1 / 5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Энергия электромагнитного излучения (E) определяется равенством:

$$E = h\nu, \quad (2.2)$$

×

$$\nu = c/\lambda, \quad (2.1)$$

где h – постоянная Планка, равная $6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж с. Для вычисления энергии одного моль вещества, эту величину необходимо умножить на число Авогадро $N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$:

$$E = 6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 3.99 \cdot 10^{-10}, \text{ где } E$$

выражено в Дж/моль.

2.1.1 Фотометрический анализ

При фотометрических измерениях определяемое вещество переводят в окрашенное соединение, после чего измеряют светопоглощение раствора. В

зависимости от способа измерения светопоглощения различают несколько методов фотометрического анализа. Визуальное сравнение интенсивности окраски по отношению к известному стандарту называют *колориметрическим анализом*. Если для измерения светопоглощения применяют фотоэлемент со светофильтром, то прибор называют фотометром или электрофотокolorиметром (например, КФК-2), а метод измерений – фотометрическим. Наиболее точные результаты, особенно при анализе сложных смесей, получают на спектрофотометрах. На последних измерения ведут в очень узком участке спектра – это спектрофотометрический метод.

Основной закон колориметрии

Интенсивность окраски в колориметрии выражают величиной оптической плотности A :

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg n = l \lg n, \quad (2.3)$$

где I_0 и I – интенсивность входящего и выходящего светового потоков в кювету с окрашенным раствором исследуемого вещества соответственно; l – толщина поглощающего слоя (длина кюветы); $\lg n$ – постоянная величина, характерная для данного окрашенного раствора при прохождении света определенной длины волны.

Уравнение (2.3) отражает закон Бугера-Ламберта: *оптическая плотность раствора (A) вещества прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя (l).*

Позднее Бером было установлено, что при прохождении света через газы и растворы степень поглощения света зависит от числа частиц в единице объема, встречающихся на пути светового потока, т.е. поглощение света зависит от концентрации вещества:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C, \quad (2.4)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, величина постоянная для растворов данного вещества при прохождении света с определенной длиной волны; l – толщина слоя (фактически – длина кюветы, см);

C – концентрация растворенного вещества, моль/дм³.

Колориметр КФК-2

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2 предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твёрдых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков.

Колориметр позволяет также производить измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

Технические данные

Спектральный диапазон работы колориметра от 315 до 980 нм. Предел допускаемого значения основной абсолютной погрешности колориметра при изменении коэффициентов пропускания $\pm 1\%$.

Принцип действия

Принцип измерения коэффициента пропускания определяется следующим образом, на фотоприёмник направляется поочерёдно световые потоки $F_{0\lambda}$ и прошедший через исследуемую среду F_{λ} и определяется отношение этих потоков. Отношение потоков есть коэффициент пропускания τ исследуемого рас-

твора:

$$\tau = \frac{F_{\lambda}}{F_{0\lambda}} 100\% \quad (2.5)$$

На колориметре это отношение определяется следующим образом. Вначале в световой пучок помещают кювету с растворителем или концентрированным раствором. Изменением чувствительности колориметра добиваются, чтобы отсчёт по шкале коэффициентов пропускания колориметра n_1 был равен 100. Таким образом, полный световой поток принимается равным 100%. Затем, в световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором.

Полученный отсчёт n_2 по шкале коэффициентов пропускания колориметра будет соответствовать F_λ .

Следовательно, коэффициент пропускания исследуемого раствора в процентах будет равен n_2 , т.е. $\tau\% = n_2$.

Оптическая плотность A определяется по формуле:

$$A = -\lg \frac{F_\lambda}{F_{0\lambda}} = -\lg \frac{\tau}{100} = 2 - \lg \tau \quad (2.6)$$

Схема оптическая принципиальная

Нить лампы 1 (рис. 2.1) конденсатором 2 изображается в плоскости диафрагмы 3 $d=2$ мм. Изображение объективом 4,5 переносится в плоскость, отстоящую от объектива на расстоянии 300 мм, с увеличением 10^x . Кювета 10 с исследуемым раствором вводится в световой пучок между защитными стеклами 9, 11. Для выделения узких участков спектра из сплошного спектра излучения лампы в колориметре, предусмотрены цветные светофильтры 8.

Теплозащитный светофильтр 6 введен в световой пучок при работе в видимой области спектра (400-590 нм). Для ослабления светового тока при работе в спектральном диапазоне 400-590 нм установлены нейтральные светофильтры 7. Фотоприемник работает в разных областях спектра: фотоэлемент Ф-26 17-в области спектра 315-540 нм; фотодиод ФД-24К 12-в области спектра 590-980 нм. Пластина 14 делит световой поток на два: около 10% светового потока направляется на фотодиод ФД-24К и около 90% на фотоэлемент Ф-26. Для уравнивания фототоков, снимаемых с фотоприемника ФД-24К при работе с различными цветными светофильтрами, перед ним установлен светофильтр 14 из цветного стекла СЗС-16. При работе с кюветами 19 малой емкости в кюветное отделение устанавливается приставка 21 для микроанализа. Линзы 20 уменьшают световой пучок в месте установки микрокювет или пробирки. Линзы 18 восстанавливают световой пучок до первоначального диаметра.

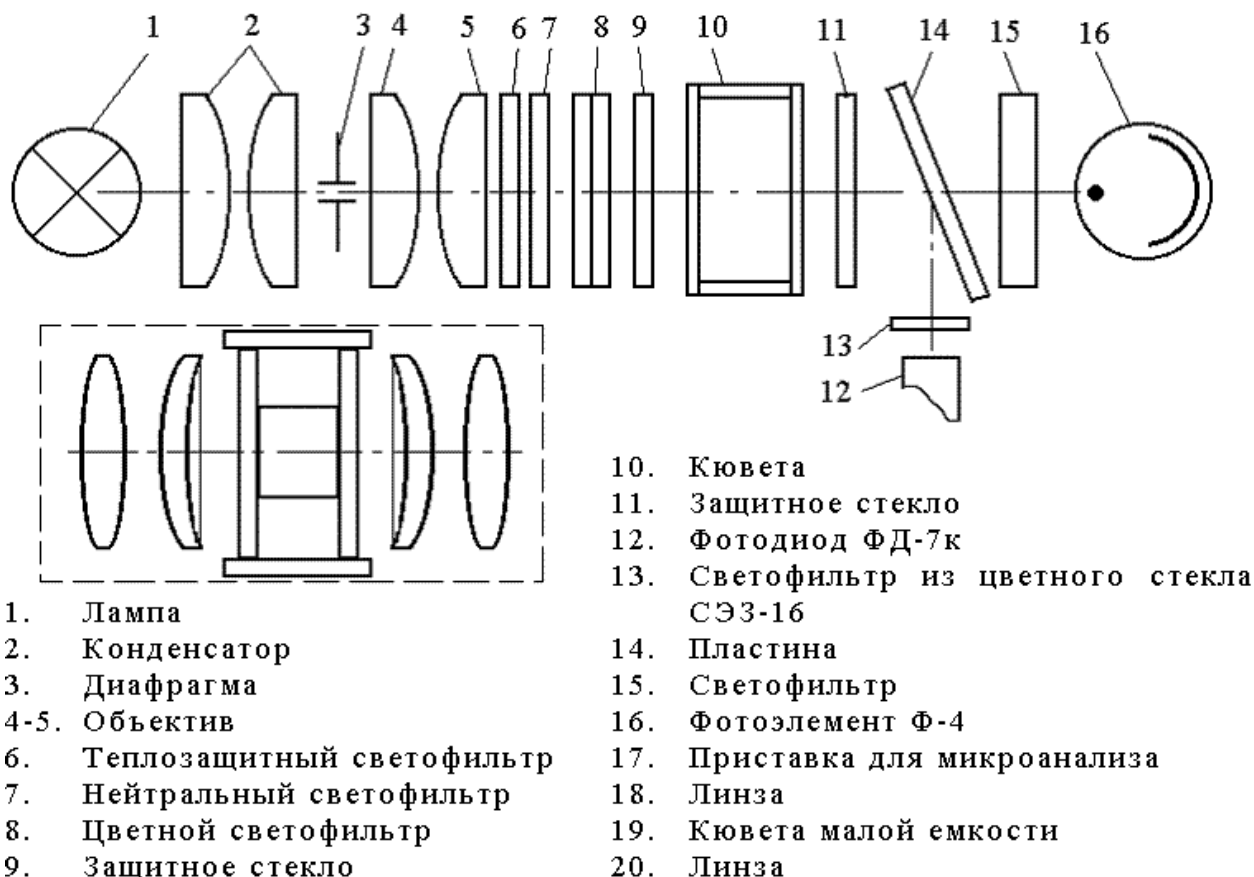


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема КФК-2

Методика выполнения измерений массовой концентрации меди в растворе фотоколориметрическим методом (способ стандартных серий)

Посуда: колориметрические пробирки 7 шт.; бюретка или градуированная пипетка на 10 см³; мерные цилиндры на 25 см³ - 2 шт.

Реактивы: стандартный раствор соли меди - $T_{Cu}=0.0050$ г/см³; H₂SO₄ (конц.); разбавленный раствор H₂SO₄ (1:4); разбавленный раствор NH₄OH (1:1).

Колориметрическое определение меди основано на том, что при взаимодействии с избытком аммиака ион Cu²⁺ переходит в комплексный ион аммиаката меди [Cu(NH₃)₄]²⁺, окрашенный в сине-фиолетовый цвет. Интенсивность окраски анализируемого раствора сравнивают с интенсивностью окраски серии эталонных растворов с известным содержанием меди, приготовленных в колориметрических пробирках одинакового диаметра, при одинаковых объемах растворов.

Приготовление стандартного раствора CuSO₄·5H₂O

Мольная масса CuSO₄·5H₂O – 249.60 г/моль. В 1 дм³ с титром 0.005000

г/см³ должно содержаться $0,0050 \cdot 1000 = 5$ г меди:
в 249.60 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 63.54 г Cu

в m г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится 5 г Cu m

$(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.60 \cdot 5 / 63.54 = 19.6410$ г.

Навеску 19.6410 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1дм³ и растворяют сначала в 200-250 см³ дистиллированной воды. Для предотвращения гидролиза соли раствор подкисляют приблизительно 3см³ H_2SO_4 (конц.) и перемешивают. Затем доводят объем раствора до отметки дистиллированной водой и еще раз перемешивают. Полученный раствор будет содержать 5 г/см³ меди.

Приготовление эталонных растворов (колориметрическая шкала).

В шесть пронумерованных мерных колб вместимостью 100 см³ из бюретки или при помощи градуированной пипетки вводят 1, 2, 3, 4, 5 и 6 см³ стандартного раствора соли меди, что будет соответствовать 5,10,15,20 и 30 мг/см³ меди. В каждую колбу мерным цилиндром добавляют по 5 см³ раствора H_2SO_4 (1:4) и осторожно по каплям и при интенсивном перемешивании по 30 см³ раствора NH_4OH (1:1). Растворы окрашиваются в сине-фиолетовый цвет и сильно разогреваются, их охлаждают до комнатной температуры под струей водопроводной воды и доводят объемы растворов дистиллированной водой до метки.

В шесть пронумерованных колориметрических пробирок, находящихся в штативе, вводят по 10 см³ (или по 20 см³) приготовленных растворов, чтобы получилась колориметрическая шкала из шести растворов с известной концентрации меди, отличавшихся интенсивностью окраски.

Организационная форма занятия.

Получив контрольный раствор в мерной колбе вместимостью 100 см³, добавляют в него 5 см³ раствора H_2SO_4 (1:4), перемешивают и по каплям вводят 30 см³ раствора NH_4OH (1:1). Колбу с раствором охлаждают до комнатной температуры и доводят объем получившегося сине-фиолетового раствора до

метки дистиллированной водой. Хорошо перемешав раствор, 10 см^3 его переносят в колориметрическую пробирку и сравнивают интенсивность окраски исследуемого раствора с интенсивностью окраски эталонных растворов. Содержание меди в контрольном растворе будет таким же, как в эталонном растворе, имеющем ту же интенсивность окраски. Если интенсивность окраски исследуемого раствора является промежуточной между окрасками двух соседних эталонных растворов, то концентрация определяется как средняя величина между концентрациями эталонных растворов.

Методика выполнения массовой концентрации никеля в растворе фотоколориметрическим методом

Посуда: мерные колбы на 100 см^3 , 6 шт.; бюретка или градуированная пипетка на 10 см^3 ; мерные цилиндры на 25 см^3 , 3 шт

Реактивы: стандартный раствор $T_{\text{Ni}} = 0.02 \text{ мг/см}^3$ диметилглиоксим, 1% раствор в 5%-ном растворе КОН; КОН 5%-ный раствор; персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 3%-ный раствор.

Определение основано на том, что ионы Ni^{2+} в щелочной среде, в присутствии окислителя (персульфат аммония, бром и др.) образуют с диметилглиоксимом (реактив Чугаева) внутрикомплексное соединение, окрашенное в оранжевый цвет.

Приготовление стандартного раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

В 1 дм^3 стандартного раствора должно содержаться $0,02 \cdot 1000 = 20 \text{ мг}$ или $0,02 \text{ г Ni M} (\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 280,69 \text{ г/моль}$.

Расчет: в $280,69 \text{ г NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится $48,69 \text{ г}$

Ni в $m \text{ г NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится $0,02 \text{ г Ni m}$

$(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 280,69 \cdot 0,02 / 58,69 = 0,09572 \text{ г}$.

Навеску $0,09572 \text{ г NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , растворяют в $200\text{-}250 \text{ см}^3$ дистиллированной воды,

подкисляют 2-3 каплями H_2SO_4 (конц.) и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит $0,02 \text{ мг/ см}^3 \text{ Ni}^{2+}$.

Построение градуировочного графика. В пять пронумерованных мерных колб вместимостью 100 см^3 из бюретки или при помощи градуированной пипетки вводят $2,4,6,8,10 \text{ см}^3$ стандартного раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, что отвечает $0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20 \text{ мг}$ никеля. В каждую колбу цилиндром отмеривают по 10 см^3 5%-ного раствора KOH , содержимое колб взбалтывают, добавляют по 10 см^3 3%-ного свежеприготовленного раствора персульфата аммония и вновь перемешивают. В каждую колбу добавляют по 10 см^3 1%-ного щелочного раствора диметилглиоксима, растворы окрашиваются в красно-оранжевый цвет, их перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой. Через одну минуту после приготовления растворов приступают к измерениям их оптической плотности на фотоэлектроколориметре. Измерения удобно вести в кювете с толщиной слоя раствора 30 мм , используя зелёный светофильтр (область пропускания $450-480 \text{ нм}$). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Измерив оптическую плотность всех пяти растворов, строят градуировочный график. На оси абсцисс откладывают содержание Ni^{2+} , на оси ординат – величину оптической плотности.

Организационная форма занятия

Получив контрольный раствор соли никеля в мерной колбе 100 см^3 , приливают к нему 10 см^3 5%-ный раствора персульфат аммония и, хорошенько взболтав, приливают 10 см^3 1%-ного щелочного раствора диметилглиоксима. Объём раствора доводят до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и через 10 минут измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 30 мм , используя зелёный светофильтр. Измерения проводят трижды и по среднему значению оптической плотности, используя градуировочный график, находят содержание никеля в 100 см^3 раствора.

В качестве сравнения используют дистиллированную воду.

По данным измерения строят график зависимости оптической плотности (оптическая плотность – A_1 ; A_2 и т.д.) от концентрации никеля. Предположим, в результате трёх измерений получено среднее значение оптической плотности A_4 . Из точки A_4 проводим прямую, параллельную оси абсцисс до пересечения с градуировочной кривой. Из точки пересечения опускаем перпендикуляр на ось абсцисс. Определение концентрации Ni^{2+} по градуировочному графику дает содержание $Ni^{2+} - 0,12 \text{ мг/100 см}^3$.

Методика выполнения измерений массовой концентрации азота аммонийного фотоколориметрическим методом

Область применения. Методическая инструкция поменяется для определения азота аммонийного в конденсатах, сточных и речных водах.

Интервал определяемых концентраций $0,05-60,0 \text{ мг/дм}^3$.

Определению мешают алифатические и ароматические амины, ацетон, альдегиды и спирты.

Сущность метода. Метод основан на взаимодействии катионов NH_4^+ с реактивом Несслера, в результате чего образуется комплексное соединение желтого цвета. По оптической плотности окрашенного раствора, определенной фотометрически, рассчитывают содержание аммонийного азота.

Химизм:



Посуда и приборы

1. Мерные колбы, ёмкость 100 см^3 и 1 дм^3 .
2. Микробюретка, ёмкость 5 см^3 .
3. Пипетки, ёмкость 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50 см^3 .
4. Фотоэлектроколориметр.
5. Фильтр Шотта №2.

Реактивы

1. *Реактив Несслера (ч.д.а.).* Растворяют 18,26 г KI в 30 см^3 дистиллированной воды в мерной колбе ёмкость 1 дм^3 , добавляют 22,72 г йодида ртути, HgI перемешивают до растворения. В другой колбе растворяют 40г гидроксида натрия в 950 см^3 дистиллированной воды. Полученный раствор

приливают к первому до общего объёма 1 дм³ раствор отстаивают 3-4 суток, фильтруют через стеклянную вату и хранят в склянке из темного стекла.

2. *Сегнетова соль, насыщенный раствор.* 33 г сегнетовой соли (KNaC₄H₄O₁₆·4H₂O) растворяют в 100 см³ дистиллированной теплой воды и фильтруют. К фильтрату добавляют 5 см³ реактива Несслера и оставляют на 2-3 дня до обесцвечивания раствора. Реактив хранят в склянке из темного стекла.

Безаммиачная дистиллированная вода.

Стандартный раствор хлорида аммония

Раствор А. Хлорид аммония (0,3816 г) растворяют в дистиллированной воде, не содержащей аммиак, объём доводят до 1 дм³ в мерной колбе. 1 см³ приготовленного раствора содержит 0,1 мг азота аммонийного.

Раствор Б. Переносят 100 см³ раствора А в мерную колбу ёмкостью 1 дм³, разбавляют водой (не содержащей аммиак) до метки – один см³ приготовленного раствора содержит 0,01 мг азота аммонийного.

Построение градуировочного графика

1. *Интервал определяемых концентраций азота аммонийного 0,05 – 2,0 мг/дм³.* В мерные колбы ёмкостью 100 см³ наливают из бюретки 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00 см³ стандартного раствора Б, что соответствует содержанию азота аммонийного 0,0025; 0,0050; 0,0075; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 мг (в 100 см³ раствора). Добавляют в каждую колбу по 2 см³ сегнетовой соли, реактива Несслера, доводят объёмы растворов до метки безаммиачной дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 минут окрашенные растворы фотометрируют в кювете с рабочей длиной λ = 50 мм при $\lambda = 430-440$ мкм относительно холостой пробы (96 см³ безаммиачной дистиллированной воды, к которой добавляют по 2 см³ раствора сегнетовой соли и реактива Несслера). Отсчет показаний оптической плотности производят по красной шкале правого барабана, начиная с деления «0.3» (перед началом калориметрирования ФЭК настраивают не с «0», а с «0.3»). Для построения калибровочного графика откладывают на оси абсцисс содержание азота

аммонийного в миллиграммах, а по оси ординат соответствующие значения оптической плотности. За нуль принимают показания шкалы «0.3».

2. *Интервал определяемых концентраций азота аммонийного 2,0 – 60,0 мг/дм³*. В мерную колбу ёмкость 100 см³ наливают из бюретки от 1,0 до 3,0 см³ (с интервалом 0,25 см³) стандартного раствора А, в 1 см³ которого содержится 0,1 мг азота аммонийного. Добавляют в каждую колбу по 2 см³ сегнетовой соли и реактива Несслера, доводят до метки безаммиачной дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 минут растворы фотометрируют в кювете 20 мм при λ 430-440 мкм относительно холостой пробы.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание азота аммонийного в миллиграммах, а по оси ординат соответствующие оптические плотности растворов.

Организационная форма занятия

Для анализа отбирают пипеткой 5-50 см³ исследуемой воды или конденсата (предварительно отцентрифугированных или профильтрованных через фильтр Шотта №2, если это необходимо), переносят в мерную колбу ёмкостью 100 см³, добавляют по 2 см³ сегнетовой соли и реактива Несслера, доводят объем до метки безаммиачной дистиллированной водой и перемешивают. Через 10 минут растворы фотометрируют в кювете 20 мм при λ = 430-440 мкм относительно холостой пробы, приготовленной так же, как и при построении градуировочного графика.

При определении азота аммонийного концентраций 0,05-2,0 мг/дм³ используют кюветы длиной $l = 50$ мм и начало отсчета по шкале правого барабана производят и деления «0.3» (перед началом колориметрирования ФЭК настраивают не с «0», а с «0,3»).

При определении азота аммонийного в интервале концентраций 2,0-60,0 мг/дм³ применяется кюветы длиной $l = 20$ мм и начало отсчета по шкале правого барабана производят с "0".

Расчет. Содержание азота аммонийного (или массовая концентрация -

$C_m(N)$ в воде или конденсате рассчитывают по формуле:

$$C_m(N) = \frac{m(N) \cdot 1000}{V} \quad (2.7)$$

где: $m(N)$ – масса аммонийного азота, найденная по калибровочному графику, мг; 1000 – пересчет в дм^3 ;

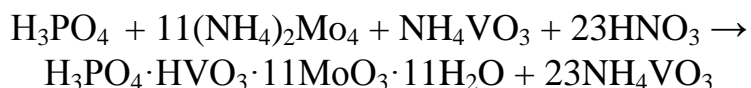
V – объем пробы, взятый для анализа, см^3 .

При пересчете азота аммонийного на ион аммония необходимо полученный результат анализа умножить на коэффициент пересчета, равный 1,286.

Примечание. Если проба воды содержит не отстаивающую муть, то для определения истинного содержания азота аммонийного необходимо произвести измерение оптической плотности мутной воды (без предварительного фильтрования при том же разбавлении, как описано в ходе анализа, но без добавления реактивов). Нуль прибора устанавливают по дистиллированной воде. Затем вычесть оптическую плотность мути из оптической плотности, полученной при измерении окрашенной мутной воды. Далее по калибровочное графику и расчетной формуле определить содержание азота аммонийного в воде.

Методика выполнения измерений массовой концентрации P_2O_5 в фосфогипсе

Фотоколориметрический метод определения концентрации P_2O_5 в фосфогипсе основан на свойстве фосфат-ионов образовывать с молибдатом аммония в присутствии метаванадата аммония в азотнокислой среде фосфорномолибденовый комплекс, окрашенный в желтый цвет.



Интенсивность окраски анализируемого раствора (пробы) сравнивают с интенсивностью окраски серии стандартных растворов на фотоколориметре КФК-2 и строят градуировочную характеристику в координатах: A (оптическая плотность) – C (концентрация P_2O_5 , $\text{мг}/\text{см}^3$). Измерив оптическую плотность

анализируемого раствора, определяют концентрацию P_2O_5 с помощью установленной градуировочной характеристики.

Организационная форма занятия Приготовление

серии стандартных растворов.

В семь пронумерованных мерных колб ёмкостью 100см^3 с помощью бюретки (ёмкостью 50 см^3) приливают 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 см^3 раствора Б, что соответствует содержанию P_2O_5 по 0,1; 0,25; 0,5; 1,5; 2,0 2,5 мг. Объём в колбах доводят дистиллированной водой до суммарного объёма равного 50см^3 , приливают по 25 см^3 смеси реактивов, доводят объём до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 15 минут измеряют оптическую плотность окрашенных растворов с помощью фотоколориметра в кювете с рабочей длиной $l= 10\text{ мм}$ при $\lambda= 440\text{ нм}$ относительно холостой пробы.

Для приготовления холостой пробы в мерную колбу ёмкостью 100 см^3 приливают 50 см^3 дистиллированной воды, 25 см^3 смеси реактивов, доводят объём до метки дистиллированной водой и перемешивают полученный раствор.

По получении значения оптической плотности строят градуировочный график: по оси абсцисс – содержанию P_2O_5 в мг; по оси ординат – соответствующее значения оптической плотности.

Измерение оптической плотности серии стандартных растворов на фотоколориметре КФК-2.

Для определения оптической плотности растворов необходимо:

Включить фотоколориметр КФК-2 за 30 минут до начала работы тумблером «сеть», предварительно открыв кюветное отделение.

Установить ручку «светофильтры» в положение «400 нм».

Установить ручку «чувствительность» в положение «2» – по черной шкале.

Заполнить первую кювету длиной 50 мм (с меткой 50,075) холостой пробой. Тщательно протереть досуха рабочие грани кюветы фильтровальной

бумагой. Установить кювету в первое отделение кюветодержателя (положение ручки перемещения кюветодержателя – «1»).

Заполнить вторую кварцевую кювету длиной 50 мм (с меткой 50,110) приготовленным стандартным раствором P_2O_5 с минимальной концентрацией (№1 из серии растворов). Тщательно протереть фильтровальной бумагой рабочие грани кюветы. Установить кювету во второе отделение кюветодержателя.

Закрывать кюветное отделение крышкой. При этом стрелка микроамперметра должна установиться на отметке «0» по шкале оптической плотности А (нижняя шкала микроамперметра).

Если стрелка микроамперметра отклоняется от «0» - положения в большую или меньшую сторону, установить ее в «0» - положение вращением правого верхнего потенциометра «Установка 100. Точно».

Установить кювету со стандартным раствором P_2O_5 в световой поток переводением ручки перемещения кюветодержателя из положения «1» в положение «2».

Произвести отсчет показаний оптической плотности стандартного раствора P_2O_5 по шкале оптической плотности «А» с точностью 0,001.

Вернуть ручку перемещения кюветодержателя из положения «2» в положение «1».

Открыть кюветное отделение.

Измерение оптических плотностей всех последующих стандартных растворов провести согласно настоящей методике, результаты измерений занести в таблицу 2.1.

Таблица 2.1 – Анализ фосфогипса на P_2O_5

№ п/п	Объем станд. раствора P_2O_5 , см ³	С (P_2O_5), мг/см ³	А
1			
2			
3			
...			

Задача			
--------	--	--	--

Построение градуировочной характеристики

Градуировочная характеристика строится на миллиметровой бумаге в координатах $A - C (P_2O_5)$, где A – оптическая плотность раствора, $C (P_2O_5)$ – концентрация P_2O_5 в mg/cm^3 .

На оси абсцисс откладывают значения концентрации $C (P_2O_5)$, mg/cm^3 семи стандартных растворов P_2O_5 (данные таблицы 2.1).

На оси ординат откладывают измеряемые значения оптических плотностей для стандартных растворов P_2O_5 . Полученная градуировочная характеристика имеет линейный вид.

Дальнейшие операции с полученной пробой (задачей) для получения фосфорномолибденового комплекса проводят согласно данной МВИ.

Задача. Установление концентрации P_2O_5 в исследуемой пробе.

Задача выдается в виде раствора в мерной колбе емкостью $100 cm^3$.

Дальнейшие операции с полученной пробой (задачей) для получения фосфорномолибденового комплекса проводят согласно данной МВИ.

Полученная проба готовится к измерению оптической плотности одновременно с приготовлением серии стандартных растворов для построения градуировочной кривой.

Измерение оптической плотности полученной пробы проводится также одновременно с серией стандартных растворов в соответствии с данной методикой.

Нанести измеренное значение оптической плотности пробы $A(x)$ на ось ординат градуировочной характеристики и определить содержание P_2O_5 в исследуемой пробе C_x , mg/cm^3 .

Вопросы для обсуждения

1. Какие методы измерений называются физико-химическими?
2. Какие измерения относят к оптическим методам?
3. Основные параметры электромагнитного излучения. Как связаны длина волны, скорость света и частота колебаний?
4. Что такое волновое число?

5. Какое выражение описывает электромагнитное излучение? Приведите значение постоянной Планка. Что она определяет?
6. Какие методы измерений относятся к фотометрическим?
7. В чем отличие фотоколориметрических измерений от спектрофотометрических?
8. Что такое оптическая плотность? Как читается закон Бугера-ЛамбертаБера? Приведите его математическое выражение.
9. Какие ограничения и условия применимости закона Бугера-ЛамбертаБера?
10. Как подбирают светофильтры при фотоколориметрических измерениях?
11. Каковы оптимальные условия фотоколориметрических определений?

2.1.2 Рефрактометрические измерения Теоретические основы метода

Рефрактометрический метод анализа основан на измерении показателя преломления анализируемого вещества или его раствора. Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе сред направление его изменяется - луч преломляется (рис 2.2).

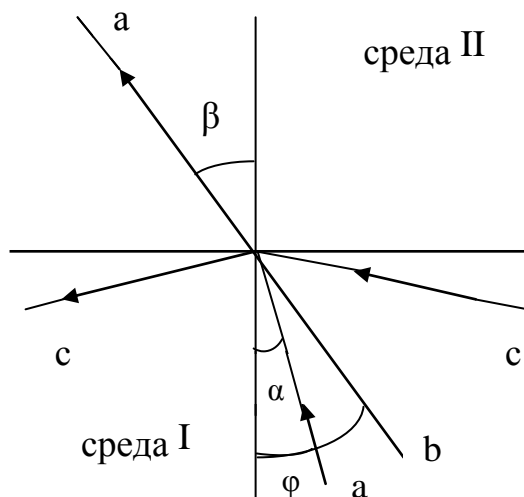


Рисунок 2.2 – Преломление луча света на границе сред

a – луч, падающий под углом α , преломляется под углом β ; b – луч, падающий под предельным углом φ , преломляется под углом 90° ; c – луч, падающий под углом больше предельного, не входит в среду 2.

Величину отношения синуса угла падения α к синусу угла преломления β называют показателем преломления:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Для каждого химического вещества этот показатель определяется его природой и является величиной постоянной. Показатель преломления зависит от длины волны падающего света, поэтому для получения совпадающих результатов нужно пользоваться источником света с излучением определенной длины волны (натриевые, ртутные, водородные лампы). Однако применение специальных ламп усложняет работу. Для целей технического анализа измерения ведут при свете лампы накаливания или при дневном свете с особым приспособлением, компенсирующим разложение белого света призмой желтого луча n_D . Показатель преломления зависит от температуры, уменьшаясь с её повышением. Таким образом, важнейшие условия получения точных результатов при рефрактометрических измерениях – определение температуры и монохроматическое излучение. Измерять непосредственно величины углов падения или преломления на границе воздух - жидкость неудобно. В приборах измеряют углы на границе жидкость - стекло, пользуясь методом предельного угла.

С увеличением угла падения увеличивается и угол преломления, наступает момент, когда угол преломления становится равным 90° . На рис. 2.1 – это угол $\beta_{\text{пол}}$. При этом луч не входит во вторую среду, а скользит по поверхности раздела. Это явление называется полным внутренним отражением света, а угол падения, при котором оно наблюдается, предельным углом отражения φ .

Если показатель преломления одной среды n_2 известен, достаточно измерить величину предельного угла φ , чтобы определить показатель преломления исследуемой среды n_1 : $n_1 = n_2 \cdot \sin \varphi$.

На этом принципе основано устройство приборов для измерения показателя преломления – рефрактометров. В качестве среды с известным

показателем преломления используют призмы из специальных сортов стекла с высоким показателем преломления. При анализе разбавленных растворов пользуются линейной зависимостью n от концентрации C :

$$n = n_0 + kC, \quad (2.8)$$

где n_0 – показатель преломления растворителя; k – константа, называемая "инкремент показателя преломления".

Рефрактометрия является официальным методом анализа сахарных растворов, растворов глицерина, гликолей, спиртов, нефтей и др.

Основные достоинства метода рефрактометрии – высокая скорость измерений, малый расход вещества (0,001-0,01г) и высокая точность (до 0,001-0,1%).

Методика выполнения измерений массовой сахарозы в водных растворах рефрактометрическим методом

Цель работы и алгоритм измерений: применение метода наименьших квадратов для оптимизации линейной зависимости: показатель преломления - концентрация сахарозы.

Организационная форма занятия

1. Приготовление исходного стандартного водного раствора сахарозы с массовой долей 30%.
2. Подготовка стандартной серии растворов сахарозы с массовыми долями (%): 3, 6, 9, 12 и 15.
3. Ознакомление с прибором и подготовка его к работе.
4. Проведение измерений показателей преломления стандартных растворов.
5. Построение градуировочного графика по данным измерения.
6. Оптимизация данных эксперимента методом наименьших квадратов и нахождение уравнения корреляционной зависимости.
7. Измерение оптической плотности исследуемого раствора и определение в нем массового содержания сахарозы по градуировочному графику и расчетом по полученному уравнению регрессии.

8. Выявление расхождений результатов измерений и их оценка.

Приборы и реактивы Рефрактометр лабораторный типа ИРФ-22 или другой того же класса точности, аналитические весы второго и четвертого класса точности, мерные колбы вместимостью 50 см³ – 5 шт., стеклянная палочка с оплавленным концом – 1 шт., бюретка вместимостью 25 см³, пипетка вместимостью 50 см³ – 1шт., сахара, дистиллированная вода.

Описание прибора. В рефрактометрах типа ИРФ-22 и др. показатель преломления исследуемого раствора определяют по предельному углу преломления (рис.2.3).

Световой поток от источника света 1 через линзу 2 направляется на осветительную призму 3. Она соединена с измерительной призмой 4 шарниром. Каплю анализируемой жидкости помещают между осветительной и измерительной призмами и затем их сжимают. Лучи света, преломляясь в осветительной призме, попадают на слой жидкости и через него – на поверхность измерительной призмы под разными углами. Если угол их падения меньше 90°, лучи частично преломляются, частично отражаются. Преломленные лучи проходят призму прямого зрения 5, объектив 6, призму 7, сетку 8, шкалу 9 и через окуляры 10 и 11 попадают в глаз наблюдателя. Призма прямого зрения 5 предназначена для устранения спектральной окраски границы светотени.

Рассматривая в окуляр выходную грань призмы, наблюдают затемненную левую часть и освещенную правую. Границе света и тени соответствуют предельный световой луч, преломленный под углом 90°.

Призмы поворачивают до тех пор, пока в окуляре зрительной трубы не возникает четкая граница света и тени, при этом визирная линия сетки совмещается с границей светотени. По шкале прибора, связанной с призмами специальным устройством, отсчитывают значение показателя преломления.

Оптическое стекло, из которого изготовлены призмы, очень мягкое, его можно легко поцарапать. Особенно осторожно следует обращаться с

полированными поверхностями измерительной призмы. Призмы следует протирать салфетками из мягкой не ворсистой ткани.

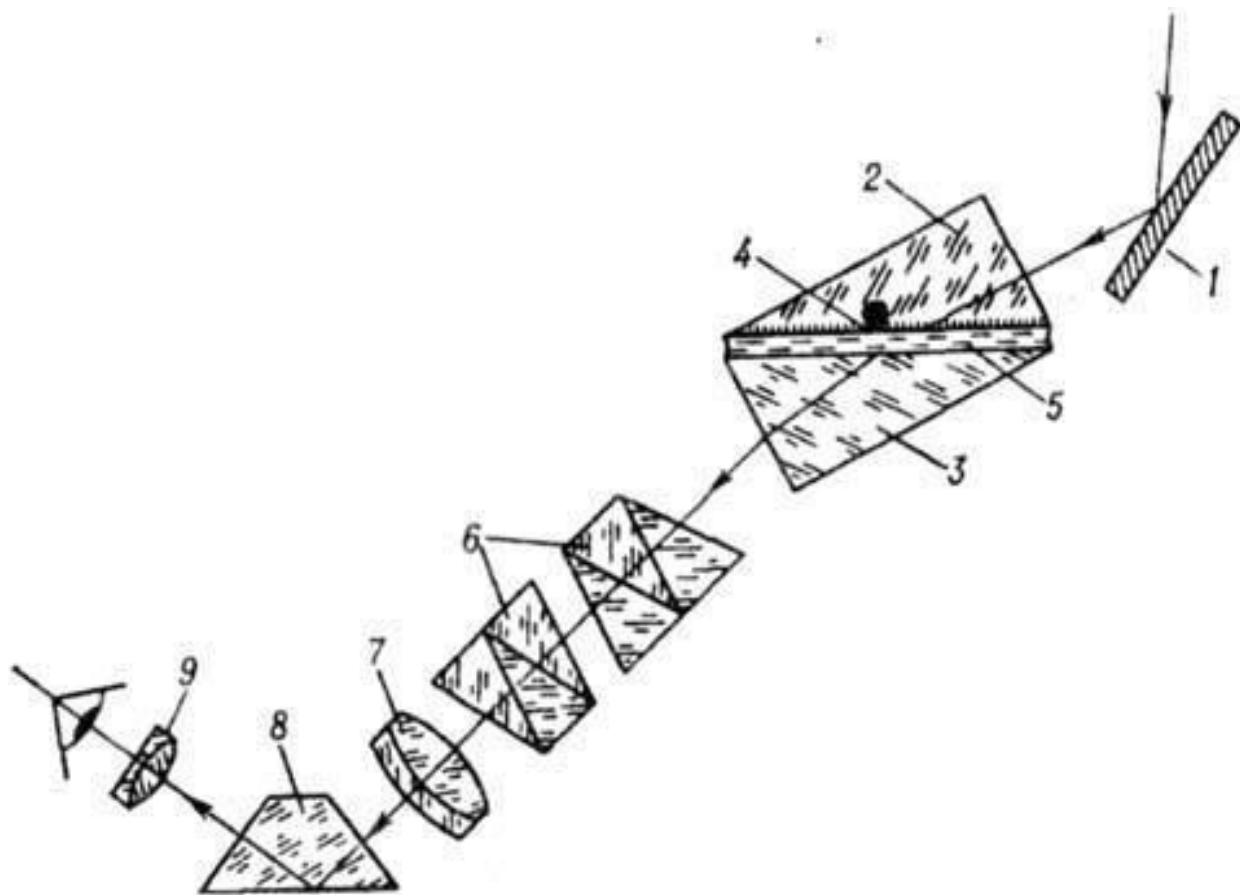


Рисунок 2.3 – Оптическая схема рефрактометра ИРФ-22:

1 -осветительное зеркало; 2 -вспомогательная откидная призма; 3 -основная измерительная призма; 4 -матированная грань откидной призмы; 5 -исследуемая жидкость; 6 -призмы Амичи компенсатора; 7 -объектив зрительной трубы; 8 -поворотная призма; 9 -окуляр зрительной трубы.

Порядок записи результатов измерений. Пользуясь исходным раствором сахарозы с массовой долей 30%, бюреткой и мерными колбами, готовят пять стандартных растворов заданных концентраций (см. табл.1).

Перед началом работы на рефрактометре рабочие поверхности призм следует промыть дистиллированной водой, досуха протереть тканью и затем проверить правильность установки шкалы по юстировочной жидкости, т.е. жидкости с известным показателем преломления. Для этой цели используют дистиллированную воду: $n_D=1,3334$ (при 15°C); $n_D=1,3330$ (20°C); $n_D=1,3325$ (25°C). Оплавленным концом стеклянной палочки на плоскость измерительной

призмы наносят одну-две капли дистиллированной воды и закрывают верхнюю камеру. Рукоятку с окуляром опускают в нижнее положение и перемещают до тех пор, пока в поле зрения не появится граница светотени. Гайку окуляра вращают до появления четко видимых делений шкалы и визирной линии сетки. Перемещая осветитель, добиваются наиболее контрастной освещенности, поворотом шкалы устраняют окраску границы светотени. Рукояткой окуляра визирную линию сетки совмещают с границей светотени и по шкале производят отсчет.

При правильной установке нулевой точки прибора граница светотени при 20°C совмещается с делением $n=1,33299$ (при 20°C) шкалы показателей преломления. В случае отклонений следует установить нуль, ключом повернув установочный винт. Затем в таком же порядке производят измерения показателей преломления стандартных и исследуемого растворов, нанося на сухую чистую поверхность измерительной призмы одну-две капли раствора. После проведения измерений следует промыть и насухо вытереть рабочие поверхности и плавно опустить верхнюю камеру прибора. Данные измерений вносят в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 – Приготовление стандартных растворов и соответствующие им показатели преломления

Концентрация растворов: $\omega, \%$	Разведение ($\text{см}^3/\text{см}^3$): Vисх. р-ра/Vмер. колбы	Показатель преломления, n_D
дистиллированная вода	проверка нулевой точки	
3	?/50	
6	?/50	
9	?/50	
12	?/50	
15	?/50	

Градуировочный график строят в координатах: $n_D - \omega, \%$ стандартного раствора. Массовые доли исследуемого раствора определяют по полученному градуировочному графику (графический метод) или вычисляют по уравнению регрессии (расчетный метод).

Отчет должен по форме соответствовать ГОСТу по НИР, включать краткое описание сущности метода, оптическую схему прибора, алгоритм измерений, методику расчета при приготовлении исходного и стандартного растворов и т. д.

2.1.3 Фотометрия пламени

Фотометрия пламени (пламенная спектрофотометрия) – один из методов спектрального анализа, основанный на измерении интенсивности излучения атомов, возбужденных нагреванием вещества в пламени. Анализируемый раствор посредством сжатого воздуха или кислорода распыляют в мелкую взвесь (рис. 2.4) и в таком виде вводят в пламя газовой горелки (природный газ, ацетилен, водород и др.). При наличии в растворе ионов легко возбуждаемых элементов в пламени возникает характерное излучение, а само пламя окрашивается.

В большинстве случаев интенсивность излучения атомов прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе, однако практически эта закономерность соблюдается только в определенном интервале концентраций, за пределами которого она часто нарушается.

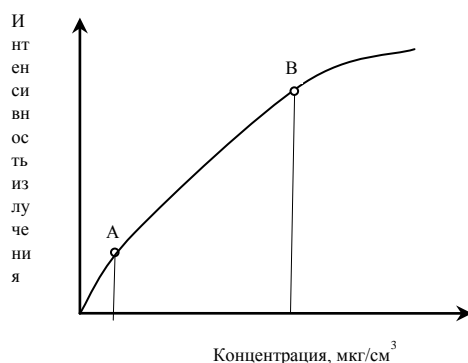


Рисунок 2.4 – Зависимость интенсивности излучения от концентрации элемента в растворе: АВ – прямолинейный участок

Прямопропорциональная зависимость интенсивности излучения (I) от концентрации растворенного вещества (C) графически выражается прямой линией. Такая закономерность соблюдается на прямолинейном участке АВ (рис. 2.4) в интервале концентраций растворённого вещества от C_1 до C_2 .

На интенсивность излучения влияют состав анализируемого раствора, степень его распыления и качество пламени. Поэтому рабочий прямолинейный участок *AB*, приведенной на рис. 2.4 зависимости, всегда определяют экспериментально и все измерения проводят при неизменном режиме работы прибора. Для анализа используют наиболее интенсивные линии спектра элементов. В табл. 2.3 приведен перечень элементов, которые можно определять методом фотометрии пламени.

Таблица 2.3 – Основные элементы, определяемые методом пламенной фотометрии

Элемент	Открываемый минимум, мкг/см ³	Длина волны, мкм	Потенциал ионизации, эВ	Потенциал возбуждения, эВ
Литий	0.01	670.8	5.39	1.90
Натрий	0.001	589.0; 589.6	5.14	2.11
Калий	0.01	766.5; 766.9	4.34	1.62
Магний	5.0	383.0; 285.2	7.04	-
Кальций	0.06	422.7; 554.0	6.11	2.93
Барий	0.6	553.5; 455.4	5.21	2.24
Марганец	0.06	403.1; 403.4	7.43	3.08
Рубидий	0.1	794.8	4.17	1.56

Фотометрию пламени широко применяют в цветной металлургии и при анализах различных руд, главным образом для определения щелочных и щелочноземельных металлов, а также для некоторых других элементов, имеющих низкий потенциал ионизации (до 8 эВ). Пламенный фотометр служит для измерения интенсивности излучения элементов, возбуждаемых пламенем газовой горелки. Работа прибора основана на принципе последовательного сравнения интенсивности излучения элемента в исследуемом растворе и дистиллированной воде (или растворе сравнения).

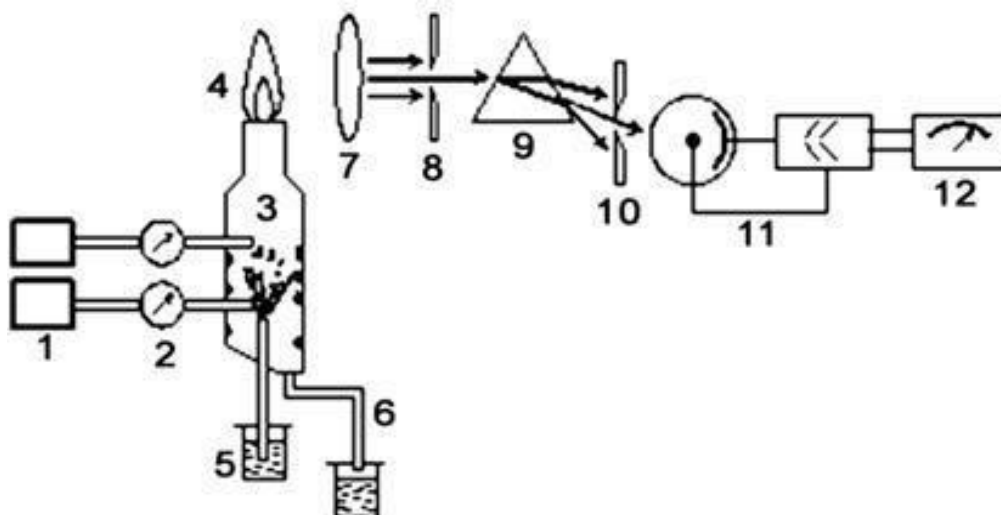


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема пламенного фотометра

1 – емкости с компонентами горючей смеси, 2 – регуляторы давления, 3 – распылительная камера, 4 – горелка, 5 – исследуемый раствор, 6 – устройство для осушения распылительной камеры, 7 –фокусирующая линза, 8 – входная щель, 9 – призма, разделяющая излучение по длине волны, или светофильтр, 10 – выходная щель, 11- фотозлектрический детектор, 12 – регистрирующее устройство.

Устройство прибора

Анализируемый раствор (рис. 2.5) подается пульверизатором через капилляр в распылительную камеру 3, и в виде аэрозоля поступает в пламя горелки 4. Излучение пламени собирается вогнутым зеркалом и направляется фокусирующей линзой 7 на светофильтр 9, который пропускает к фотоэлементу 11 излучение определяемого элемента. Возникающий под действием излучения фототок усиливается усилителем и измеряется чувствительным гальванометром 12.

Порядок работы

Включают прибор в сеть переменного тока (127 или 220В) и открывают кран газопровода или вентиль редуктора баллона с горючим газом.

Вслед за этим зажигают контрольную горелку, вмонтированную в регулятор давления газа 2, и регулированием подачи газа достигают равномерного и спокойного горения факела. Затем зажигают газовую горелку 4 и включают компрессор, нагнетающий воздух в распылитель 3, и при помощи

регулирующего вентиля 2 добиваются однородного пламени над всей сетчатой поверхностью газовой горелки 4. Манометр показывает избыточное давление воздуха, которое не должно превышать 0,6 атм. В таком состоянии прибор готов для фотометрирования растворов.

Для измерения интенсивности излучения определяемого элемента исследуемый раствор при помощи сжатого воздуха подают в распылитель 3, откуда он в виде аэрозоля попадает в пламя газовой горелки 4. Перед измерением интенсивности на пути излучения вводят нужный светофильтр, который пропускает к фотоэлементу преимущественно излучение определяемого элемента. Перед фотометрированием исследуемого раствора измеряют интенсивность излучения определяемого элемента в растворе сравнения или дистиллированной воде. После каждого измерения распылитель и горелку тщательно промывают дистиллированной водой.

Измерение интенсивности излучения элемента в исследуемом и эталонном растворах следует проводить при неизменном режиме работы фотометра. *Предосторожности*

Не создавать избыточного давления сжатого воздуха более 1 атм; не оставлять открытую газовую горелку незажжённой; следить за тем, чтобы пламя газовой горелки было однородным; при работе с баллоном горючего газа соблюдать все инструкции, предусмотренные правилами техники безопасности.

Методика выполнения измерений натрия методом сравнения

Цель работы: определение содержания элемента методом сравнения.

Сущность работы. Измеряют по показаниям гальванометра интенсивность излучения атомов элемента, вводя сначала в пламя один эталонный раствор с концентрацией C_1 , заведомо большей, чем концентрация C_x исследуемого раствора, затем другой эталонный раствор с концентрацией C_2 , меньшей, чем концентрация C_x , после этого вводят в пламя исследуемый раствор.

Концентрацию исследуемого раствора вычисляют по формуле:

$$C_x = C_2 + (C_1 - C_2) / (a_1 - a_2) \cdot (a - a_2) \quad (2.9)$$

где α – отклонение стрелки гальванометра, соответствующее излучению элемента в исследуемом растворе; α_1 – отклонение стрелки гальванометра, соответствующее излучению элемента в эталонном растворе с концентрацией C_1 ; α_2 – отклонение стрелки гальванометра, соответствующее излучению элемента в эталонном растворе с концентрацией C_2 .

Натрий определяют по спектральным линиям 589,0-589,6 мкм. В пламени природного газа возбуждаются и излучают только атомы щелочных и щелочноземельных металлов, Поэтому в большинстве случаев их можно определять прямо из пробы исследуемого раствора в присутствии прочих элементов. Однако присутствие в растворе больших количеств алюминия понижает интенсивность излучения натрия.

Приборы и материалы. Пламенный фотометр. Мерные колбы ёмкостью 100 см³ -4 шт. Стаканы ёмкостью 100 см³ - 4 шт. Пипетки градуированные на 1 см³ и на 10 см³. Промывалка с бидистиллированной водой. Хлорид натрия, раствор с $C(\text{NaCl}) = 0,005$ моль/дм³.

Алгоритм измерения. Исследуемый раствор, содержащий 0,4-0,5 мг натрия, помещают в мерную колбу ёмкостью 100 см³, разбавляют бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем в мерных колбах ёмкостью по 100 см³ готовят на бидистилляте эталонные растворы натрия с концентрациями 3-4 мкг/см³ и 5-6 мкг/см³. Исследуемый и эталонные растворы помещают в стаканы, из которых они потоком воздуха вводятся в виде аэрозоля в пламя газовой горелки. Для устранения влияния натрия, содержащегося в бидистиллированной воде (растворителе), непосредственно перед анализом проводят «холостой» опыт: устанавливают фильтр определяемого элемента (натрия), распыляют растворитель и подают его в пламя газовой горелки. В случае отклонения стрелки гальванометра электрическим корректором её снова устанавливают на нулевое деление шкалы. Затем последовательно измеряют интенсивность излучения эталонных и исследуемого растворов. Фотометрирование следует начинать с раствора,

имеющего наибольшую концентрацию, для того чтобы избежать отклонения стрелки гальванометра за пределы шкалы вследствие чрезмерно большой интенсивности излучения. Затем при измерениях последовательно переходят от меньшей концентрации к большей. После каждого измерения распылитель и газовую горелку тщательно промывают бидистиллированной водой (в распылитель подается бидистиллят). Каждый отсчёт проверяют не менее 3 раз в прямой и обратной последовательностях анализа растворов.

Методика выполнения измерений калия, натрия и кальция при совместном присутствии

Цель работы: анализ смеси солей натрия, калия и кальция методом градуировочной кривой.

Сущность работы. По серии эталонных растворов известной концентрации для каждого элемента в отдельности на миллиметровой бумаге строят градуировочную кривую, выражающую зависимость интенсивности излучения (измеренную в делениях шкалы по отклонению стрелки гальванометра) от концентрации элемента в растворе (рис. 2.6).

Затем измеряют интенсивности излучения этих элементов в исследуемом растворе и по градуировочным кривым вычисляют их концентрации. Для этого на оси ординат определяют точку, отвечающую найденному значению интенсивности излучения, через которую проводят прямую линию параллельно оси абсцисс до пересечения ее с соответствующей градуировочной кривой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс. Полученная точка на оси абсцисс отвечает искомой концентрации определяемого элемента.

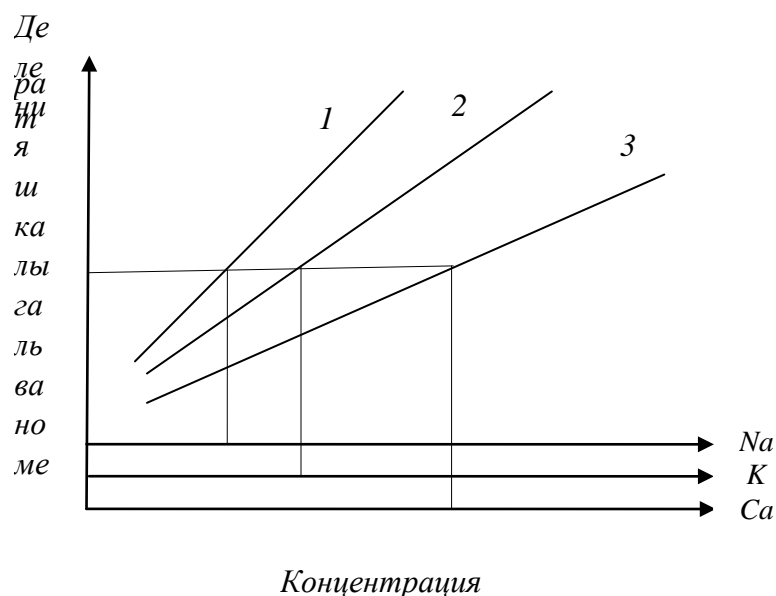


Рисунок 2.6 – Градуировочные кривые:

1 - для натрия; 2 - для калия; 3 - для кальция.

Исследуемый раствор анализируют при тех же условиях, при которых строили градуировочную кривую. Использование градуировочных кривых, полученных при другом режиме работы фотометра, ведет к большим погрешностям.

Натрий определяют по спектральным линиям 589.0 и 589.6 мкм, калий - по линиям 766.0 и 769.0 мкм и кальций - по линиям 422.7 и 622.0 мкм.

Примечание. В соответствии с разной чувствительностью определения натрия ($1 \cdot 10^{-3}$ мг/см³), калия ($1 \cdot 10^{-2}$ мг/см³) и кальция ($0,1$ мг/см³) концентрации этих элементов по оси абсцисс откладывают в разных масштабах.

Определению не мешают элементы, не возбуждающиеся в пламени газовой горелки. Вследствие различия в летучести солей на интенсивность излучения щелочноземельных элементов влияет анион анализируемого соединения. При фотометрировании рубидия, цезия, калия, кальция и магния сказывается взаимное влияние солей в зависимости от их концентраций. Это обуславливается взаимным изменением степени диссоциации.

При работе с микроколичествами вещества взаимного влияния солей на интенсивность излучения удается избежать. Присутствие соляной кислоты сильно ослабляет интенсивность линий калия, кальция, стронция.

Интенсивность излучения кальция заметно уменьшается от присутствия в растворе фосфатов, сульфатов, а также солей титана и алюминия.

Приборы и материалы. Пламенный фотометр. Мерные колбы ёмкостью 100 см³ - 7 шт. Фарфоровые чашки (или стаканы) - 7 шт. Пипетка градуированная на 1 см³ и на 10 см³. Промывалка с бидистиллированной водой. Растворы (моль/дм³): C(NaCl) = 0,005; C(KCl) = 0,005; C(1/2CaCl₂)=0,005. Анализируемый раствор, содержащий 0,4-0,5 мг натрия, 4-5 мг калия и 40-50 мг кальция, помещают в мерную колбу ёмкостью 100 см³, разбавляют бидистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. В мерных колбах ёмкостью по 100см³ приготавливают эталонные растворы, содержащие от 2 до 8 мкг/см³ натрия, от 20 до 80 мкг/см³ калия и от 0,2 до 0,8 мг/см³ кальция.

Фотометрируют эталонные растворы натрия и сразу же после этого определяют содержание натрия в исследуемом растворе. Затем точно так же фотометрируют растворы, содержащие калий и кальций.

Вопросы для обсуждения

1. Какие элементы можно определить методом пламенной фотометрии?
2. Какова зависимость интенсивности излучения атомов от их концентрации?
3. Перечислите факторы, влияющие на интенсивность излучения. Каким способом находят участок прямолинейной зависимости I от C?
4. Приведите принципиальную схему фотометра. Где находят применение фотометрические измерения?
5. Каковы меры предосторожности при пламенной фотометрии?
6. В чем сущность метода сравнения? Какие ионы мешают определению натрия методом сравнения?
7. Почему строят градуировочные графики отдельно для натрия, калия и кальция при определении их в смеси методом пламенной фотометрии?

2.2 Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрохимических свойств системы от ее химического состава. Аналитическим сигналом в электрохимических методах анализа служат электрические параметры химической системы: электрическая проводимость (кондуктометрия при низких и высоких частотах), Э.Д.С. гальванического элемента (потенциометрия) и др.

Электрохимические методы анализа используют либо для прямых измерений, основанных на зависимости «аналитический сигнал – состав», либо для индикации точки эквивалентности в титриметрии.

Электрохимические методы анализа позволяют определить концентрацию вещества в широком диапазоне ($1-10^{-7}$) моль/дм³ с достаточно высокой точностью и воспроизводимостью. Быстрота, точность, простота операций, возможность автоматизации электрохимических методов анализа обеспечивают их использование в аналитических лабораториях химической, металлургической, нефтяной, фармацевтической и других отраслях современного промышленного производства.

2.2.1 Потенциометрический метод анализа

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электродвижущей силы электрохимической (потенциометрической) ячейки (Э.Д.С.) от концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе.

Для определения концентрации определяемых ионов в растворе необходимо составить гальванический элемент из двух электродов, измерить электродвижущую силу элемента, представить её как разность потенциалов:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (2.10)$$

При условии, что потенциал одного электрода — величина постоянная, например φ_1 , определяют потенциал другого электрода φ_2 и используя уравнение Нернста, рассчитывают концентрацию определяемых ионов:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a \quad (2.11)$$

где: φ - равновесный электродный потенциал; φ° - стандартный (нормальный) электродный потенциал

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура, К;

Z - заряд иона; a - активность

ионов.

Подставляя в уравнение (2.2) числовые значения $R = 8,314$ Дж/моль град, $F = 96500$ Кл, $E = 298$ К, заменив натуральный логарифм десятичным и принимая, что $a = C$, получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.059}{z} \cdot \ln C \quad (2.12)$$

где: C - концентрация определяемого иона, моль/дм³.

Измерительная потенциометрическая ячейка состоит из 2-х электродов: индикаторного электрода, потенциал которого прямо или косвенно зависит от концентрации определяемых ионов; электрода сравнения - потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов.

Ионы, от концентрации которых непосредственно зависит потенциал электрода, называют потенциалопределяющими для данного электрода. В потенциометрии используют два основных класса индикаторных электродов:

- электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. Такие электроды называют электроннообменными.
- электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют мембранными, ионообменными или ионселективными.

Электроды сравнения

К электродам сравнения относятся такие электроды, потенциал которых не зависит от концентрации определяемых ионов. В практике потенциометрии в качестве электродов сравнения чаще всего используют водородный электрод, хлорсеребряный и каломельный электроды.

Водородный электрод

Устройство водородного электрода показано на рис.2.7.

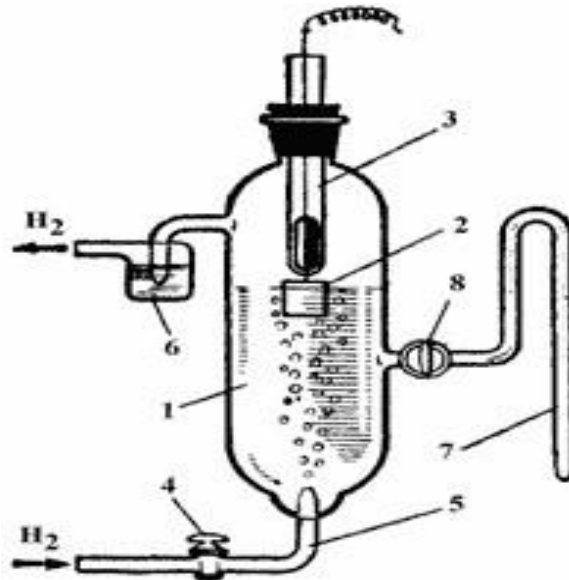


Рисунок 2.7 – Водородный электрод

1 - сосуд, 2 - платиновый электрод, 3 - стеклянная трубка, 4, 8 - краны, 5 - трубка для ввода водорода, 6 - гидравлический затвор, 7 - сифон.

В стеклянный сосуд налит раствор серной кислоты с $a(\text{H}^+) = 1$ моль/дм³, в которую опущена пластина из пористой платины. Снизу в сосуд с кислотой подается водород под давлением $P_{(\text{H}_2)} = 101325$ Па.

На границе раздела платина - раствор H_2SO_4 протекает электрохимический процесс:



и возникает потенциал

$$\varphi = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \ln a_{\text{H}^+} \quad (2.14)$$

Потенциал водородного электрода при $a(\text{H}^+) = 1$ моль/дм³ и $P(\text{H}_2) = 101325$

Па условно принят равным 0, т.е. $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$.

В этом случае водородный электрод является стандартным электродом или нуль-электродом и его можно использовать в качестве электрода сравнения.

Водородный электрод обозначается: $Pt.H_2 | H^+$. Этот электрод является обратимым относительно ионов H^+ .

При использовании водородного электрода в качестве электрода сравнения собирают гальванический элемент, состоящий из медного электрода, например, и водородного нуль-электрода:



Измерив ЭДС этого элемента, можно определить потенциал медного электрода: $E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{02H^+/H_2}$

Поскольку $\varphi_{02H^+/H_2} = 0 \rightarrow \varphi_{Cu^{2+}/Cu} = E$

По величине измеренной электродвижущей силы можно рассчитать $\ln a(Cu^{2+})$:

$$\varphi = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{0.059}{z} \cdot \ln a(Cu^{2+}) \quad (2.15)$$

На практике водородный нуль-электрод используют редко ввиду сложности его устройства.

Хлорсеребряный электрод

Устройство хлорсеребряного электрода показано на рисунке 2.8.

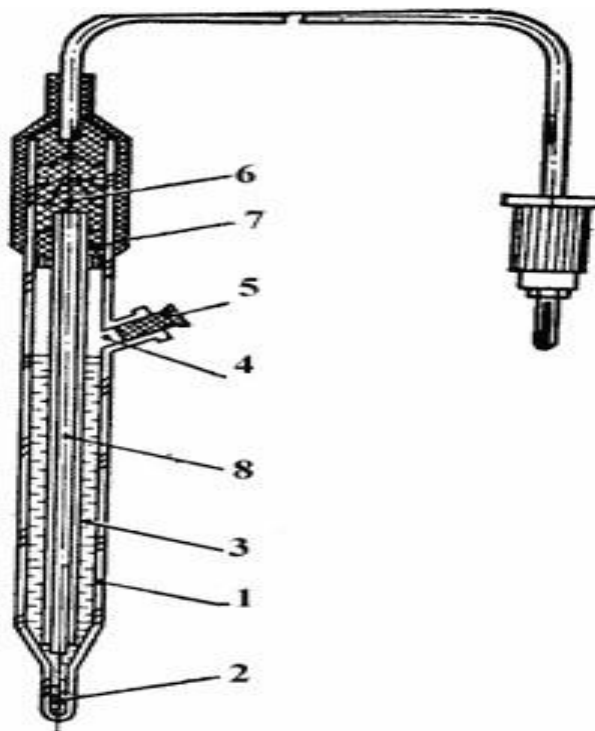


Рисунок 2.8 – Хлорсеребряный электрод

1 - корпус, 2 - асбестовая нить, 3 - раствор хлорида калия, 4 - отверстие для залива раствора хлорида калия, 5 - резиновая пробка, 6 - серебряная проволока, 7 - хлорид серебра, 8 - асбестовый фитиль.

Хлорсеребряный электрод представляет собой стеклянный сосуд с серебряной пластинкой, покрытой слоем труднорастворимой соли AgCl , которую заливают раствором KCl определенной концентрации. На границе серебряная пластина – ион серебра возникает электродный потенциал за счет процесса;



Величина электродного потенциала рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{0\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \lg a(\text{Ag}^+) \quad (2.17)$$

Активность ионов Ag^+ определяется ПР (AgCl):

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-), \quad (2.18)$$

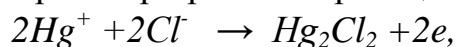
откуда: $a(\text{Ag}^+) = \text{ПР}(\text{AgCl}) / a(\text{Cl}^-)$.

Постоянство $a(\text{Cl}^-)$ обеспечивают использованием насыщенного раствора KCl . При выполнении этого условия потенциал хлорсеребряного электрода будет постоянным, зависящим только от температуры.

Каломельный электрод

Каломельный электрод представляет собой сосуд, на дне которого имеется металлическая ртуть, залитая насыщенным раствором KCl относительно Hg_2Cl_2 .

На границе металл - раствор протекает реакция



в результате чего возникает потенциал, зависящий от концентрации Cl^- . Постоянство $a(Cl^-)$ обеспечивается использованием насыщенного раствора KCl. В этих условиях потенциал каломельного электрода будет постоянным, зависящим только от температуры.

Индикаторные электроды

Индикаторными являются такие электроды, потенциал которых зависит от концентрации определяемых ионов в растворе.

Индикаторные электроды делятся на следующие основные типы: металлические, окислительно-восстановительные, ионселективные.

Металлические электроды

Представляют систему, состоящую из металлической пластины, погруженную в раствор соли данного металла. На границе раздела металлическая пластина – раствор соли металла возникает электродный потенциал, величина которого зависит от концентрации иона металла в растворе:

$$\varphi = \varphi^0 + 0.059/z \cdot \lg a(Me^{n+}) \quad (2.19)$$

Окислительно-восстановительные электроды

Представляют систему, состоящую из инертного металла, опущенного в раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару другого металла. Инертные металлы в электрохимических реакциях непосредственно не участвуют, а лишь являются передатчиками электронов между окислителями и восстановителем в приэлектродном слое. Потенциал, возникающий на инертном электроде, зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм определяемого металла в растворе.

Окислительно-восстановительные электроды (чаще всего платиновый) применяют в потенциометрическом титровании по методу окисления-восстановления.

Ионселективные электроды

Среди ионселективных электродов наибольшее распространение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения рН.

Устройство стеклянного электрода показано на рисунке 2.9.

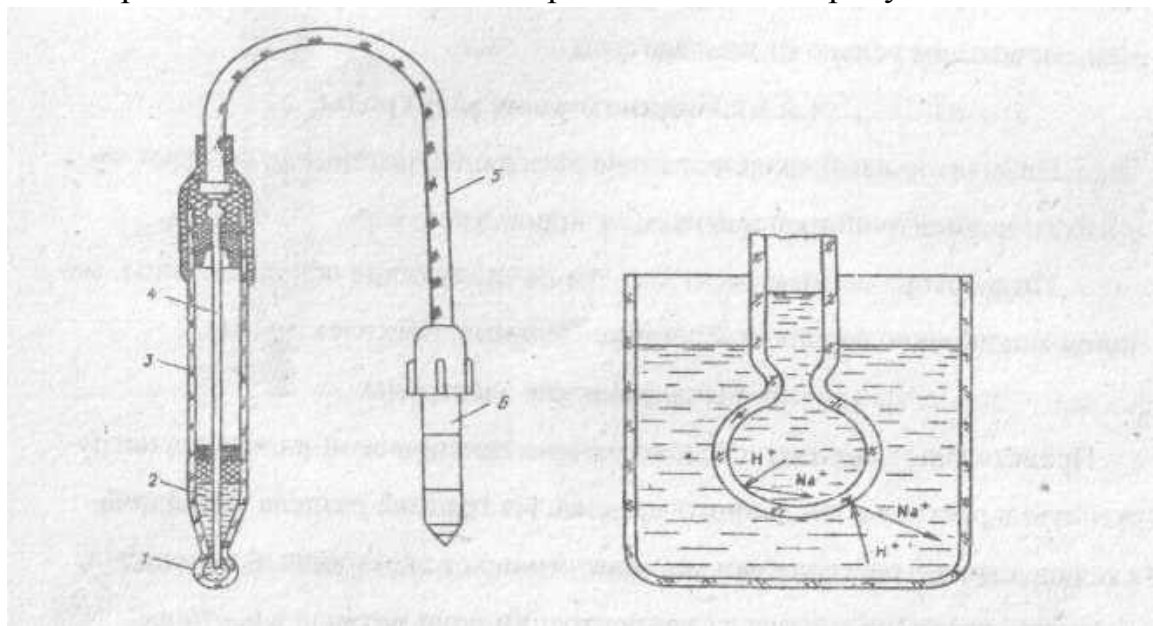


Рисунок 2.9 – Стеклянный электрод

Рисунок 2.10 – Механизм возникновения потенциала на стеклянной

1 - шарик; 2 - раствор кислоты; 3- мембране корпус; 4 - контактный полуэлемент; 5 - кабель; 6 - штекер

Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку, заканчивающуюся тонкостенным шариком (толщина стенки 0,01 – 0,001 мм). Шарик изготовлен из специального электродного стекла, обладающего высокой электропроводностью, с добавками катионов Na^+ , K^+ или Li^+ , способных к обмену на H^+ . Внутри электрода находится стандартный раствор HCl , чаще всего 0,1 моль/дм³ с добавкой хлоридов. Электрод снабжен токоотводом, которым служит серебряная проволока, покрытая AgCl . К токоотводу припаивают изолированный провод. Механизм возникновения потенциала на стеклянной мембране можно представить следующим образом. Для измерения

pH анализируемого раствора применяют электрохимическую систему, состоящую из анализируемого раствора и погруженного в него стеклянного электрода (рис.2.7). В результате два раствора – стандартный раствор HCl внутри стеклянного электрода и анализируемый раствор, оказываются разделенными тонкой мембраной стеклянного электрода. К тому и другому раствору подводят электроды сравнения.

Потенциалы на обеих сторонах стеклянной мембраны определяются реакцией замещения катионов щелочных металлов в стекле ионами водорода. В результате поверхность стекла функционирует как электрод, обратимый относительно H^+ . При этом, на одной, внутренней стороне стеклянной мембраны электродный потенциал остается постоянным. Поскольку концентрация H^+ в стандартном растворе не меняется, а на внешней стороне мембраны – изменяется вместе с изменением концентрации H^+ в анализируемом растворе.

Таким образом, потенциал стеклянного электронного электрода представляет собой разность потенциалов между сторонами стеклянной мембраны.

Если бы обе стороны мембраны были совершенно одинаковыми, то при использовании одного и того же раствора по обе стороны мембраны, потенциал стеклянного электрода должен равняться нулю. В действительности полной идентичности обеих сторон мембраны не наблюдается и обнаруживается некоторая разность потенциала, которая называется потенциалом асимметрии. Потенциал асимметрии включается в величину стандартного потенциала стеклянного электрода.

Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения с образованием гальванического элемента:

$Ag, AgCl \mid HCl (0,1M) \mid стекло \mid \mid исслед. раствор \mid KCl насыщ. \mid AgCl, Ag$
 Потенциал стеклянного электрода равен:

$$\varphi_{стек} = K + RT/(zF) \cdot \lg a (H^+) \quad (2.20)$$

Стеклянный электрод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими индикаторными электродами:

- возможность использовать в присутствии окислителей и восстановителей;
- большой диапазон измерений (от -2 до 13);
- быстрое установление равновесия на границе электрод-раствор.

Существенными недостатками стеклянного электрода являются его хрупкость и невозможность использовать для измерения рН в щелочных растворах ($\text{pH} > 13$).

Аналитическая потенциометрия

Потенциометрический метод анализа может быть реализован в двух вариантах:

- метод прямой потенциометрии – ионометрии;
- метод потенциометрического титрования.

В методе прямой потенциометрии по стандартным растворам строят градуировочную характеристику в координатах $\varphi(x) - C(x)$, а затем по величине Э.Д.С. потенциометрической ячейки с анализируемым раствором неизвестной концентрации находят активность определяемого иона в анализируемом растворе.

Наиболее широко метод прямой потенциометрии применяют, для определения рН растворов.

Большее распространение в аналитической практике получил метод потенциометрического титрования, в котором точка эквивалентности фиксируется по резкому скачку потенциала индикаторного электрода в ходе титрования.

Потенциометрическое титрование обладает рядом преимуществ перед прямой потенциометрией. Он позволяет:

- определить концентрацию веществ с большей правильностью и воспроизводимости
- вести измерения в присутствии мешающих веществ, к которым нечувствителен измерительный электрод;
- проводить

определение двух и более веществ при совместном присутствии; – при использовании электродноактивных титрантов определить вещества, для которых отсутствуют ионоселективные электроды.

Большое значение при потенциометрическом титровании играет правильный выбор индикаторного электрода.

При окислительно-восстановительном титровании в качестве индикаторного чаще всего используют электрод из платины.

При кислотном-основном титровании рН раствора обычно измеряют с помощью стеклянного электрода, но могут быть использованы и другие рНчувствительные электроды, например, сурьмяный или хингидронный.

При реакциях осаждения электрод должен быть чувствителен либо к определяемому веществу, либо к титранту. Например, серебряный электрод может быть применен как индикаторный при определении иона Ag^+ и ряда анионов, образующих с ионом Ag^+ труднорастворимые осадки: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CrO_4^{2-} и другие.

Комплексонометрическое титрование можно проводить либо с ионселективным электродом, чувствительным к определяемому иону, либо с чувствительным электродом, если добавить в анализируемый раствор перед титрованием небольшое количество ионов Cu^{2+} в качестве индикатора.

Задача потенциометрического титрования сводится к определению точки эквивалентности, в которой реагенты находятся в эквивалентных друг другу количествах. Результаты потенциометрического титрования могут быть представлены различными способами. Обычную (интегральную) кривую титрования строят в координатах $\varphi - V$ (потенциал индикаторного электрода – объем титранта) (рис.2.11).

Точка эквивалентности в этом случае соответствует середине скачка потенциала. Дифференциальную кривую титрования строят в координатах $\Delta\varphi^2/\Delta V - V$ (рис. 2.11). Точке эквивалентности в этом случае соответствует максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому

максимуму, дает эквивалентный объем титранта. Определение точки эквивалентности по дифференциальной кривой, значительно точнее, чем по интегральной.

Кривую титрования по второй производной строят в координатах $\Delta\phi^2/\Delta V$ - V . Так как производная функции, имеющей максимум, в точке максимума равна нулю, вторая производная изменения потенциала по изменению объема в точке эквивалентности будет равна нулю (рис.2.11).

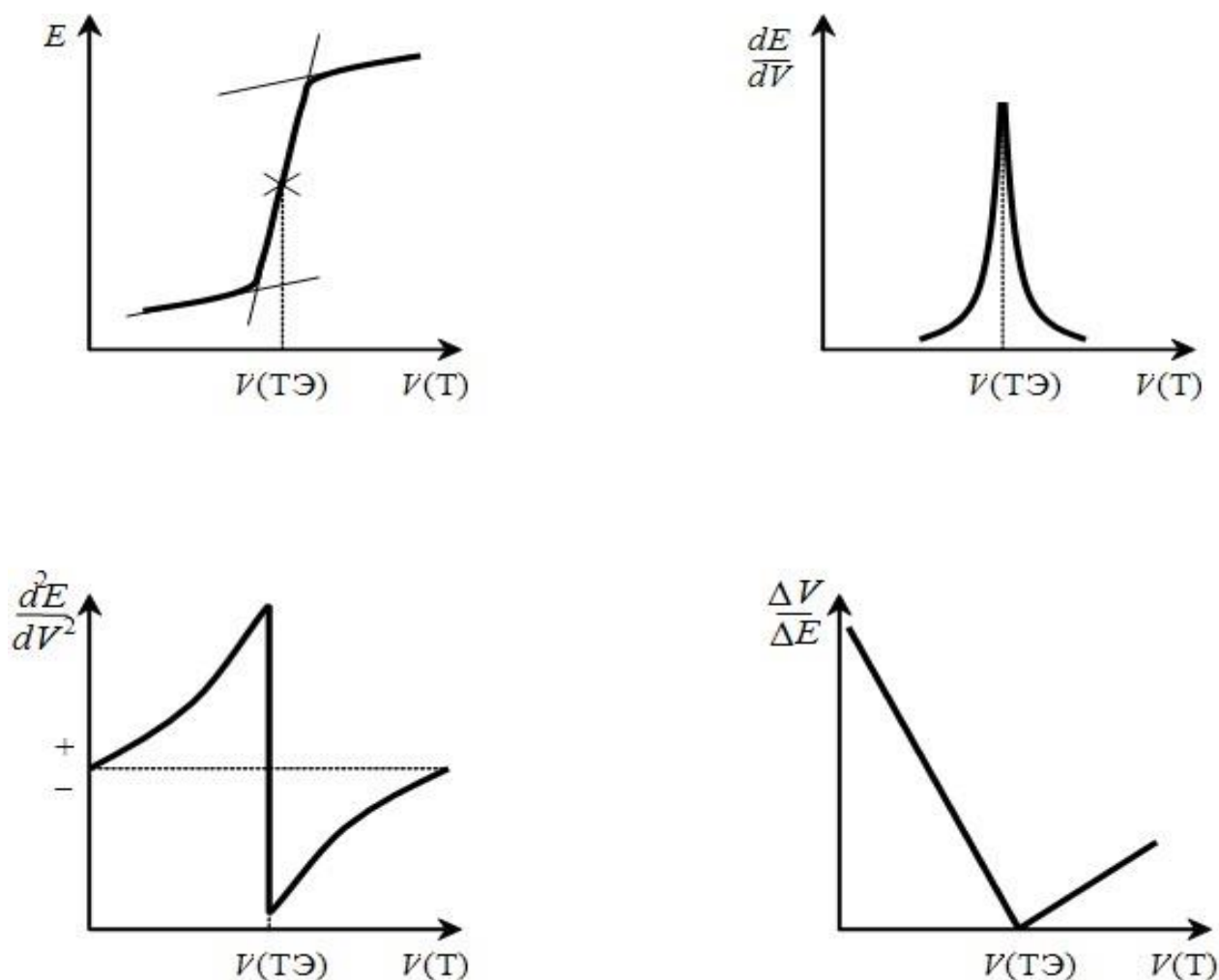


Рисунок 2.11 – Кривые потенциометрического титрования: а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая;

в) кривая титрования по второй производной; г) кривая Грана.

Кривую по методу Грана строят в координатах $\Delta V/\Delta\phi$ - V . Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана прямолинейна. Точка

эквивалентности соответствует точке пересечения этих прямых (рис.2.11).

Потенциометрический метод анализа обладает рядом преимуществ:

- высокая скорость и простота определения; – возможность анализа окрашенных и мутных растворов, а также растворов, разлагающих оптические индикаторы;
- возможность определения нескольких компонентов при их совместном присутствии в растворе;
- позволяет частично или полностью автоматизировать метод контроля.

Интервал определяемых содержаний различных ионов в природных и промышленных объектах находится в пределах $10^{-5} + 10$ моль/дм³; рН можно измерять в интервале 0 н- 14. Погрешность определения при прямом потенциометрическом определении составляет 2-10%, при потенциометрическом титровании 0,5-1%.

Аппаратура для потенциометрического анализа

Непосредственное измерение потенциала отдельного электрода невозможно. Поэтому при потенциометрическом определении составляют гальванический элемент и измеряют разность потенциалов двух электродов – *Э.Д.С.*

Для измерения *Э.Д.С.* чаще всего используют серийные отечественные потенциометры типа рН-121, рН-340, И-120, ЭВ-74 и др.

Принцип действия потенциометра основан на многократном усилении сигналов, возникающих в потенциометрической ячейке вследствие разности потенциалов электродов. *Э.Д.С.*, поступающая от электродов, измеряется милливольтметром. Вследствие того, что потенциал электрода сравнения при измерениях не изменяется, на потенциометре фактически фиксируется потенциал индикаторного электрода.

Универсальный иономер ЭВ-74

Универсальный иономер ЭВ-74 в комплекте с ионселективными электродами предназначен для определения активности катионов и анионов (величины pX) в водных растворах, а также для измерения окислительно-восстановительных потенциалов (величины \mathcal{E}) в водных растворах).

Основные технические данные: диапазон измерения преобразователя в режиме измерения активности от -1 до 19 единиц pX ; в режиме измерения

Э.Д.С. от $-100 \div +1900$ мВ; измерительный электрод - ЭСЛ-43-07; электрод сравнения - ЭВЛ-1МЗ.

Для измерения активности ионов в растворах используется установка, состоящая из потенциометрической ячейки с ионселективными измерительными электродами и преобразователя (рис. 2.12).

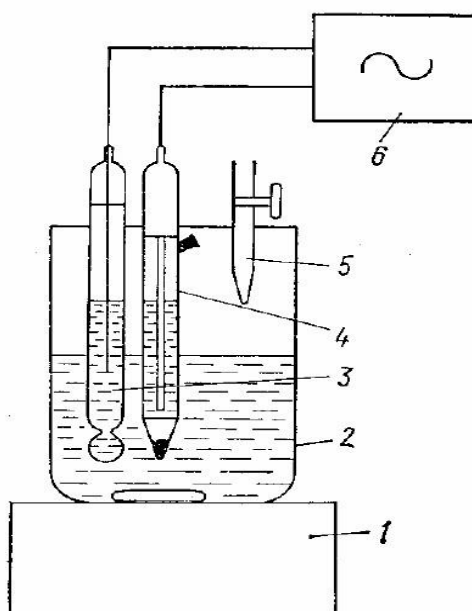


Рисунок 2.12 – Принципиальная схема установки для потенциометрических измерений:

- 1 – магнитная мешалка; 2 – ячейка для анализируемого раствора; 3 – индикаторный электрод; 4 – хлорсеребряный электрод сравнения;
- 5 – бюретка; 6 – измерительный прибор (универсальный иономер ЭВ-74).

Работа иономера основана на преобразовании Э.Д.С. электродной системы в постоянный ток, пропорциональный измеряемой величине.

Преобразование Э.Д.С. электродной системы в постоянный ток осуществляется высокоомным преобразователем.

Внешний вид преобразователя и потенциметрической ячейки показан на рис.2.13.



Рисунок 2.13 – Иономер универсальный ЭВ-74

1 -показывающий прибор; 2 - кнопки выбора рода работы; 3 – тумблер «сеть»; 4-светодиод; 5 - кнопки выбора диапазона измерений; 6,7,8 - регуляторы настройки прибора.

Алгоритм проведения измерений на универсальном иономере ЭВ-74.

Измерение рН растворов

1. Включить иономер ЭВ-74 в сеть за 30-40 минут до начала работы тумблером «сеть» 3. Зажигается светодиод 4.

2. Нажать следующие кнопки на панели иономера:

- «анионы-катионы»
- РХ
- Диапазон грубых измерений «-1÷19».

3. Тщательно промыть измерительный и вспомогательный электроды дистиллированной водой, осушить их фильтровальной бумагой и погрузить в стакан с анализируемым раствором, рН которого требуется измерить.

4. В стакан с анализируемым раствором опустить стержень-мешалку. Установить стакан на магнитную мешалку и включить ее тумблером «сеть».

5. По показаниям преобразователя в диапазоне грубых измерений (нижняя шкала (-1÷19) выбрать более точный диапазон измерений 5: «1÷4», «4÷9» или «9÷14».

6. При работе в диапазоне «-1÷4» отсчет значений рН производится по второй верхней шкале преобразователя.

7. При работе в диапазонах «4÷9» или «9÷14» отсчет значений рН производится по первой верхней шкале преобразователя с градуировкой «0÷5», показания которой необходимо суммировать со значением нижнего предела выбранного диапазона измерений (4; 9 или 14 рН).

8. Показания милливольтметра снимаются с соответствующей шкалы после полного успокоения стрелки (0,5÷1 мин.) и заносятся в лабораторный журнал.

9. По окончании проведения анализа пробы выключить магнитную мешалку. Переключатель диапазонов измерения рН вернуть в исходное положение «-1÷19», Убрать стакан с анализируемой пробой. Тщательно промыть измерительный электрод и электрод сравнения дистиллированной водой, затем погрузить их либо в стакан со следующей пробой, либо в стакан с дистиллированной водой.

Задача № 1 Определение количества щелочи NaOH потенциометрическим методом

Определение количества щелочи NaOH в анализируемом растворе производится методом прямой потенциометрии, основанном на построении градуировочной характеристики по серии стандартных растворов с различным значением рН.

Приборы и реактивы:

Иономер универсальный ЭВ-74.

Измерительный стеклянный электрод ЭСЛ-43-07.

Хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.

Магнитная мешалка.

Стеклянный стакан емкостью 50 см³.

Колбы емкостью 100 см³.

Кислота ортоборная H₃BO₃ ГОСТ 9656-75; 0,04 моль/дм³.

Кислота ортофосфорная H₃PO₄ ГОСТ ТУ 6-09-4191 -76; 0,04 моль/дм³.

Гидроксид натрия NaOH, ГОСТ 4328-77, 0,2 моль/дм³.

Весы аналитические типа ВЛА-200М.

Пипетка емкостью 50 см³.

Организационная форма занятия

1. Приготовление серии буферных растворов.

2. Стандартная серия буферных растворов со значениями рН в диапазоне 2,0÷8,0 готовится на основе универсальной буферной смеси 3-х кислот: H_3BO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH (0,04 моль/дм³) с исходным значением рН=1,81.

В шесть колб емкостью 100 см³ с помощью пипетки вводится по 50 см³ указанной смеси трех кислот: H_3BO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH . В каждую колбу со смесью кислот добавляют из бюретки по 7,5; 12,5; 17,5; 22,5; 27,5; 35,0 см³ раствора щелочи $\text{C}(\text{NaOH}) = 0,2$ моль/дм³. Растворы в колбах тщательно перемешивают.

3. Измерение рН стандартной серии.

3.1. Измерение рН стандартной серии буферных смесей производится на универсальном иономере ЭВ-74 согласно алгоритму.

3.2. Результаты измерений заносятся в таблицу 2.4:

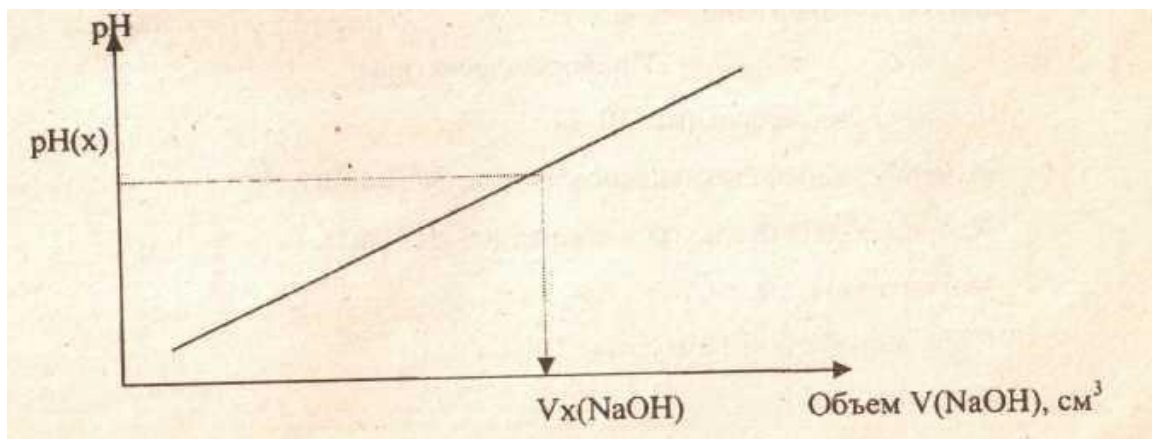
Таблица 2.4 – Результаты измерений

$V(\text{NaOH}), \text{см}^3$	Показания ионометра рН	$[\text{H}^+], \text{моль/дм}^3$

4. Построение градуировочной характеристики.

4.1. Градуировочная характеристика строится в координатах рН- $V(\text{NaOH}), \text{см}^3$.

4.2. На оси ординат откладываются значения рН шести растворов стандартной серии; на оси абсцисс – объем добавленного раствора щелочи $\text{C}(\text{NaOH}) = 0,2$ моль/дм³. Точки соединяются кривой. Получается градуировочная характеристика вида:



5. Определение количества щелочи NaOH в растворе – задаче.

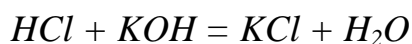
5.1. Задача с неизвестным количеством NaOH выдается в виде раствора в колбе.

5.2. В колбу с анализируемым раствором NaOH пипеткой вводится 50 см³ буферной смеси 3-х кислот. Полученный раствор тщательно перемешивают. Измерение pH анализируемого раствора NaOH производится в соответствии с алгоритмом.

5.3. Измеренное значение pH наносится на ось ординат градуировочной характеристики и по оси абсцисс определяется соответствующее значение объема щелочи NaOH $V(x)$, см³ в исследуемом растворе.

Задача №2 Определение концентрации хлороводородной кислоты потенциометрическим методом

Определение концентрации хлороводородной кислоты основано на реакции нейтрализации HCl раствором гидроксида калия:



Определение концентрации хлороводородной кислоты производится методом потенциометрического титрования анализируемого раствора HCl стандартным раствором гидроксида калия $C(KOH)=0,1$ моль/дм³. Эквивалентный объем KOH определяется по скачку титрования на кривой потенциометрического титрования.

Приборы и реактивы:

Иономер универсальный ЭВ-74.

Измерительный стеклянный электрод ЭСЛ-43-07.

Хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.

Магнитная мешалка.

Стекланный стакан емкостью 100 см³.

Бюретка.

Гидроксид калия КОН, ГОСТ4328-77; 0.1 моль/дм³.

Организационная форма занятия

1. Раствор-задачу с неизвестной концентрацией хлороводородной кислоты получают в стакане емкостью 100 см³.

2. В стакан с анализируемым раствором HCl погружают измерительный электрод и электрод сравнения, стержень-мешалку и устанавливают потенциометрическую ячейку на магнитную мешалку. Включают магнитную мешалку.

3. Заполняют бюретку стандартным раствором гидроксида калия $C(\text{KOH})=0,1$ моль/дм³.

4. Стекланный наконечник бюретки погружают в анализируемый раствор.

5. Измеряют pH полученного раствора-задачи HCl.

6. Потенциометрическое титрование анализируемого раствора HCl производится определенными порциями раствора титранта КОН с фиксированием pH раствора HCl после добавления каждой порции титранта.

Порции титранта 0,1 моль/дм³ КОН составляют:

- в интервале 0,0 ÷ 38,0 см³ КОН по 1,0

см³ - в интервале 38,0 ÷ 42,0 см³ КОН по 0,1

см³

- в интервале 42,0 ÷ 50,0 см³ КОН по 1,0

см³

7. Титрование продолжают до достижения pH=12.

8. Результаты потенциометрического титрования заносятся в таблицу

2.5.

Таблица 2.5 – Результаты потенциометрического титрования

Объем титранта V(КОН), см ³	pH раствора	$\Delta V = V_2 - V_1$, см ³	$\Delta pH = pH_2 - pH_1$, см ³	$\Delta pH / \Delta V$	C(КОН), моль/дм ³	$V_{\text{эквКОН}}$, см ³	V задачи (HCl), см ³	C задачи (HCl), моль/дм ³

9. Анализ данных потенциометрического титрования:

9.1. На основании данных таблицы построить интегральную кривую титрования в координатах pH-V(КОН) и дифференциальную кривую титрования в координатах $\Delta pH / \Delta V - V(\text{КОН})$.

9.2. По интегральной и дифференциальной кривым титрования определить эквивалентный объем титранта $V^{\text{КВ}}(\text{КОН})$.

Рассчитать концентрацию НО в растворе-задаче на основании закона эквивалентов:

$$C(\text{HCl}) = C(\text{КОН}) \cdot V^{\text{КВ}}(\text{КОН}) / V(\text{HCl}), \text{ моль/дм}^3 /$$

9.3. Результаты расчетов занести в таблицу.

9.4. На интегральной кривой титрования указать начало и конец скачка титрования.

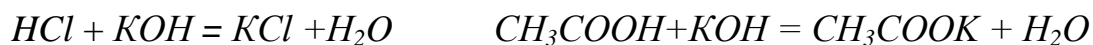
9.5. На основании полученных кривых потенциометрического титрования выбрать оптимальный кислотно-основной индикатор для титриметрических измерений, приведенных в таблице.

Таблица 2.6 – Индикаторы

Индикатор	pT	Индикатор	pT
Крезоловый красный	1,00	Бромфеноловый красный	5,90
Крезоловый перпурный	2,00	Бромтимоловый синий	6,80
Ализариновый желтый Р	2,60	Нейтральный красный	7,60
β -динитрофенол	3,20	Тропеолин ООО	8,25
Метилловый оранжевый	4,00	Фенолфталеин	9,00
Ализариновый красный С	4,45	Тимолфталеин	9,90
Бромкрезоловый синий	6,80	Ализариновый желтый ЖЖ	11,05
Метилловый красный	5,20		

Задача №3 Потенциометрическое титрование смеси хлороводородной и уксусной кислот

В основе определения смеси хлороводородной и уксусной кислот при совместном присутствии лежат реакции кислотно-основного взаимодействия:



Определение концентрации хлороводородной кислот производится методом потенциометрического титрования смеси кислот стандартным раствором гидроксида калия $C(KOH)=0,1$ моль/дм³. Кривая титрования в этом случае имеет 2 скачка титрования: первый скачок рН будет соответствовать завершению реакции с более сильной HCl. После этого с гидроксидом калия будет реагировать более слабая CH₃COOH ($K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$), завершение титрования которой фиксируется на кривой титрования по второму скачку рН. Определение эквивалентных объемов раствора титранта, пошедшего на титрование HCl и CH₃COOH, удобнее проводить по дифференциальной кривой потенциометрического титрования, построенной в координатах $\Delta pH/\Delta V - V$.

Приборы и реактивы:

Иономер универсальный ЭВ-74.

Измерительный стеклянный электрод ЭСЛ-43-07.

Хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.

Магнитная мешалка.

Стеклянный стакан емкостью 100 см³.

Бюретка.

Гидроксид калия KOH, ГОСТ4328-77; 0,1 моль/дм³.

Организационная форма занятия

1. Раствор-задачу с неизвестным содержанием хлороводородной и уксусной кислот получают в стакане емкостью 100 см³.

2. В стакан с раствором-задачей погружают измерительный электрод и электрод сравнения, стержень-мешалку и устанавливают потенциометрическую ячейку на магнитную мешалку. Включают магнитную мешалку.

3. Заполняют бюретку стандартным раствором гидроксида калия $C(KOH)=0,1$ моль/дм³.

4. Стекланный наконечник бюретки погружают в анализируемый раствор.

5. Измеряют pH полученного раствора-задачи смеси HCl + CH₃COOH.

6. Потенциометрическое титрование анализируемого раствора производится определенными порциями раствора титранта KOH по 0,2 см³.

7. Титрование продолжают до достижения pH=12.

8. Результаты потенциометрического титрования заносятся в таблицу.

Таблица 2.7 – Результаты потенциометрического титрования

Объем титранта V(KOH), см ³	V = V ₂ - V ₁ , см ³	pH раствора	ΔpH = pH ₂ - pH ₁ , см ³	ΔpH/ΔV	C(KOH), моль/дм ³	V _{экв1} KOH, см ³	V _{экв2} KOH, см ³	V(HCl + CH ₃ COOH), см ³	C(HCl), моль/дм ³	C(CH ₃ COOH), моль/дм ³

9. Анализ данных потенциометрического титрования:

9.1. На основании данных таблицы построить интегральную кривую титрования в координатах pH – V(KOH) и дифференциальную кривую титрования в координатах ΔpH/ΔV – V(KOH).

9.2. По дифференциальной кривой титрования определить эквивалентные объемы титранта V^{экв1}_(KOH) и V^{экв2}_(KOH), пошедшие на титрование HCl и CH₃COOH соответственно. При этом:

V^{экв1}_(KOH) - определяется по 1-му скачку на дифференциальной кривой;

V^{экв2}_(KOH) = V_{скачок(KOH)} – V_{1 скачок(KOH)} определяется по разности V_(KOH),

соответствующих I и II скачкам на кривой титрования

9.3. Рассчитать концентрацию HCl в растворе-задаче на основании закона эквивалентов:

$$C(\text{HCl}) = C(\text{KOH}) \cdot V^{\text{экв}}(\text{KOH}) / V^{\text{аликв}}, \text{ моль/дм}^3,$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{KOH}) \cdot V^{\text{экв}}(\text{KOH}) / V^{\text{аликв}}, \text{ моль/дм}^3.$$

9.4. Результаты расчетов занести в таблицу.

9. 5. На интегральной кривой титрования указать начало и конец скачка титрования.

9.6. На основании полученных кривых потенциметрического титрования выбрать оптимальный кислотно-основной индикатор для титриметрических измерений, приведенных в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pT	Индикатор	pT
Крезоловый красный	1,00	Бромфеноловый красный	5,90
Крезоловый перпурный	2,00	Бромтимоловый синий	6,80
Ализариновый желтый Р	2,60	Нейтральный красный	7,60
β -динитрофенол	3,20	Тропеолин ООО	8,25
Метилоранжевый	4,00	Фенолфталеин	9,00
Ализариновый красный С	4,45	Тимолфталеин	9,90
Бромкрезоловый синий	6,80	Ализариновый желтый ЖЖ	11,05
Метилоранжевый	5,20		

Вопросы для обсуждения

1. На чем основан потенциметрический метод анализа?
2. Привести уравнение Нернста и пояснить смысл входящих в него величин.
3. Какой электрод называется индикаторным, и какой – электродом сравнения?
4. В чем сущность потенциметрического определения рН-раствора? Назвать основные индикаторные электроды.
5. Какова конструкция стеклянного электрода?
6. Возникновение электродного потенциала на стеклянном измерительном электроде.
7. Записать схему гальванического элемента при измерении рН раствора.
8. В каком виде могут быть представлены кривые потенциметрического титрования?
9. В чем заключается сущность метода прямой потенциометрии?

10. В чем заключается сущность метода потенциометрического титрования

11. Привести принципиальную схему установки для потенциометрического титрования.

12. Привести примеры потенциометрического анализа с использованием реакций нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления.

2.2.2 Кондуктометрический метод анализа

Одним из важнейших свойств водных растворов электролитов является их способность проводить электрический ток. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется ионами. Электропроводность раствора зависит от природы и концентрации присутствующих в растворе ионов, благодаря чему электропроводность раствора может быть использована для количественного определения химического состава раствора.

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между электропроводностью раствора и концентрацией ионов в этом растворе.

В кондуктометрическом анализе измеряемым аналитическим сигналом является электропроводность или электрическая проводимость раствора.

Различают удельную χ и эквивалентную λ электрическую проводимость раствора.

Удельная электрическая проводимость раствора – это проводимость 1 см^3 раствора, заключенного между платиновыми электродами с поверхностью 1 см^2 , находящимися на расстоянии 1 см друг от друга. Удельная электрическая проводимость определяется в основном числом U – подвижностью ионов в растворе, а так же количеством переносимых ими зарядов:

$$\chi = \lambda \cdot C \cdot F (Z_+ U_+ + Z_- U_-), [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}] \quad (2.21)$$

где: χ - удельная электропроводность раствора, $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

λ - степень диссоциации электролита; C - концентрация электролита, моль/ дм^3 ;

F - число Фарадея;

U_+ , U_- , Z_+ , Z_- - скорость движения (м/с) и заряд катионов и анионов при напряженности электрического поля 1В/см.

Эквивалентная электрическая проводимость χ – это проводимость раствора, содержащего 1 эквивалент растворенного электролита, Ом · см²/экв. Связь между эквивалентной и удельной электрической проводимостью выражается уравнением:

$$\lambda = \chi \cdot 1000 / C \quad (2.22)$$

Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации электролита показана на рис 2.14.

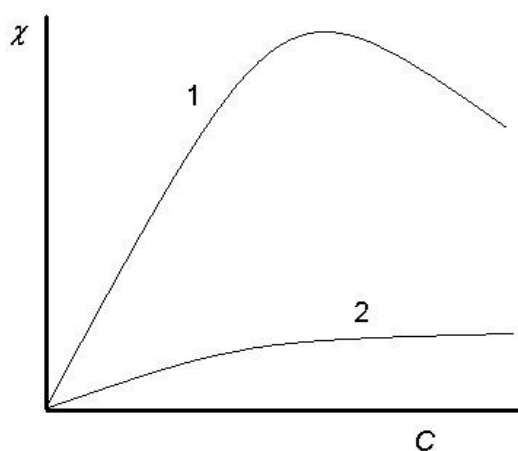


Рисунок 2.14 – Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации:
1 -для сильных электролитов;
2-для слабых электролитов

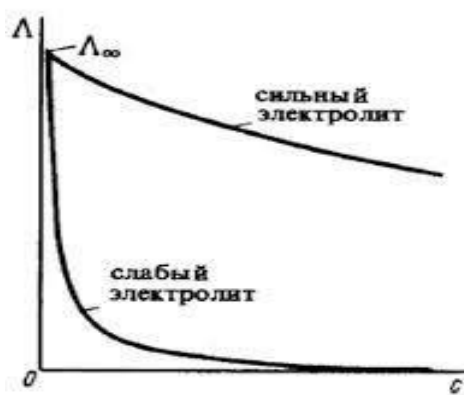


Рисунок 2.15 – Зависимость эквивалентной электрической проводимости от разбавления раствора:
1 -для сильных электролитов;
2-для слабых электролитов

В области малых концентраций между удельной электрической проводимостью и концентрацией наблюдается прямолинейная зависимость, что объясняется увеличением числа ионов-переносчиков зарядов при росте концентрации раствора. В области больших концентраций увеличивается межмолекулярное взаимодействие, что приводит к уменьшению активных (свободных) ионов. При этом удельная электрическая проводимость изменяется.

Эквивалентная электрическая проводимость (рис.2.15) увеличивается с разбавлением раствора, так как у слабых электролитов (кр.2) при разбавлении

увеличивается степень диссоциации, а у сильных электролитов (кр. 1) увеличивается коэффициент электрической проводимости. В сильно разбавленных растворах степень диссоциации слабого электролита и коэффициент электрической проводимости сильного электролита достигают единицы, что приводит к увеличению эквивалентной электропроводности до предельного значения λ^0 .

Электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора в отсутствие тормозящих эффектов определяется подвижностью ионов (закон Кольрауша):

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-} \quad (2.22)$$

где: λ_{0+} - подвижность (эквивалентная электрическая проводимость) катиона; λ_{0-} - подвижность (эквивалентная электрическая проводимость) аниона.

Наиболее простые экспериментальные зависимости электрической проводимости от концентрации выражаются следующими уравнениями:

а) для слабых электролитов

$$\lg \lambda = a - 0.5 \lg C \quad (2.23)$$

б) для сильных электролитов

$$\lambda = \lambda^0 - b\sqrt{C} \quad (2.24)$$

где: a и b - коэффициенты, зависящие от природы электролита и растворителя.

Аналитическая кондуктометрия

Кондуктометрический метод анализа может быть реализован в двух вариантах:

- метод прямой кондуктометрии;
- метод кондуктометрического титрования.

Метод прямой кондуктометрии основан на зависимости электрической проводимости от концентрации электролита (ур.2.23. и 2.24.), поскольку в определенных пределах зависимость $\lambda - C$ носит линейный характер. На практике линейная зависимость реализуется только в разбавленных растворах электролитов в отсутствие примесей ионного характера.

С помощью прямой кондуктометрии можно решать ряд практических задач и осуществлять непрерывный технологический контроль производства.

Принцип прямой кондуктометрии использован в работе промышленных кондуктометров (концентратомеров) для определения общего содержания солей в речной, морской, сточной водах; оценки качества жидких пищевых продуктов и т.п.

Однако метод прямой кондуктометрии не является специфичным, так как электрическая проводимость является величиной аддитивной и зависит от наличия примесей в растворе.

Большее распространение в аналитической практике получил метод кондуктометрического титрования, основанный на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электрической проводимости раствора.

При добавлении одного электролита к другому из-за химического взаимодействия изменяется ионный состав раствора, что приводит к изменению электрической проводимости. Результаты измерения электрической проводимости раствора при кондуктометрическом титровании выражают в виде кривых кондуктометрического титрования, построенных в координатах: объем титранта $V(x)$ -электрическая проводимость раствора λ . По излому на кривой кондуктометрического титрования определяют точку эквивалентности.

При титровании сильной кислоты сильным основанием ион водорода H^+ с большой подвижностью замещается на катион металла Me^{n+} с меньшей подвижностью, поэтому до точки эквивалентности электрическая проводимость раствора уменьшается (рис. 2.16,а) После точки эквивалентности в растворе появится избыток сильного основания, содержащего высокоподвижный ион OH^- , что приводит к увеличению электрической проводимости. Пересечение двух прямых соответствует точке эквивалентности.

Зачастую кривые кондуктометрического титрования изогнуты и точку эквивалентности в этом случае находят путем пересечения прямолинейных участков кривой до и после точки эквивалентности (рис 2.16 ,б).

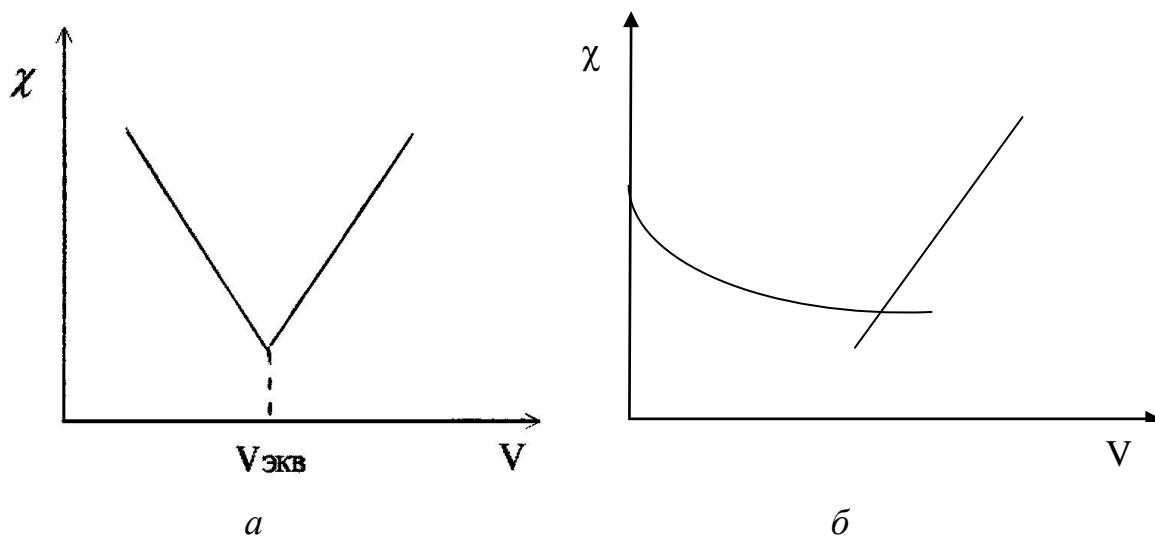


Рисунок 2.16 – Кривые кондуктометрического титрования:

а - сильной кислоты сильным основанием; б - кислоты средней силы сильным основанием.

Нелинейный характер зависимости электрической проводимости раствора при титровании наблюдается, когда реакция протекает не количественно, или в процессе титрования изменяются степени диссоциации, или степени гидролиза веществ, участвующих в реакции.

В кондуктометрическом титровании используют различные типы химических реакций: нейтрализации, осаждения, комплексообразования в водных и неводных растворах.

Метод кондуктометрического титрования дает возможность анализировать мутные и окрашенные растворы, а также растворы, разлагающие индикаторы. Кондуктометрический метод позволяет анализировать не только сравнительно концентрированные, но и разбавленные (до 10^4 моль/дм³) растворы. Относительная погрешность определения составляет от 0,1 до 2%. Недостатком является отсутствие избирательности при работе с многокомпонентными смесями.

Метод высокочастотного титрования

В последние годы все большее распространение получает высокочастотная (бесконтактная) кондуктометрия – метод высокочастотного титрования, в котором анализируемый раствор подвергается действию электрического поля высокой частоты $10^6 \div 10^8$ Гц. При повышении частоты внешнего электрического поля электрическая проводимость растворов электролитов увеличивается. Поле высокой частоты деформирует молекулу (происходит деформационная поляризация) и заставляет полярную молекулу определенным образом перемещаться (ориентационная поляризация). В результате поляризационных эффектов возникают кратковременные токи, изменяющие электрическую проводимость раствора.

Измеряемая в этих условиях полная электрическая проводимость высокочастотной кондуктометрической ячейки λ , складывается из активной составляющей $\lambda_{\text{акт}}$ истинной проводимости раствора и реактивной составляющей $\lambda_{\text{реакт}}$ – мнимой электрической проводимости, зависящей от частоты и типа ячейки:

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + \sqrt{-1 \cdot \lambda_{\text{реакт}}} \quad (2.25)$$

Метод высокочастотного титрования также, как и метод низкочастотной кондуктометрии, неизбирателен, позволяет проводить определения, нижний предел которых 10^{-3} моль/дм³ с погрешностью $\approx 2\%$. Поскольку метод бесконтактный, при титровании исключено химическое взаимодействие электродов с компонентами раствора, поэтому основное достоинство метода – возможность анализировать агрессивные растворы, пасты, эмульсии.

Аппаратура для высокочастотного кондуктометрического титрования

Высокочастотное титрование проводят в электролитических ячейках, в которых исследуемый электролит не имеет прямого контакта с электродами и связан с измерительной цепью индуктивно или через емкость.

Бесконтактные ячейки, используемые в высокочастотном титровании, бывают 2-х типов: емкостные С - ячейки; индуктивные L - ячейки. В

зависимости от типа ячейки реактивная составляющая электрической проводимости

$\lambda_{\text{реакт.}}$ является функцией емкости C или индуктивности L :

$$\lambda_{\text{реакт.}} = \omega C \qquad \lambda_{\text{реакт.}} = 1/\omega L \qquad (2.26)$$

На практике емкостные ячейки применяют при анализе растворов с малой электрической проводимостью, индуктивные – с большой.

Наиболее часто для высокочастотного титрования используют титратор ТВ-6Л-1. Внешний вид высокочастотного титриметра ТВ-6Л-1 и бесконтактной С-ячейки представлен на рис.2.17.

Титриметр высокочастотный лабораторный ТВ-6Л-1 предназначен для определения концентрации водных и неводных растворов щелочей, кислот и солей в интервале $0,1 \div 0001$ моль/дм³; растворов, загрязненных осадками; многокомпонентных смесей; окрашенных растворов.

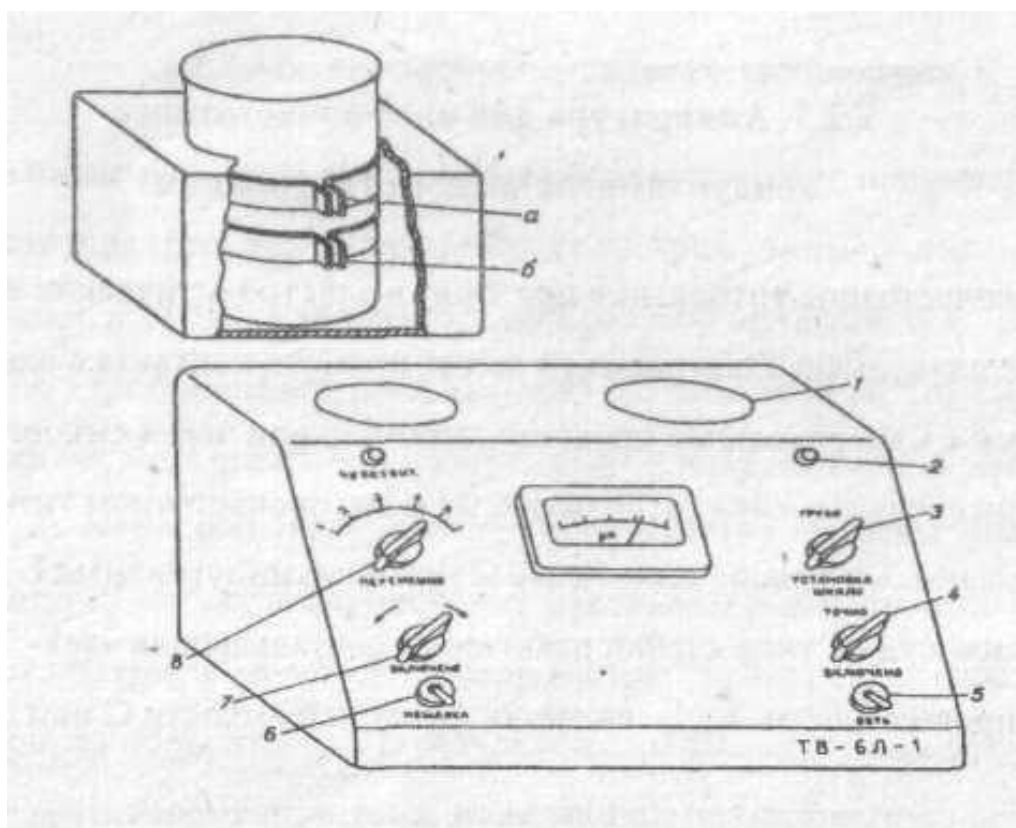


Рисунок 2.17 – Высокочастотный титратор ТВ-6Л-1 с кондуктометрической емкостной ячейкой:

а) б) - кольцевые электроды емкостной ячейки; 1 - гнездо для стакана с

пробой; 2 - лампа; 3 - ручка «грубо»; 4 - ручка «точно»; 5 - тумблер «сеть»; 6 - тумблер включения мешалки; 7 - регулятор скорости мешалки; 8 - ручка чувствительности микроамперметра.

Основные технические данные: рабочая частота $3 \div 40$ МГц; измеряемая электропроводность кондуктометрической ячейки $1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; предусмотрено изменение чувствительности регистрирующего микроамперметра на 4-х уровнях; датчик - емкостный, в виде двух кольцевых электродов в оправе из оргстекла.

Титриметр ТВ-6Л-1 состоит из генератора высокой частоты, лампового вольтметра с гальванометром, блока питания, мешалки, датчика – кондуктометрической ячейки емкостного типа в виде двух кольцевых электродов, стакана для титрования, бюретки для подачи стандартного раствора, снабженной нагнетательной грушей.

Алгоритм проведения анализа на высокочастотном титриметре ТВ-6Л-1

1. Включить прибор в сеть за 1 час до начала работы переводом тумблера 5 в положение «включено». Загорается лампа 2.

2. Подготовить прибор к титрованию:

2.1. Установить ручкой «грубо» 3 стрелку микроамперметра на середину шкалы.

2.2. Заполнить бюретку раствором титранта с помощью нагнетательной груши. Установить уровень раствора титранта на нулевую отметку.

2.3. Стакан емкостью 100 см^3 установить в гнездо датчика 1. Пипеткой перенести в стакан определенный объем анализируемого раствора $V(x)$, см^3 и добавить дистиллированной воды, чтобы уровень раствора в стакане был \approx на 5 мм выше верхнего медного электрода.

2.4. В стакан опустить стержень - мешалку. Включить мешалку тумблером 6 и ручкой 7 отрегулировать скорость перемешивания так, чтобы в растворе образовалась небольшая воронка.

3. Провести титрование анализируемого раствора:

3.1. Ручками «грубо» 3 и «точно» 4 установить стрелку микроамперметра на 10 делений. Записать начальный отсчет I^0 , мкА в таблицу.

3.2. Открывая кран бюретки, вводить раствор титранта (Т) в анализируемый раствор (х) определенными порциями, фиксируя отсчет по шкале микроамперметра после добавления каждой порции титранта.

3.3. Полученные данные занести в таблицу 2.9.

Таблица 2.9 – Результаты измерений

$V(T), \text{см}^3$	Показания микроамперметра, мкА	$C(T), \text{моль/дм}^3$	$V^{\text{экв}}(T), \text{см}^3$	$V(x), \text{см}^3$	$C(x), \text{см}^3$

4. Построить кривую кондуктометрического титрования в координатах: показание микроамперметра, мкА - объем титранта, см^3 .

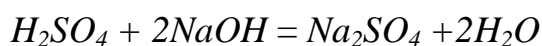
5. Определить эквивалентный объем титранта $V^{\text{экв}}(T), \text{см}^3$ по пересечению двух прямолинейных ветвей на кривой кондуктометрического титрования.

6. Рассчитать концентрацию определяемого иона в анализируемом растворе по закону эквивалентов:

$$C(x) = C(T) \cdot V^{\text{экв}}(T) / V(x), \text{ моль/дм}^3.$$

Задача №4 Определение концентрации серной кислоты метолом кондуктометрического титрования

Определение H_2SO_4 основано на реакции кислотного-основного взаимодействия H_2SO_4 со стандартным раствором гидроксида натрия NaOH:



Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты щелочью будет иметь вид, аналогичный кривой на рис.2.10. Точка эквивалентности фиксируется по пересечению двух прямолинейных ветвей на кривой кондуктометрического титрования.

Приборы и реактивы:

Высокочастотный титриметр ТВ-6Л-1 с датчиком-кондуктометрической ячейкой конденсаторного типа.

Стакан для титрования емкостью 100 см³.

Пипетка емкостью 5 см³.

Стандартный раствор гидроксида натрия C(NaOH)=0,1 моль/дм³.

Организационная форма занятия

1. Кондуктометрическое титрование анализируемого раствора H₂SO₄ выполняется в соответствии с алгоритмом проведения анализа на высокочастотном титриметре ТВ-6Л-1, приведенном в 2.2.4.

2. Аликвота анализируемого раствора H₂SO₄ 5 см³ переносится в стакан для титрования и доводится до уровня на 5 мм выше кольцевого электрода кондуктометрической ячейки.

3. Стандартный раствор титранта C(NaOH)=0,1 моль/дм³ добавляется к анализируемому раствору H₂SO₄ порциями по 0,5 см³.

4. После добавления каждой порции титранта фиксируются показания микроамперметра.

5. Результаты кондуктометрического титрования заносятся в таблицу 2.10.

Таблица 2.10 – Результаты измерений

V (NaOH), см ³	Показания микроамперметра, мкА	C (NaOH), моль/дм ³	V ^{экв} (NaOH), см ³	V (H ₂ SO ₄), см ³	C (H ₂ SO ₄), моль/дм ³

6. Построить кривую кондуктометрического титрования в координатах: показания микроамперметра, мкА – объем титранта V(NaOH), см³.

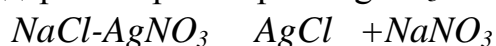
7. Определить эквивалентный объем титранта V(NaOH), см³ по пересечению двух прямолинейных ветвей на кривых кондуктометрического титрования.

8. Рассчитать концентрацию H₂SO₄ в анализируемом растворе по формуле:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\text{NaOH}) \cdot V^{\text{экв}}(\text{NaOH}) / V^{\text{аликв}}, \text{ моль/дм}^3 \quad (2.27)$$

Задача №5 Определение концентрации хлорид-ионов в водопроводной воде методом кондуктометрического титрования

Определение содержания хлорид-ионов основано на реакции осаждения хлорид-ионов стандартным раствором AgNO_3 :



Кривая кондуктометрического титрования хлорид-ионов раствором AgNO_3 будет иметь вид, аналогичный кривой на рис.2.10. Точка эквивалентности фиксируется по пересечению двух прямолинейных ветвей на кривой кондуктометрического титрования.

Приборы и реактивы:

Высокочастотный титриметр ТВ-6Л-1 с датчиком – кондуктометрической ячейкой конденсаторного типа.

Стакан для титрования емкостью 100 см^3 .

Пипетка емкостью 50 см^3 .

Стандартный раствор азотнокислого серебра $C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Организационная форма занятия

1. Кондуктометрическое титрование анализируемого раствора H_2SO_4 выполняется в соответствии с алгоритмом проведения анализа на высокочастотном титриметре ТВ-6Л-1.

2. Аликвота водопроводной воды 100 см^3 переносится в стакан для титрования. Уровень воды должен на 5 мм быть выше кольцевого электрода кондуктометрической ячейки.

3. Стандартный раствор титранта $C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ добавляется к анализируемой пробе воды порциями по $0,2 \text{ см}^3$.

4. После добавления каждой порции титранта фиксируются показания микроамперметра.

5. Результаты кондуктометрического титрования заносятся в таблицу:

Таблица 2.11 – Результаты измерений

$V(\text{AgNO}_3), \text{ см}^3$	Показания микроамперметра, мкА	$C(\text{AgNO}_3), \text{ моль/дм}^3$	$V_{\text{экв}}(\text{AgNO}_3), \text{ см}^3$	$V_{\text{аликв}}(\text{водопр воды}), \text{ см}^3$	$C(\text{Cl}^-), \text{ моль/дм}^3$

6. Построить кривую кондуктометрического титрования в координатах: показания микроамперметра, мкА – объем титранта $V(\text{AgNO}_3)$, см³.

7. Определить эквивалентный объем титранта $V^{\text{экв}}(\text{AgNO}_3)$, см³ по пересечению двух прямолинейных ветвей на кривой кондуктометрического титрования.

8. Рассчитать концентрацию хлорид-ионов в водопроводной воде по формуле:

$$C(\text{Cl}^-) = C(\text{AgNO}_3) \cdot V^{\text{экв}}(\text{AgNO}_3) / V^{\text{аликв}}, \text{ моль/дм}^3 \quad (2.28)$$

Вопросы для обсуждения

1. В чем сущность кондуктометрического анализа?

2. Определение удельной и эквивалентной электрической проводимости раствора.

3. Как влияет на электрическую проводимость: а) природа электролита; б) концентрация электролита (слабого, сильного); в) температура?

4. Что такое подвижность иона?

5. На чем основан метод прямой кондуктометрии?

6. На чем основан метод кондуктометрического титрования?

7. В каком виде могут быть представлены кривые потенциометрического титрования?

8. Какой вид имеют кривые титрования: а) сильной кислоты сильной щелочью; б) слабой кислоты- сильной щелочью.

9. Какие реакции могут быть использованы в кондуктометрическом титровании?

10. Как определить точку эквивалентности по кривым кондуктометрического титрования?

11. Каковы преимущества кондуктометрического титрования по сравнению с индукторным?

12. В чем сущность высокочастотного титрования и каковы особенности этого метода анализа?

Основные обозначения

Физико-химическая величина	Обозначение	Единица измерения
Концентрация	C	моль/дм ³ ; моль/м ³
Высота, расстояние	h	м
Напряженность электрического поля	E	В /м
Сила	F	Н
Поверхностная активность	g	Дж·м / моль
Сила тока	I	А
Ионная сила	I	моль/дм ³ ; моль/м ³
Интенсивность светового потока	I	-
Молекулярная масса	M	г / моль; кг/ моль
Показатель преломления	n	-
Давление	p	Па
Радиус	r	м
Энтропия	S	Дж/ моль К
Площадь	S	м ²
Площадь одной молекулы	S ₀	м ²
Удельная поверхность	S _{уд}	м ²
Энергия взаимодействия	U	Дж
Напряжение	U	В
Объем	V	м ³
Суммарный объем пор	V ₀	м ³
Парциальный мольный объем	v _i	м ³
Заряд иона	Z	-
Сдвиг по выбранному направлению	Δ	м
Толщина адсорбционного слоя	δ	м
Электрическая постоянная	ε ₀	Ф/ м
Вязкость	η	Па с;
Осмотическое давление	π	Па
Плотность	ρ	г/м ³ ; кг/ м ³
Время	τ	с

Основные физические постоянные

Название	Обозначение	Единица измерения
Универсальная газовая постоянная	R	Дж/м·К
Постоянная Авогадро	N _A	6.02205·10 ²³ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	k	1.38054·10 ⁻²³ Дж/К
Электрическая постоянная	ε ₀	8.8542·10 ⁻¹² Ф/ м
Постоянная Фарадея	F	96500 Кл/ моль
Ускорение силы тяжести	g	9.8066 м ² /с

Основная литература:

1. Маринкина, Г.А; Неорганическая и аналитическая химия Электронный ресурс : практикум / сост. Г.А. Маринкина. - Неорганическая и аналитическая химия, 2018-05-30. - Новосибирск : Новосибирский государственный аграрный университет, 2012. - 113 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks., экземпляров неограничено
2. Ткаченко, С.В; Аналитическая химия. Химические методы анализа Электронный ресурс : учебное пособие / С.А. Соколова / С.В. Ткаченко. - Воронеж : Воронежский Государственный Аграрный Университет им. Императора Петра Первого, 2015. - 189 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks., экземпляров неограничено П.А., Яковлева Е.Ф.. М.: Металлургия, 1976. - 183 с

Дополнительная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4
- Башмаков, А. С; Расчет кривых кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования Электронный ресурс : Учебное пособие по дисциплине «аналитическая химия» для студентов фармацевтических и химических специальностей вузов / А. С. Башмаков. - Кемерово : Кемеровская государственная медицинская академия, 2004. - 50 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 5-8151-0010-2, экземпляров неограничено

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Михалев Артур Алексеевич

Лищенко Светлана Александровна

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА ПРАКТИКУМ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ**

Печатается в авторской редакции

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. п. л. – .

Тираж 40 экз. Заказ №

Отпечатано в ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
357100, Ставропольский край, г. Ставрополь.